

CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD) – EFEITO DA RADIAÇÃO UV

Helson M. da Costa^{1,2}, Valéria D. Ramos², Pedro P. S. Debossam¹, Mônica C. de Andrade¹.

¹Instituto Politécnico - IPRJ, Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ, Campus Nova Friburgo, Rio de Janeiro –RJ; *hmcosta@iprj.uerj.br

²Universidade Estácio de Sá - UNESA, Campus Nova Friburgo, Rio de Janeiro – RJ.

ABSTRACT:

In the last decades, the presence of polymers in the municipal solid waste has increased significantly. Recycling of plastics, in this context, appears as an important way to reduce the amount of this material in dumps and landfills. However, articles produced from recycled materials generally have inferior properties and knowledge of the structure-property relationship becomes essential for any application of material. So, in this investigation, HDPE recycled, mixture of post-consumption packs from urban wastes, has been characterized by differential scanning calorimetry (DSC). UV effect upon HDPE crystallization was also observed and a commercial HDPE was used for comparison purposes. HDPE recycled exhibited important differences in the thermal properties, especially after UV degradation.

Keywords: High density polyethylene, Thermal analysis, Degradation, UV

RESUMO:

Nas últimas décadas, a presença dos polímeros nos resíduos sólidos urbanos tem aumentado significativamente. A reciclagem de plásticos, neste âmbito, se configura como uma importante forma de reduzir a quantidade deste material nos lixões e aterros. Entretanto, os artefatos produzidos com material reciclado, em geral, possuem propriedades inferiores e o conhecimento da relação estrutura-propriedade torna-se fundamental em qualquer aplicação do material. Sendo assim, nesta investigação, o PEAD reciclado, mistura de embalagens pós-consumo encontradas no lixo urbano, foi caracterizado através da calorimetria exploratória diferencial (DSC). O efeito da radiação UV foi também observado e um PEAD comercial foi usado para propósitos de comparação. O PEAD reciclado apresentou diferenças importantes nas propriedades térmicas, sobretudo após a degradação por UV.

Palavras-chave: Polietileno de alta densidade, Análise térmica, Degradação, UV

INTRODUÇÃO

Os polímeros têm apresentado participação expressiva na composição dos resíduos urbanos nas últimas décadas. Uma das razões são os hábitos alimentares da população dos países mais desenvolvidos. Entre os termoplásticos presentes, destaca-se o polietileno de alta densidade (PEAD), o qual é muito comum no lixo doméstico. O aumento do uso, juntamente com o aumento da produção desse material, gerou uma quantidade significativamente grande presente em lixões e/ou aterros sanitários [1].

A reciclagem, aplicada ao lixo ou a um

resíduo, é definida como um processo onde um material já utilizado para seu propósito e descartado, é separado, reprocessado, reintroduzido ao processo produtivo e transformado em um novo produto, que pode ser semelhante ou com características diferentes ao inicial. Todavia, é bem conhecido que artefatos produzidos com polímeros reciclados apresentam, em geral, propriedades mecânicas menores do que àquelas alcançadas com resinas virgens. Além disso, a magnitude dessas diferenças depende principalmente do número de ciclos de reciclagem e das condições que foram usadas durante o reprocessamento. Portanto, entre os principais

aspectos que devem ser considerados quando se utiliza um polímero reciclado é que as características desejadas de desempenho do artefato sejam conhecidas, a fim de se definir a aplicação final [1].

Assim sendo, o objetivo desta investigação foi caracterizar, através da calorimetria exploratória diferencial (DSC), um material denominado PEAD reciclado obtido a partir da mistura de resíduos plásticos de PEAD presentes no lixo urbano. Para fins de comparação, uma resina comercial foi utilizada. As amostras também foram expostas à radiação ultravioleta (UV) a fim de se avaliar seu efeito sobre a cristalinidade dos materiais.

EXPERIMENTAL

Os resíduos de PEAD foram escolhidos em função do quantitativo percentual em massa verificado na Central de Coleta Seletiva da Empresa Brasileira de Meio Ambiente (EBMA). A EBMA é situada na cidade de Nova Friburgo, região serrana do estado do Rio de Janeiro. Em função do valor de mercado, apenas embalagens não coloridas de PEAD foram selecionadas baseando-se na codificação numérica. Nesse código, os símbolos são constituídos por um elemento comum, formado por três setas inseridas em um triângulo e apontadas em sentido horário, e um código numérico – valor 2 para o PEAD.

