



ALTERAÇÕES NA COR E NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO PEAD VERDE APÓS MÚLTIPLOS PROCESSAMENTOS

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-Riograndense, 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: Os polímeros verdes vêm ganhando mercado pelo fato de serem obtidos com matéria-prima de fontes renováveis, sendo, por isto considerados polímeros sustentáveis. Por não serem biodegradáveis, a sua reciclagem deve ser considerada. Contudo, ciclos sucessivos de reprocessamento podem ocasionar a degradação do polímero. Neste estudo, a degradação mecânica e termo-oxidativa do PEAD verde foi analisada através da alteração da cor e da resistência à tração, antes e após submeter o polímero a múltiplos ciclos de extrusão em duas diferentes condições de processamento. O amarelecimento e escurecimento do polímero foi crescente como o aumento do número de ciclos de processamento, e este efeito foi mais intenso para a condição de processamento mais severa. As propriedades resistência mecânica à tração tiveram pequeno aumento com reprocessamento.

Palavras-chave: PEAD verde, extrusão, degradação, cor, propriedades mecânicas.

CHANGES IN THE COLOR AND ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF GREEN HDPE AFTER MULTIPLE PROCESSING

Abstract: Green polymers have been gaining market due to the fact that they are obtained from raw materials from renewable sources, and they are therefore considered sustainable polymers. Because they are not biodegradable, their recycling should be considered. However, successive cycles of reprocessing may cause degradation of the polymer. In this study, the mechanical and thermo-oxidative degradation of green HDPE was analyzed by color changing and tensile strength before and after to be submitted to multiple extrusion cycles under two different processing conditions. The yellowing and darkening of the polymer was increased with increasing of the number of processing cycles, and this effect was more intense under more severe processing condition. The tensile strength properties were slight increased by reprocessing.

Keywords: Green HDPE, extrusion, degradation, color, mechanical properties.

Introdução

Os “polímeros verdes” – termo atribuído a polímeros sintetizados a partir de matérias-primas de fontes renováveis – são enquadrados na categoria dos polímeros sustentáveis, já que reduzem a dependência de matérias-primas de origem fóssil para sua fabricação, além de absorver CO₂ da atmosfera [BRITO, 2011]. Estes polímeros mantêm as mesmas características que aqueles obtidos da nafta petroquímica e não são biodegradáveis, de modo que sua reciclagem e/ou reuso devem ser estimulados a fim de reduzir sua disposição final em aterros sanitários.

Entre os polímeros verdes produzidos e comercializados atualmente destaca-se o polietileno verde (PE verde), também chamado de bio-polietileno ou de “plástico verde”, cujo monômero - eteno – é obtido a partir do etanol proveniente da cana-de-açúcar e tem sido produzido de forma

pioneira pela Braskem desde 2010. O eteno obtido desta forma possui pureza adequada para obtenção de qualquer tipo de polietileno: polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM), polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) [1].

A reciclagem de materiais poliméricos pode ser dividida em três categorias: a reciclagem mecânica, química e energética. O processamento mais tradicional de reciclagem é a mecânica, que converte o resíduo plástico novamente em grânulos, podendo ser processado de forma análoga aos polímeros virgens [2]. 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 das características do polímero e da severidade das condições dos sucessivos processamentos [3].

O reprocessamento requer grande controle operacional, uma vez que pode gerar degradação térmica, termo-oxidativa ou mecânica, que afeta a estrutura dos polímeros e as propriedades dos materiais com os quais são combinados, ocasionando a redução na vida útil do produto acabado [4]. A degradação de olefinas é observada no reprocessamento do material durante a conformação mecânica (processos de injeção, extrusão, sopro ou termoformagem, por exemplo). No caso do polietileno, um mecanismo de degradação termo-oxidativa, comentado resumidamente por Andersson e Wesslén [5], envolve a formação de radicais livres (R^*) através da ruptura de ligações covalentes, seguida pela reação com oxigênio para formar hidroperóxidos (ROOH) em uma reação em cadeia:



A decomposição de hidroperóxidos gera produtos oxigenados, os quais podem ser alcoóis, aldeídos, cetonas, ácidos e ésteres.

