

ESTUDO DA VIABILIDADE DO REPROCESSAMENTO DO POLIPROPILENO EMPREGANDO MATERIAIS RECICLADOS

GONÇALVES, Natália C. M.^{1M}; CALADO, Claudinei R.²; ARAUJO, Rafael S.³,

^{1M} POSMAT - Mestrado em Engenharia de Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG), Depto. de Materiais, Belo Horizonte, MG. nataliacaiana@yahoo.com.br.

² Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG), Departamento de Materiais, Belo Horizonte, MG. crcalado@yahoo.com.br.

³ Centro de Tecnologia da Indústria Química e Têxtil (SENAI-CETIQT), Rio de Janeiro, RJ. fmarques@ima.ufri.br.

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo avaliar a influência da aditivação na reprocessabilidade do polipropileno, analisando suas propriedades térmicas e morfológicas. Utilizando uma miniextrusora de bancada realizou-se a mistura do Polipropileno com os aditivos sorbitol e ABS reciclado. O primeiro é um agente nucleante, função comprovada no meio industrial, muito usado comercialmente no processamento do Polipropileno, o segundo composto foi adicionado desejando se verificar alguma ação nucleante e consequente melhora nas propriedades do polímero reprocessado frente ao padrão. Com o intuito de simular possíveis reprocessamentos aplicou-se um longo tempo de residência. As curvas termogravimétricas obtidas por TGA indicaram que a adição do material reciclado proporcionou uma maior estabilidade térmica, os resultados obtidos por calorimetria diferencial de varredura (DSC) mostraram um aumento no grau de cristalinidade após a adição do ABS reciclado, já os espectrogramas obtidos por FTIR comprovaram a manutenção da estrutura química do material.

PALAVRAS-CHAVE: Polipropileno, ABS, TGA, FTIR.

1. INTRODUÇÃO

Dentre os diversos materiais utilizados pela indústria automobilística é crescente o estudo de materiais mais tecnológicos, leves, de baixo custo e que possam ser reaproveitados e/ou reciclados. Grande parte dos veículos automotores são constituídos por metais, porém, cada vez mais os polímeros vêm sendo utilizados em substituição aos materiais convencionais, devido as suas propriedades, que não no geral materiais leves, de baixo custo e de fácil processamento, sendo sua limitação associada à temperatura de uso, quando comparados as cerâmicas e aos metais. O aumento da sua aplicabilidade e a melhoria continua de suas propriedades está também associada à utilização de aditivos, que são substâncias que conferem propriedades específicas aos materiais.¹

O efeito da incorporação dos aditivos deve ser avaliado de acordo com suas características, plastificantes, estabilizantes, antiestáticos, lubrificantes, pigmentos, espumantes, retardantes de chama, modificadores de impactos, cargas e agentes nucleantes modificam as propriedades mecânicas, químicas e térmicas dos materiais aditivados. No geral, eles devem ser eficientes a baixas concentrações, estáveis nas condições de processamento, apresentar fácil dispersão, não migrar e principalmente não afetar negativamente as propriedades do polímero e ainda ter baixo custo.²

No geral os artefatos poliméricos são produzidos pelos processos de injeção ou extrusão sendo a moldagem por injeção o processo mais comumente utilizado pela facilidade de execução, ganhos de produtividade e as descobertas em tecnologias de projeto e construção de moldes para termoplásticos.³ É crescente a preocupação com o reprocessamento de materiais poliméricos, devido ao volume de materiais gerados em consequência do aumento de sua utilização. No geral, materiais não conformes gerados ao final do processo, devem ser reprocessados e empregados na produção da mesma peça, reduzindo assim os custos com o desperdício.⁴ Neste trabalho o polipropileno comercial foi aditivado utilizando dois aditivos diferentes, logo após foram submetidos a análises térmicas e morfológica. Os resultados foram interpretados com base na manutenção da estrutura química diante de um possível processo de degradação dos polímeros.

2. METODOLOGIA

O Polipropileno utilizado como matriz polimérica foi um homopolímero fornecido pela Braskem, código: HP-550K, MFI = 3,5 g/10 min. Os aditivos utilizados foram Sorbitol fornecido pela Sulfal S.A. e o