As embalagens de PEAD foram transportadas para o laboratório e lavadas em água corrente com detergente líquido. Tampas, rótulos e resíduos de cola foram retirados. Posteriormente, as embalagens foram secas ao ar e granuladas. Os grânulos foram imersos em uma solução 1% de hidróxido de sódio e mantidos por 30 minutos [2]. Após enxague com água corrente até pH neutro, os grânulos foram separados e colocados em estufa (70 °C por 1 h) para acelerar a secagem. Finalmente, através do procedimento de partição, os grânulos foram dispostos para as análises. Na

Tabela 1 são apresentadas as embalagens de PEAD selecionadas nesta investigação, assim como a resina comercial escolhida fins de comparação.

Tabela 1: Embalagens de polietileno de alta densidade

Embalagem	Cor/Agente ¹	Visual ²	Uso
Produto de limpeza	Pigment White 6 /TiO ₂ , rutilo	Branco	Alcool comum
Produto de limpeza	---	Incolor ³	Amaciante
Produto automotivo	CaCO ₃	Marfim	Lubrificante
<i>Resina Comercial – fabricante: Braskem</i>			
Resina HD7600U - polietileno de alta densidade, desenvolvido para ser utilizado em misturas com PEBDL e PEBD para a fabricação de filmes, em especial filmes <u>termoencolhíveis</u> . Possui controle de géis e <u>aditivação otimizada</u> para esta aplicação.			
Densidade: 0,954 g/cm ³ (ASTM D792)			

¹Color index e tipo de agente usado, conforme consulta;

²De acordo com percepção visual; ³PEAD sem pigmentação.

O PEAD reciclado e a resina comercial foram analisados através da técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) utilizando-se o equipamento Perkin Elmer, modelo STA-6000, Simultaneous Thermal Analyzer. Entre 20 mg a 25 mg de cada amostra foram usados. Cápsulas de porcelana foram utilizadas e, em atmosfera de ar sintético, o procedimento de análise ocorreu mediante quatro ciclos simultâneos: (i) aquecimento da amostra da temperatura ambiente até 210 °C com uma taxa de 40 °C/min; (ii) isoterma em 210 °C por 3 minutos; (iii) resfriamento de 210 °C até temperatura ambiente com taxas de 5, 10 e 15 °C/min; (iv) aquecimento da temperatura ambiente até 210 °C com taxas de 5, 10 e 15 °C/min. Antes de cada análise, para fins de calibração do equipamento, um padrão de índio (In) foi utilizado.

Os parâmetros de interesse como a temperatura de cristalização (T_c – correspondente ao pico da exoterma); a temperatura de fusão (T_m – correspondente ao segundo aquecimento e ao pico da endoterma); a entalpia de cristalização (ΔH_c – medida da

área sob a exoterma); a entalpia de fusão (ΔH_m – medida da área sob a endoterma); o grau de cristalinidade ($\% \chi_c$ – calculado em relação ao PEAD 100% cristalino); e, o tempo de meia-vida de cristalização ($t_{1/2}$ - o tempo necessário para que a amostra atinja 50% de grau de cristalinidade relativa) foram obtidos a partir dos termogramas com auxílio do programa Pyris Thermal Analysis®™, versão 10.1. A fim de se avaliar o efeito da exposição à radiação de baixa energia (UV), as amostras reciclada e comercial foram irradiadas por um período de 1.000 h usando-se uma lâmpada UVA-340.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2 são apresentados, resumidamente, os valores encontrados, a partir dos termogramas, para os diferentes parâmetros das amostras de PEAD. De um modo geral, todas as amostras apresentam as mesmas tendências com o aumento das taxas de resfriamento/aquecimento: (i) há uma contínua redução nos valores encontrados para: a temperatura de cristalização (T_c), a qual é estimada pelo pico da curva exotérmica e corresponde ao máximo valor da taxa de cristalização em cada taxa de resfriamento usada; a entalpia de cristalização (ΔH_c); a entalpia de fusão (ΔH_m); o grau de cristalinidade ($\% \chi_c$); e o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$). A magnitude de tal redução depende da amostra em particular considerada; e, (ii) há um deslocamento dos picos das curvas endotérmicas, relativos à temperatura de fusão (T_m), para valores mais elevados.