As propriedades do polímero mecanicamente reciclado não se mantêm inalteradas devido à degradação pelo calor, tensão mecânica e oxidação, ocorridas durante o processamento. A degradação afeta a estrutura molecular e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas e físicas do material, o que pode ter efeito direto na sua processabilidade e deverá ser considerada nos processos tecnológicos subsequentes aos quais o polímero será submetido [6].

Várias são as técnicas usadas no estudo da degradação de polímeros, incluindo análises térmicas, reológicas, espectroscópicas, mecânicas e microscópicas. No presente estudo foram considerados os efeitos da degradação do PEAD verde, quando submetido a extrusões múltiplas em duas diferentes condições de processamento, analisados através da variação de cor e no seu comportamento à tração.

Experimental

Material

O polietileno verde (grade SGM9450F- *green high density polyethylene*), doado pela empresa Braskem, possuía índice de fluidez de 0,37 g/10 min (190°C/5,0 kg, ASTM D1238) e densidade de 0,950 g/cm³ (ASTM D792). Este grade apresenta o conteúdo mínimo de fonte renovável de 96% conforme ASTM D6866.

Processamento

O polímero foi submetido a processamentos múltiplos em duas condições diferentes de extrusão:

Condição 1 - processamento em extrusora monorrosca (M) da marca Seibt ES35, com L/D= 35, a 180°C e 36 rpm, realizado na Oficina de Marquetaria do Departamento de Design da UFRGS.

Condição 2 - processamento em extrusora duplarrosca (D) co-rotante da MH Equipamentos Ltda., modelo MH-COR-LAB, com L/D 45, a 220°C e 200 rpm, realizada no Laboratório de Processamento de Polímeros da UCS.

As análises foram efetuadas para o polímero virgem, após 1 e 5 passagens em cada extrusora, sendo as amostras codificadas considerando o polímero, o número de ciclos de extrusão e o tipo de extrusora da seguinte forma PV-1-M significa polietileno verde com 1 passagem em extrusora monorrosca, por exemplo.

Caracterização

Para obtenção dos corpos de prova para as medidas de cor e os ensaios de tração, os polímeros virgem e após o processamento foram previamente secos em estufa a 80°C por 2 e obtidos por moldagem por injeção em injetora da marca Himaco Hidráulicos e Máquinas Ltda., modelo LHS 150-80, a 170±10°C e 60 rpm, do Laboratório de Processamento de Polímeros da UCS.

A análise de cor foi realizada no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais da UFRGS, empregando um espectrofotômetro de cores de esfera da Byk Gardner modelo spectro-guide gloss, tomando por base o sistema cielab de cores, utilizando como branco o polímero virgem. Cada medida foi conduzida em triplicata. Para determinar a diferença total de cor entre as três coordenadas é utilizada a seguinte equação:

$$\Delta E = [\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2]^{1/2} \quad (1)$$

Os ensaios de tração foram realizados em conformidade com a ASTM D 638:14, a uma velocidade de 10 mm/min, empregando uma máquina universal de ensaio EMIC DL 2000, do Laboratório da Caracterização de Polímeros da UCS. Cada ensaio mecânico foi realizado com sete repetições para cada amostra.

Resultados e Discussão

A Fig.1 mostra o aspecto visual das amostras de PEAD verde virgem e após processado nas condições 1 e 2. Percebe-se que o processamento promoveu o amarelecimento e o escurecimento das amostras em função do número de passagens na extrusora. Condições mais severas de processamento, como a encontrada na Condição 2, intensificaram este efeito, indicando uma maior degradação do polímero.

A luz ao atravessar um material pode sofrer refração, reflexão e absorção. A soma da intensidade dos feixes refratados e refletidos sempre será menor do que a intensidade do feixe incidente porque uma parte da energia é sempre absorvida. A quantidade de energia luminosa que é absorvida por um corpo determinará sua "claridade". O escurecimento de polímeros após processamentos sucessivos pode estar relacionado com o aparecimento de alguma espécie que proporcione o aumento da absorção da luz [7]. Os valores ΔL obtidos nas medidas colorimétricas são valores matemáticos que refletem a posição da amostra, em relação a uma amostra branca (polímero virgem), em uma escala que varia de claro (valores positivos) para escuro (valores negativos). Pela Fig. 1 e pelos valores da Tab. 1 constatou-se que as amostras com valor ΔL mais negativos se tomaram mais escuras, o que foi obtido com o aumento do número de extrusões e, de uma forma mais intensa para a condição de processamento 2 (mais severa).

