

ÁREA TEMÁTICA: RECICLAGEM

COMPARAÇÃO ENTRE O TIPO E OS CICLOS DE REPROCESSAMENTO DE RESÍDUOS DE SACOLAS DE PEAD SEM E COM PRÓ-DEGRADANTE NAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE SUPERFÍCIE

Gabriel Sehnem Heck¹ (gabriel.heck@ufrgs.br), Ruth Marlene Campomanes Santana¹ (ruth.santana@ufrgs.br), Édson Luiz Francisquetti² (francisquetti@farroupilha.ifrs.edu.br)

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

² Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul - IFRS - Campus Farroupilha.

RESUMO

A reciclagem de materiais é uma alternativa que torna-se mais interessante a medida que vai se tornando mais onerosa a obtenção de matérias primas de fontes não renováveis, como o petróleo para produção de polímeros. Existem diversos processos para a reciclagem polímeros, sendo que o processo de extrusão e a injeção são os mais utilizados no Brasil para a conformação de produtos. Infelizmente a coleta e destinação adequada de polímeros ainda não é uma realidade consolidada. Aditivos pró-degradantes estão sendo desenvolvidos e incorporados em sacolas plásticas para tornar os polímeros em oxí e biodegradáveis em condições ambientais, na tentativa de minimizar o impacto da destinação inadequada. O presente estudo comparou os efeitos nos ciclos de reprocessamento por extrusão e por injeção de resíduos oriundos de sacolas plásticas de Polietileno de Alta Densidade (PEAD), considerando a presença de aditivos pró-degradantes, nas características físico-químicas de superfícies. Os resíduos de sacolas foram reprocessados separadamente, totalizando quatro reprocessamentos por extrusão e três reprocessamentos por injeção. Através das análises de FTIR percebeu-se o aparecimento de grupos funcionais com o avanço dos ciclos de reprocessamento, sendo que a injeção demonstrou-se mais agressiva a matriz polimérica. A presença de aditivo pró-degradante torna mais evidente a funcionalização do polímero. As análises de ângulo de contato corroboram os resultados do FTIR, havendo uma diminuição do ângulo de contato da gota de água com a superfície da amostra, conforme avançam os ciclos de reprocessamento, sendo mais evidenciado nos ciclos de injeção.

Palavras-chave: Funcionalização; Reprocessamentos; Sacola oxibiodegradável.

COMPARISON BETWEEN TYPE AND CYCLES FOR THE REPROCESSING OF HDPE BAG WASTE WITHOUT AND WITH PRO-DEGRADANT IN SURFACE PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS

ABSTRACT

The recycling of materials is an alternative that becomes more interesting as it becomes more expensive to obtain raw materials from non-renewable sources, such as oil to produce polymers. There are several processes for recycling polymers, the extrusion and injection process being the most used in Brazil for product forming. Unfortunately, the collection and proper destination of polymers is not yet a consolidated reality. Pro-degrading additives are being developed and incorporated in plastic bags to make the polymers oxy and biodegradable under environmental conditions, to minimize the impact of inappropriate destination. The present study compared the effects on the reprocessing cycles by extrusion and injection of residues from High Density Polyethylene (HDPE) plastic bags, considering the presence of pro-degrading additives, on the physical-chemical characteristics of surfaces. The bag residues were reprocessed separately, totaling four reprocessing by extrusion and three reprocessing by injection. Through the FTIR analyzes, it was noticed the appearance of functional groups with the advance of the reprocessing

cycles, and the injection proved to be more aggressive to the polymeric matrix. The presence of a pro-degrading additive makes the polymer's functionalization more evident. The contact angle analyzes corroborate the results of the FTIR, with a decrease in the contact angle of the water drop with the sample surface, as the reprocessing cycles advance, being more evident in the injection cycles.

Keywords: Functionalization; Reprocessing; Oxibiodegradable bag.

1. INTRODUÇÃO

A indústria da reciclagem é um segmento que ganha cada vez mais destaque e importância a nível mundial pois muitos dos recursos utilizados hoje em dia são oriundos de fontes de matéria prima não renovável e, com o esgotamento das reservas, tornam-se cada vez mais onerosa a extração, até deixar de ser viavelmente econômica a exploração.

A reciclagem também é uma alternativa que está alinhada as políticas internacionais sobre a preservação do meio ambiente e, neste sentido, a indústria de reciclagem de polímeros consolida-se cada vez mais, pois os resíduos poliméricos em geral não são biodegradáveis, demorando centenas de anos para se decompor, poluindo o ambiente ou diminuindo a vida útil de aterros sanitários, o que produz a necessidade de procurar de novos locais para abertura de novos aterros sanitários, gerando uma série de impactos ambientais, econômicos e sociais (ABIPLAST, 2017). Uma das etapas essenciais para a reciclagem de polímero é a separação por tipo de polímero, pois cada polímero apresenta temperaturas de fusão e degradação diferentes, o que requer um alto controle deste parâmetro (SPINACÉ; DI PAOLI, 2005). Para facilitar esta separação, existe uma classificação normatizada conforme a norma ABNT NBR 13.230, que indica o polímero que compõe o objeto. Infelizmente, muitas vezes não há rotulagem ou a mesma encontra-se ilegível, tornando necessário o uso de outras técnicas para identificação do polímero.