A cristalização ocorre abaixo da temperatura de fusão (T_m) e acima da temperatura de transição vítrea (T_g). Quando a massa cristaliza acima de uma determinada porcentagem, ela não tem mais capacidade de fluir viscosamente. A vibração molecular está associada à capacidade de ocorrer a cristalização: muita vibração impede a

Tabela 2: Parâmetros obtidos a partir dos termogramas para as diferentes amostras de PEAD em diferentes taxas de aquecimento/resfriamento

Amostra	Parâmetros						Taxa de aquecimento/resfriamento (°C/min)
	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_c (J/g)	ΔH_m (J/g)	$\% \chi_c^1$	$t_{1/2}$ (min)	
Comercial	116,5	130,4	184,0	170,1	58,1	17,1	5
	114,5	130,6	183,1	167,4	57,1	9,6	10
	113,7	131,9	181,3	157,1	53,6	6,8	15
Reciclado	113,4	132,1	178,6	140,9	48,1	17,0	5
	109,1	141,1	175,5	134,2	45,8	9,8	10
	105,9	148,7	156,0	105,8	36,1	7,3	15
Comercial irradiado	117,4	128,2	175,9	153,5	52,4	21,2	5
	112,7	132,4	160,8	140,1	47,8	11,6	10
	111,9	133,1	155,4	135,1	46,1	8,3	15
Reciclado irradiado	119,3	131,3	142,3	155,3	53,0	20,5	5
	116,0	130,3	136,3	151,1	51,6	11,1	10
	113,4	129,0	135,7	144,5	49,3	8,1	15

¹Calculado de acordo com: $\% \chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100$, onde ΔH_m^0 para PEAD 100% cristalino = 29.

estabilização e o crescimento dos núcleos de cristais. Mas, com pouca vibração molecular, as moléculas não têm capacidade de deslocamento para gerar as regiões ordenadas. Portanto, existem dois importantes fatores a serem controlados durante este processo: taxa de nucleação (envolve o surgimento e a estabilização do mesmo) e a taxa de crescimento do cristal a partir do núcleo estabilizado [3-6].

A cristalização é controlada pela nucleação, ou seja, em baixas velocidades de resfriamento há tempo suficiente para os núcleos serem ativados em temperaturas mais altas. Consequentemente, a cristalização é nucleada em temperaturas maiores quando as amostras de polímero são resfriadas em velocidades mais baixas. Ao contrário, em velocidades de resfriamento mais altas a ativação dos núcleos ocorre em temperaturas mais baixas [3-6].

Isso explica as tendências observadas, ou seja, a redução dos valores de T_c , ΔH_c , ΔH_m , $\% \chi_c$ e $t_{1/2}$.

Além disso, através dos dados da Tabela 2, percebe-se que a radiação UV afeta a cristalinidade das amostras de PEAD de forma diferente. A degradação por exposição às radiações de baixa energia ou fotodegradação está associada à oxidação da cadeia molecular, sendo chamada, também, de foto-oxidação.

Ocorre pela exposição dos polímeros às radiações de baixa energia (não ionizantes), como a luz visível, infravermelho, micro-ondas, frequência de rádio, radar, ondas curtas e de ultra frequência (celular). A degradação mais comum desse tipo de radiação é a resultante da exposição à radiação ultravioleta do espectro solar que pode ser absorvida por vários materiais poliméricos. A ocorrência de reações fotoquímicas, neste tipo de degradação, tem como pré-requisito a absorção de radiação pelos grupos cromóforos presentes nos polímeros e, de uma maneira geral, a presença de aditivos ou impurezas é imprescindível para iniciação das reações fotoquímicas [3-6].

Os valores experimentais encontrados para ΔH_c refletem o maior ou menor conteúdo energético dispendido pelas cadeias poliméricas para a condução do processo de cristalização. No PEAD reciclado, a heterogeneidade dos resíduos misturados (presença de pigmentos e/ou cargas, número de ciclos de reciclagem, massa molecular, entre outros), associada à degradação induzida por UV, parece tornar a cristalização mais fácil do ponto de vista energético, inclusive com um aumento no parâmetro $\% \chi_c$. Na nucleação heterogênea, a presença de impurezas, cargas ou pigmentos serve como núcleos de cristalização, o que reduz a energia livre crítica para a consolidação do núcleo acelerando o processo global de cristalização [3-6]. Por outro lado, a amostra comercial (resina HD7600U), usada como foi recebida do fabricante, revela que a degradação por UV apenas diminui ΔH_c e não se reflete em um aumento de $\% \chi_c$.

Na análise de DSC, a energia de ativação do processo de cristalização pode ser determinada pela equação de Kissenger [3-6] considerando a variação da temperatura do pico de cristalização, T_c , com a taxa de resfriamento, Φ . No entanto, Vyazovkin e Sbirrazzuoli [6] sugerem que a equação de

Kissenger [3-6] considerando a variação da temperatura do pico de cristalização, T_c , com a taxa de resfriamento, Φ . No entanto, Vyazovkin e Sbirrazzuoli [6] sugerem que a equação de Kissenger não é aplicável em processos de cristalização em condições não isotérmicas. Assim, nesta investigação foi utilizado o método diferencial de isoconversão proposto por Friedman [11] e representado pela Eq. 1:

$$\ln \left[\frac{d\chi_t(T)}{dt} \right] = \ln |A f[\chi_t(T)]| - \frac{E_a}{RT} \quad (1)$$

onde $\chi_t(T)$ é a cristalinidade relativa; t é o tempo; A é um fator pré-exponencial; $e, f[\chi_t(T)]$ é o modelo de cristalização. Para um determinado valor de cristalinidade relativa, $\chi_t(T)$, a inclinação da reta gerada pela plotagem de $\ln[d\chi_t(T)/dt]$ contra $1/T$ determina E_a/R .