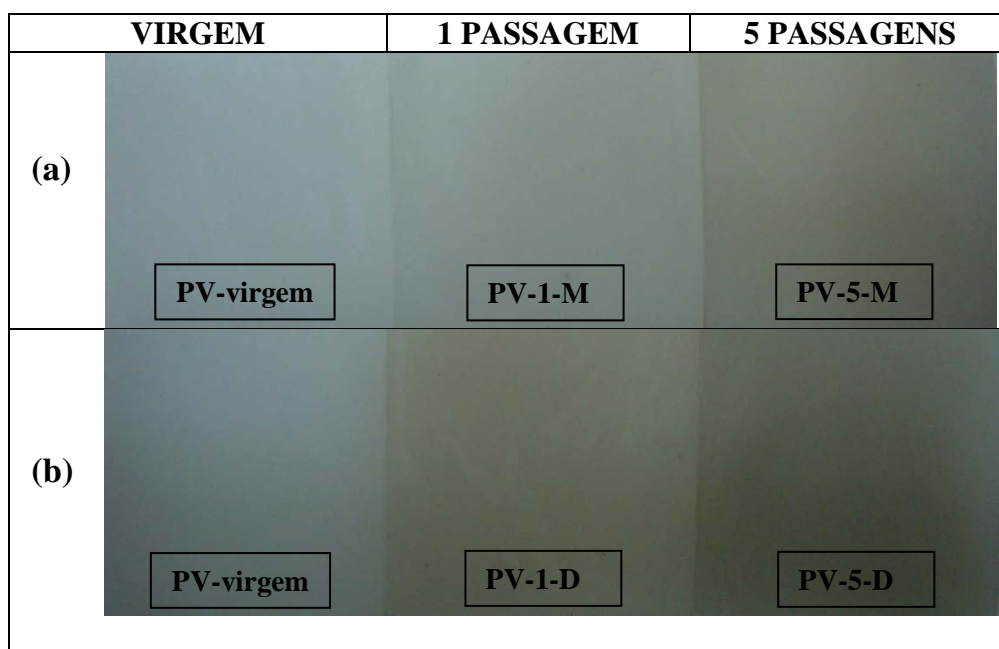


Figura 1 – Aspecto visual do PEAD verde antes e após o processamento (a) na Condição 1 e (b) na Condição 2.

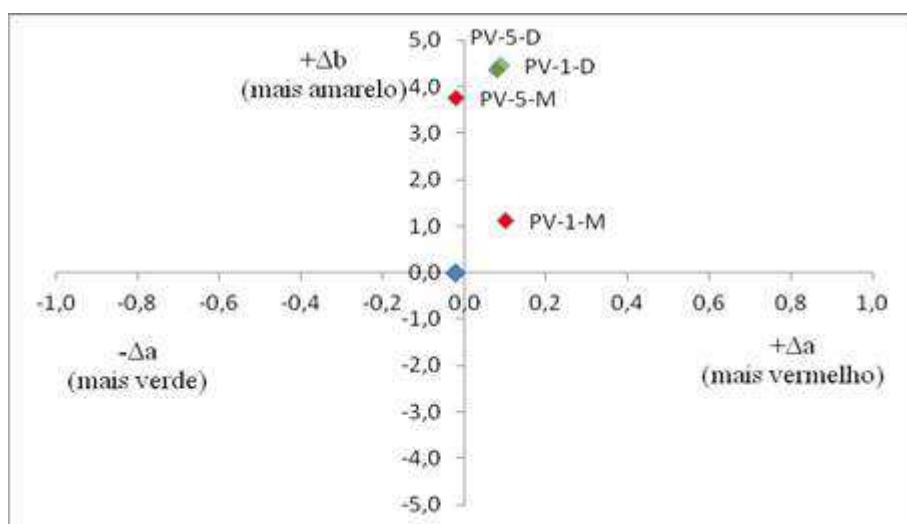


Figura 2 – Diagrama CIELAB de cores do PEAD virgem e processado.