ABS proveniente de carcaças de celular de pós uso (resíduo de descarte). Os materiais foram processados em uma miniextrusora de bancada HAAKE MiniLab II Micro Compounder utilizando uma rotação de 120 RPM, temperatura de 220 graus celsius, tempos de processamento de 5 e 40 minutos e teor de aditivo igual a 0,5% m/m. A técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi empregada na determinação das temperaturas de fusão (T_m), cristalização (T_c) e das entalpias de fusão (ΔH_m). As amostras foram analisadas em atmosfera de nitrogênio seguindo o seguinte ciclo térmico: aquecimento de 0°C a 220°C com taxa de aquecimento de 10°C/min; resfriamento rápido até 0°C; aquecimento até 220°C com taxa de 10°C/min; resfriamento de 220°C a 0°C com taxa de 10°C/min e aquecimento até 220°C com taxa de 10°C/min. Para o cálculo do grau de cristalinidade considerou-se o terceiro aquecimento utilizando a equação 1. O valor 138 J / g foi determinado para o polipropileno 100% cristalino. No caso das amostras aditivadas o valor de w é igual a 0,995 pois colocou-se 0,5% de aditivo (m/m) ficando a massa de PP equivalente a 99,5% da mistura.⁵

$$X_c = \frac{\Delta H_m \cdot 100}{\Delta H_m^o \cdot w} \quad (\text{equação 1})$$

Onde:

X_c : grau de cristalinidade (%);

ΔH_m : calor de fusão da amostra (J/g);

ΔH_m^{100} : calor de fusão do polímero 100% cristalino (J/g).

A estabilidade térmica foi obtida por ensaios de termogravimetria (TGA) em um equipamento modelo TGA Q1000 da TA Instruments utilizando uma faixa de temperatura de 30 a 700 °C, taxa de 10°C/min e atmosfera inerte de nitrogênio. Para o estudo da estrutura química por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) utilizou-se um aparelho Excalibur 3100 do fabricante Varian com varredura de 4000 a 400 cm^{-1} com 32 varreduras e resolução de 2 cm^{-1} utilizando o acessório Attenuated Total Reflectance (ATR). A Tabela 1 apresenta os códigos e características referentes as misturas.

Tabela 1 - Descrição das misturas realizadas.

Amostra	Aditivo	Tempo de processamento (min)
PP2-5	PP puro	5
PP2-40		40
PP2A2-5	Sorbitol	5
PP2A2-40		40
PP2A4-5	ABS reciclado	5
PP2A4-40		40

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta as propriedades térmicas dos materiais obtidas nos ensaios de DSC e TGA, em relação à temperatura de início da degradação (T_{onset}), as amostras de PP puro processado a 5 (PP2-5) e 40 minutos (PP2-40) apresentaram uma diferença de aproximadamente 9°C, indicando alguma perda de estabilidade térmica. Para os materiais aditivados esta diferença foi bem inferior, com destaque para o PP misturado ao ABS que apresentou uma diferença em torno de 4°C. O mesmo comportamento anteriormente mencionado foi observado em relação a temperatura de máxima velocidade de degradação (T_{max}). O aumento da T_c pelo uso de agentes nucleantes era esperado, uma vez que se induz o aparecimento dos núcleos de cristalização, elevando a temperatura de cristalização.^{6,7}

Apesar disso foi observado que a T_c aumentou apenas para a amostra aditivada com sorbitol processada por 40 min, nas demais amostras a tendência foi a diminuição da T_c . Quanto ao grau de cristalinidade foi observado valores maiores com o aumento do tempo de processamento, indicando que pode ter ocorrido o fenômeno conhecido como quimi-cristalização ou cristalização química, que é o aumento do grau de cristalinidade em função da cisão de segmentos moleculares nas regiões amorfas, ou seja a redução na massa molar observada através dos ensaios de TGA ocasionou um aumento na mobilidade e conseqüentemente na cinética de cristalização⁵. No caso da amostra PP2A4-5, processada por 5 minutos e aditivada com ABS foi observado o mesmo comportamento de estabilidade térmica do PP puro (PP2-5), o material reciclado, provavelmente, atuou contrariamente, inibindo a cristalização do PP.

Porém, com o aumento do tempo de residência na extrusora, o efeito de cristalização química prevaleceu, como foi comprovado na amostra aditivada com ABS mas processada por 40 minutos (PP2A4-40) frente ao PP puro (PP2-40).

Tabela 2 – Propriedades térmicas obtidas por ensaios de DSC e TGA das misturas incluindo o PP puro.

Amostra	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	Resíduo (%)	T_c (°C)	ΔH_c (J g ⁻¹)	T_m (°C)	ΔH_m (J g ⁻¹)	Xc (%)
PP2-5	452,92	475,20	0,10	119,97	88,56	163,76	82,98	60,43
PP2-40	441,23	466,75	0,74	120,44	104,40	164,17	91,69	66,77
PP2A2-5	450,77	470,99	0,12	118,65	105,00	165,39	86,17	62,75
PP2A2-40	444,80	468,83	0,40	122,62	117,00	163,20	97,71	71,16
PP2A4-5	450,48	471,64	0,18	117,47	84,23	164,62	71,73	52,23
PP2A4-40	446,20	472,37	0,21	117,36	132,40	162,96	99,24	72,27

T_{onset} - Temperatura de início de degradação; T_{max} - Temperatura de máxima taxa de degradação