Na Figura 1 são apresentados os valores calculados para a energia de ativação, E_a , necessária para a cristalização não isotérmica das diferentes amostras de PEAD dentro do intervalo de 5% a 95% de cristalinidade relativa (χ_t). Os dados de E_a são coerentes com a análise preliminar dos termogramas (Tabela 2), ou seja, a radiação UV degradou as amostras e, desta forma, pode ter diminuído substancialmente a energia necessária para o processo, sobretudo no caso do PEAD reciclado. Com auxílio dos programas SigmaPlot®TM12.3 e Minitab®TM16, o teste H de Kruskal-Wallis foi conduzido para verificar as diferenças entre as amostras de PEAD quanto ao parâmetro E_a . As diferenças encontradas entre os valores médios de E_a das amostras de PEAD foram grandes o suficiente para excluir a probabilidade de serem atribuídas a uma variabilidade aleatória, ou seja, há diferença estatística significativa em um nível de confiança de 99% ($H = 45,433$ com 3 graus de liberdade, $p \leq 0,001$). Assim sendo, o teste post hoc SNK (Student-Newman-Keuls) foi

aplicado e os resultados apontam que apenas as amostras de PEAD comercial irradiada por UV e a amostra de PEAD reciclado são similares.

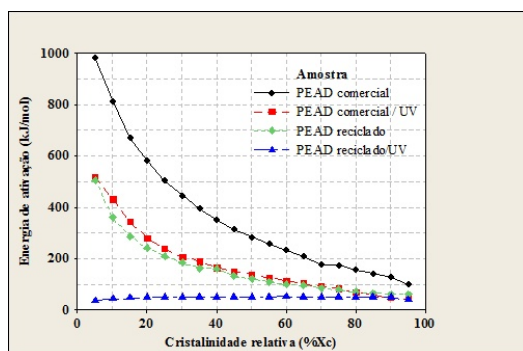


Figura 1: Variação da energia de ativação em função da cristalinidade relativa para as amostras de PEAD

CONCLUSÕES

A heterogeneidade da natureza das embalagens de PEAD – grade específico de resina, presença de aditivos e/ou cargas, entre outras – inviabiliza atribuir causas específicas às variações nos parâmetros encontradas. No entanto, pode-se inferir que o tipo colorante e/ou carga presente nas embalagens é o principal, ainda que não o único, agente responsável pelos efeitos observados. Como a microestrutura é um dos fatores que afeta o desempenho mecânico e o processamento dos artefatos, os dados experimentais encontrados ressaltam a atenção que deve ser dada durante o reaproveitamento de resíduos PEAD, particularmente, quando há exposição aos raios solares.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos órgãos de fomento, CNPq, CAPES e FAPERJ, e também ao IMA/UFRJ pelo suporte experimental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Grippi, A. (2001). Lixo, Reciclagem e sua História. Editora Interciência, Rio de Janeiro.

2. Teixeira, B. A. N., Zanin, M., Remédio, M. V. P. (1999). Caracterização do Efluente de Lavagem de Filmes Plásticos Pós-Consumo e Determinação das Propriedades Reológicas do Material Reciclado. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 9(4), 177-183. doi:10.1590/S0104-14281999000400029.

3. Carvalho, B. M., Bretas, R. E. S. (2006). Determinação da Constante Cinética de Cristalização Não-Isotérmica de Polipropilenos Modificados com Ácido Acrílico e Anidrido Maleico. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 16(4), 305-311. doi: 10.1590/S0104-14282006000400010

4. Zanin, M., Mancini, S. D. (2004). Resíduos Plásticos e Reciclagem. Editora UFScar, São Carlos, São Paulo.

5. Moad, C. L., Winzor, D. J. (1998). Quantitative characterization of radiation degradation in polymers by evaluation of scission and cross-linking yields. *Progress in Polymer Science*, 23(5), 759-813. doi:10.1016/S0079-6700(97)00041-5

6. Vyazovkin, S., Sbirrazzuoli, N. (2003). Estimating the activation energy for non-isothermal crystallization of polymer melts. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 72(2), 681-686. doi: 10.1023/A:1024506522878.