Na tentativa de minimizar o impacto no ambiente causado principalmente pelo descarte inadequado de produtos descartáveis, tais como as sacolas convencionais de supermercado de Polietileno de Alta Densidade (PEAD), são desenvolvidos e inseridos na matriz polimérica compostos que tem a função de acelerar a degradação do polímero nas condições do ambiente, conhecidos como aditivos pró-degradantes e trazendo ao polímero a característica de oxidegradação ou oxibiodegradação, sendo este último sendo mais atrativo por permitir a biodegradação completa do polímero, o que praticamente anularia os impactos ambientais tendo em vista que a biodegradação apresenta como produtos finais água, gás carbônico e biomassa. Em geral os aditivos pró-degradantes são compostos por sais orgânicos de metais de transição. (DE PAOLI, 2008).

Embora não exista um consenso sobre a adição de pró-degradantes garantir a total biodegradabilidade da matriz polimérica, outro problema pode estar oculto nesta alternativa, que é a possibilidade de prejudicar o processo de reciclagem ou as características finais do polímero reciclado, pois durante o processo de reciclagem há fortes estresses térmico e mecânico, necessários para a cominuição e conformação do polímero reciclado (EPACHER et al., 1999). Estes estresses podem iniciar o mecanismo de atuação do aditivo e assim iniciar um processo de degradação acelerada, o que seria indesejado pois a reciclagem tem como um dos objetivos fornecer produtos com características que supram a necessidade de exploração de novos recursos.

2. OBJETIVO

Objetiva-se com este trabalho realizar um estudo comparativo da influência dos ciclos de reprocessamento por extrusão e por injeção na degradação do polietileno de alta densidade (PEAD) proveniente de sacolas convencionais e sacolas oxibiodegradáveis através das mudanças nas propriedades físico-químicas de superfície.

3. METODOLOGIA

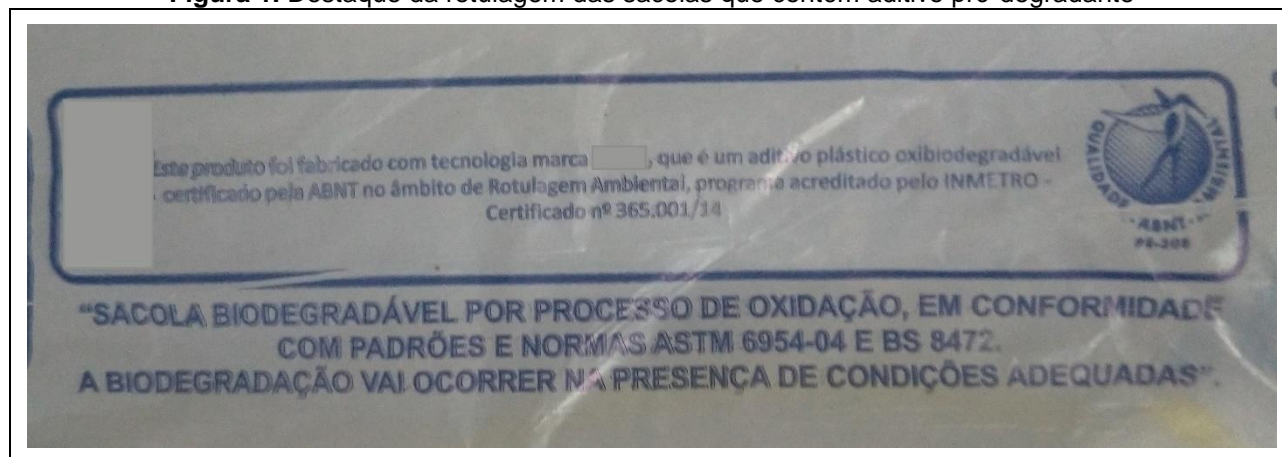
3.1 Materiais

Este trabalho foi realizado com cerca de 2 kg de resíduos de sacolas de polietileno de alta densidade (PEAD), sendo que aproximadamente 1 kg não continham aditivo pró-degradante, considerado

como sacolas convencionais, e 1 kg foi continha aditivo pró-degradante, considerado como sacolas oxibiodegradáveis.

As sacolas convencionais, que não contém aditivo pró-degradante, são de coloração branca, sem impressões, produzindo amostras sempre na coloração branca. Já as sacolas oxibiodegradáveis continham impressão da marca e rotulagem, nas colorações azul e amarelo, e após a aglutinação as amostras passaram a apresentar coloração esverdeada. A presença do aditivo pró-degradante foi identificada pela rotulagem impressa na sacola, conforme destacado na fotografia da Figura 1.