Tabela 1 - Dados obtidos da análise de cor

Amostra	ΔL	Δa	Δb	ΔE
PV virgem	0,10	-0,02	-0,01	0,10
PV-1-M	-0,39	0,10	1,12	1,19
PV-5-M	-4,27	-0,02	3,76	5,68
PV-1-D	-5,68	0,09	4,45	7,21
PV-5-D	-9,57	0,08	4,37	10,52

ΔL = diferença em mais claro e escuro (+ = mais claro, - = mais escuro)
 Δa = diferença em vermelho e verde (+ = mais vermelho, - = mais verde)
 Δb = diferença em amarelo e azul (+ = mais amarelo, - = mais azul)
 ΔE = diferença total de cor

Na Tab. 2 encontram-se os valores dos diferentes parâmetros encontrados no ensaio de resistência à tração do PEAD verde virgem e do PEAD processado por extrusão. Considerando os valores e desvios obtidos experimentalmente, pode-se observar que o comportamento mecânico das amostras de PEAD reprocessado foi similar ao obtido para o PEAD virgem. Uma resistência mecânica ligeiramente superior foi observada para o PEAD processado na Condição 2 (mais severa), com base na tensão máxima (limite de resistência à tração). Nesta condição o polímero também apresentou um aumento sutil no módulo de elasticidade, o que caracteriza uma maior rigidez do polímero. Este comportamento pode ser explicado pelo aumento da cristalinidade, cujos dados estão publicados em outro trabalho, e corroboram com o trabalho de Oblak et al. [6], que também constataram um aumento de cristalinidade associado a um pequeno incremento no módulo de elasticidade nos primeiros ciclos de processamento. Estes resultados são um indicativo de que o mecanismo de cisão de cadeia prevalece sobre o de reticulação nos primeiros ciclos de reprocessamento de PEAD verde.

Tabela 2 - Dados obtidos do ensaio de tração

Amostra	Módulo de Elasticidade (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	Tensão na Ruptura (MPa)	Deformação na Ruptura (%)
PV-VIRGEM	475,40 ± 9,04	22,70 ± 0,49	8,79 ± 1,43	68,16 ± 5,11
PV-1-M	483,40 ± 11,64	22,85 ± 0,64	9,58 ± 0,74	68,86 ± 8,60
PV-5-M	464,60 ± 12,23	23,79 ± 0,28	7,08 ± 1,58	66,87 ± 4,07
PV-1-D	486,80 ± 12,55	25,96 ± 0,45	9,23 ± 2,53	56,39 ± 6,01
PV-5-D	506,30 ± 15,21	24,50 ± 0,47	10,13 ± 0,62	78,14 ± 8,78

Conclusões

Extrusões sucessivas do PEAD verde ocasionam alterações estruturais no polímero. O amarelecimento e o escurecimento foram alterados significativamente em função do número de ciclos de extrusão, sendo mais intensas quando o polímero é processado em condições mais severas (maior temperatura e maior cisalhamento). Um pequeno aumento na resistência mecânica também foi observado em condições mais severas de processamento.

Evidentemente, os resultados obtidos neste estudo deverão ser comparados com as variações nas propriedades térmicas e reológicas ocasionadas pelos reprocessamentos múltiplos do PEAD verde nas condições estudadas, a fim de se estabelecer uma correlação entre as mesmas e elucidar o mecanismo de degradação predominante.

Agradecimentos

Os autores são gratos à empresa BRASKEM S.A. pelo apoio dado a esta pesquisa.

Referências Bibliográficas

1. G.F. Brito; P. Agrawal; E.M. Araújo; T.J.A. Mélo. *REMAP*, 2011, 6, 127.
2. J.C. Caraschi; A.L. Leão. *Acta Scientiarum*, 2001, 24, 1599.
3. A.A. Mendes; A.M. Cunha; C.A. Bernardo. *Polym. Deg. Stab.* 2011, 96, 1125.
4. A.F.R. Gonzáles; T. Osswald. *Rev. Ing.* 21, 19.
5. T. Andersson; B. Wesslén *in* Proceeding of the 2003 TAPPI European PLACE Conference, 2003, Sweden, 333.
6. P. Oblak, J. Gonzales-Gutierrez; B. Zupancic, A. Aulova. *Polym. Deg. Stab.* 2015, 114,133.
7. D.T. Nardi. Dissertação de mestrado, IPEN/USP, 2004.