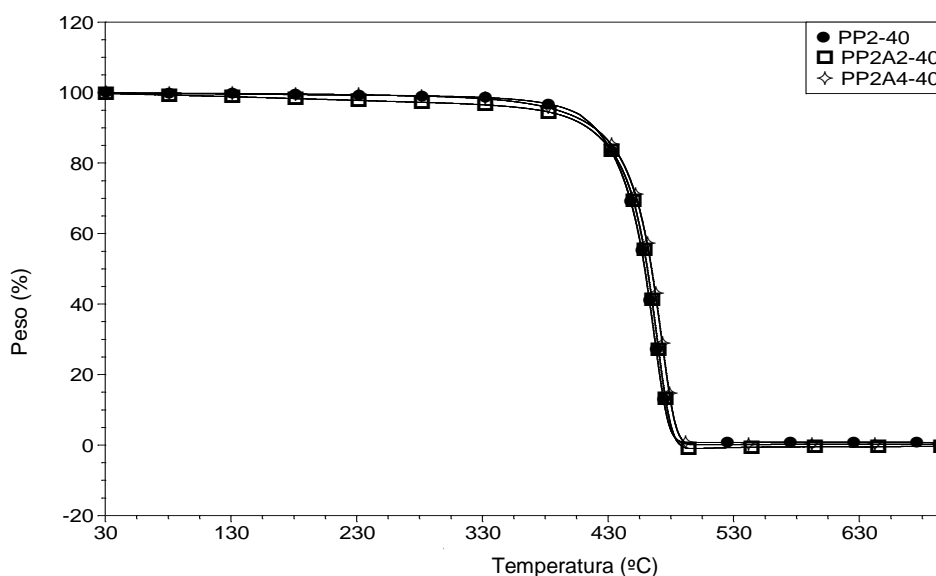
T_c - Temperatura de cristalização (primeiro resfriamento); ΔH_c - Entalpia de cristalização (primeiro resfriamento)

T_m - Temperatura de fusão (primeiro aquecimento); ΔH_m - Entalpia de fusão (primeiro aquecimento)

Xc - Grau de cristalinidade

As curvas termogravimétricas (Figura 1) das misturas e do polímero puro mostram perfis bastante similares, apenas uma etapa de degradação e como mencionado anteriormente a mistura PP/ABS proporcionou a maior T_{onset} dentre os três polipropilenos processados por 40 minutos, neste caso o material reciclado pode ter agido como um estabilizante térmico minimizando o efeito da degradação oxidativa.⁸

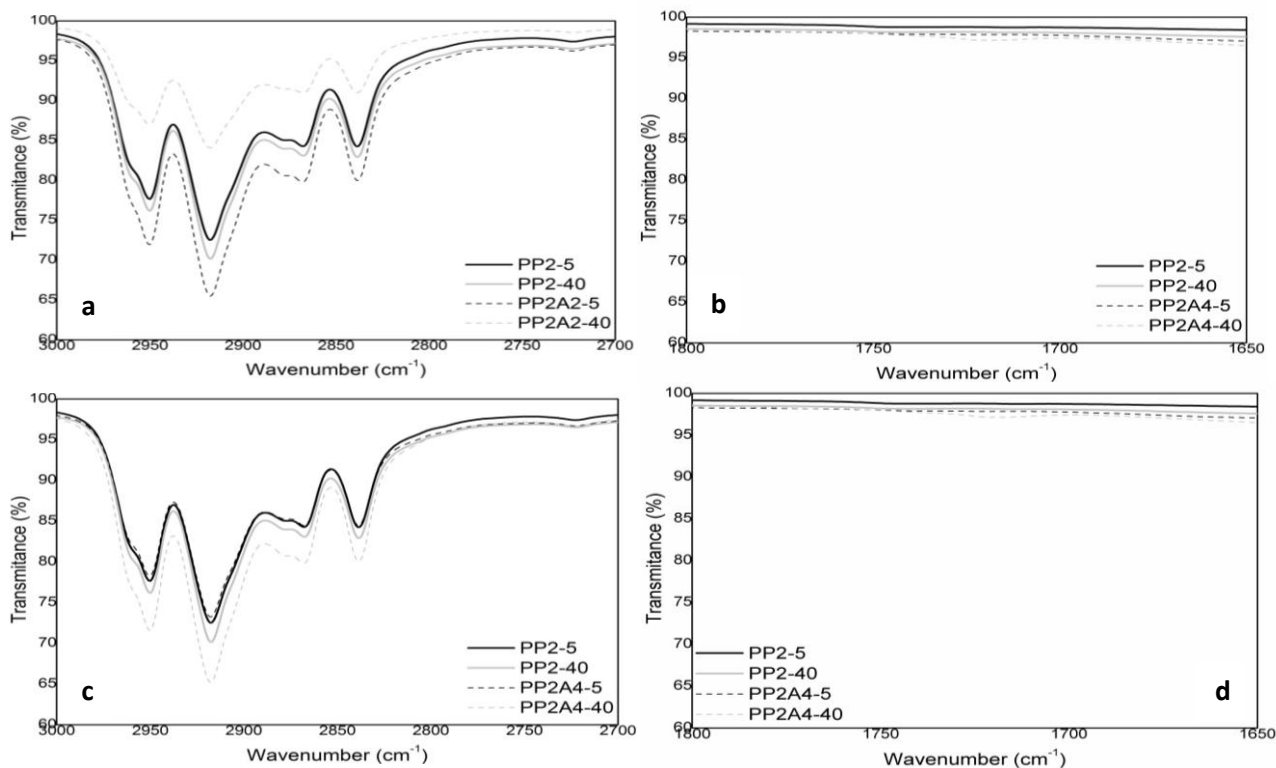
Figura 1 – Perfis de TGA dos polipropilenos puro (PP2-40) e processados (PP2A2-40 e PP2A4-40).



Os espectrogramas normalizados obtidos por FTIR estão descritos na Figura 2. Os picos presentes para todas as amostras a 2957 e 2871cm⁻¹ (Figuras 2a e 2c) correspondem à deformação axial assimétrica e simétrica do hidrogênio do grupo metila. Na região de 1800 cm⁻¹ a 1650 cm⁻¹ referente a carbonila (principal grupo químico que indica a degradação do PP) não foi observado nenhum pico, apenas algumas pequenas inflexões indicando que a degradação do PP pode ter sido muito pequena.^{9,10}

Após o PP ser processado por 40 minutos foram observados perfis muito similares para todas as amostras, não foi notado nenhuma ausência ou presença de novos picos.

Figura 2 - Espectros dos materiais processados obtidos por FTIR: a) e b) Polímero puro de comparação PP2 junto as misturas com sorbitol, nos tempos de 5 e 40 minutos ; c) e d) Polímero puro de comparação PP2 junto as misturas com ABS, nos tempos de 5 e 40 minutos.



4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através dos ensaios de FTIR não foi possível mensurar a degradação termo mecânica em função do longo tempo de processamento a que os polipropilenos foram submetidos, no entanto, a análise térmica permitiu obter sólidas informações a respeito da ação dos aditivos no que tange as temperaturas de degradação, grau de cristalização e suas relações com o tempo de residência, principalmente TGA que foi decisivo para o estudo da estabilidade térmica.

A partir dessas informações conclui-se então que o material reciclado (ABS) seria uma boa alternativa para a aditivação do polipropileno, haja vista sua melhor performance diante do sorbitol, que é um agente nucleante comercial.

Agradecimentos

CAPES

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AZEREDO, A. P. Estudo e avaliação de diferentes nucleantes na morfologia e nas propriedades de propileno. 2010. 127p. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
2. RABELLO, M.. Aditivação de polímeros. São Paulo: Artliber Editora, p. 240, 2011.
3. ALMAADED, M. A. et. al. Influence of additives on recycled polymer blends. 54, 811, 2013.
4. BHATTACHARYA, A. D. BEPARIB, B. Feasibility study of recycled polypropylene through multi response optimization of injection moulding parameters using grey relational analysis, 97, 186, 2014.
5. BODER, G. - "Structural Investigations of Polymers", Ellis Horwood, New York (1991).
6. M. S. RABELLO AND J. R; White Crystallization and melting behaviour of photodegraded polypropylene–1. Chemi-crystallization, Polymer, 38 ,6379,1997.
7. XUEJUN ZHANG, DAN ZHANG, TING LIU; Influence of Nucleating Agent on Properties of Isotactic Polypropylene; Energy Procedia, 17, 1829, 2012.

4º. Encontro Nordeste de Ciência e Tecnologia de Polímeros

27 e 28 de Setembro de 2018, Aracaju SE

Local: Universidade Tiradentes - UNIT

8. SUÉDINA M. L. S. RAMOS. L.AURA H. DE CARVALHO. ERNEST SPIETH E RAUL S. M. RIVADULA
Efeitos da estabilização do Polipropileno nas propriedades térmicas, mecânicas e termo-mecânicas de compósitos de Polipropileno/Atapulgita, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 7, 26, 1993.
9. A. MOLDOVAN, R. BUICAN, S. PAȚACHIA. Characterization of polyolefins wastes by ftir spectroscopy , *Bulletin of the transilvania university of Braşov*, 5, 54, 2012.
10. H. P. BLOM A, J. W. TEH B, T. BREMNER AND A. RUDIN, Isothermal and non-isothermal crystallization of PP: effect of annealing and of the addition of HDPE, *Polymer*, 39 , 4011,1998.