Figura 1. Destaque da rotulagem das sacolas que contém aditivo pró-degradante

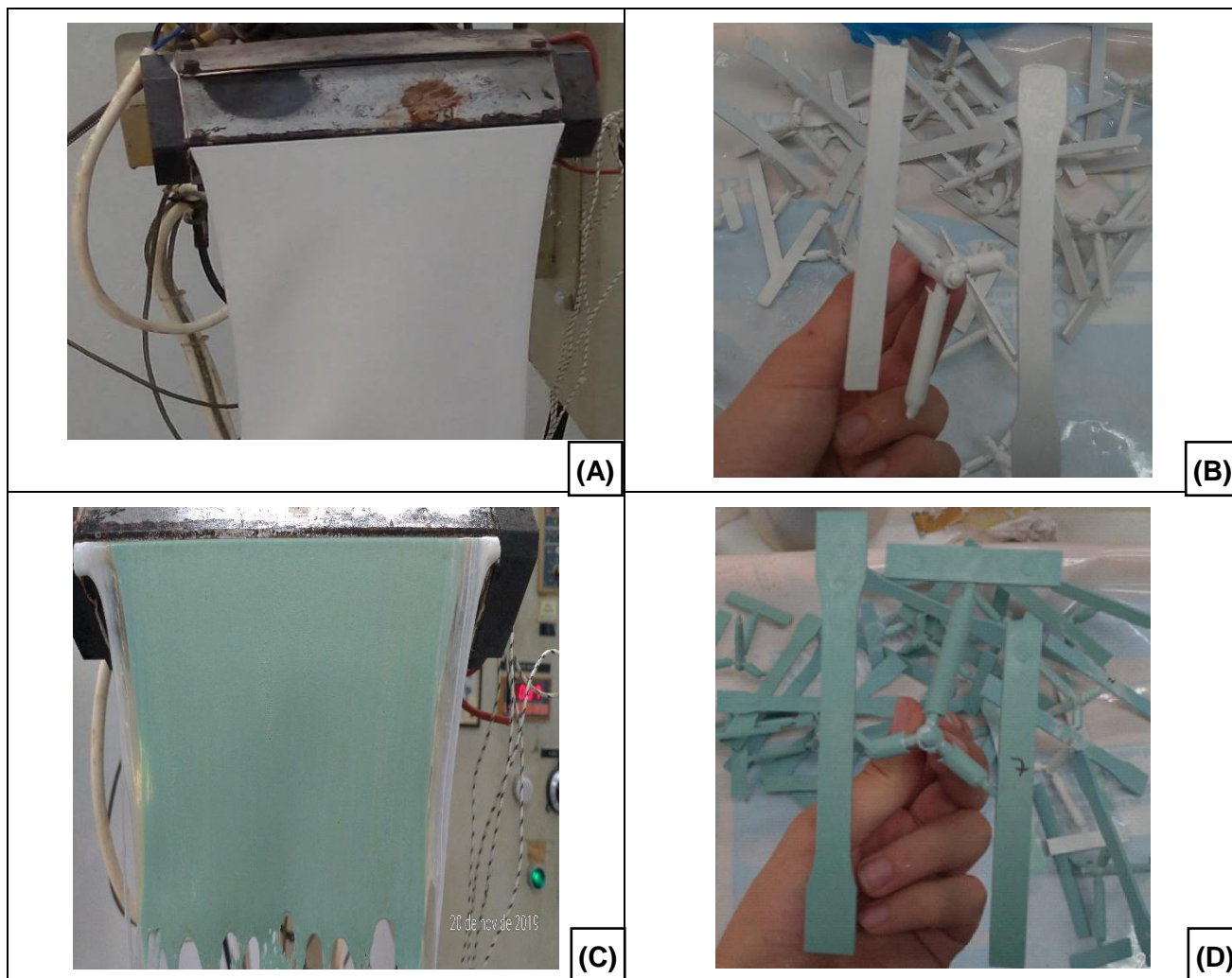


3.2 Métodos

A primeira etapa para a reciclagem das sacolas é a cominuição, que foi realizada em um aglutinador para formar um material com dimensão e densidade adequados ao reprocessamento. As sacolas foram aglutinadas separadamente conforme a presença de aditivo. Metade do material aglutinado foi reprocessado quatro vezes pelo processo de extrusão e a outra metade foi reprocessado três vezes pelo processo injeção, resultando em 8 amostras de extrusão e 6 amostras de injeção. As amostras foram identificadas com códigos de 3 caracteres, sendo que o primeiro caractere representa o método de reprocessamento (E – Extrusão; I – Injeção), o segundo representa a presença de aditivo (O – Oxibiodegradável; N – Não contém aditivo, convencional), e o terceiro representa o número de reprocessamentos (1, 2, 3, 4). Deste modo obteve-se um grupo de amostras estrudadas, que contém aditivo (EO1, EO2, EO3, EO4) e que não contém aditivo (EN1, EN2, EN3, EN4) e um grupo de amostras injetadas, que contém aditivo (IO1, IO2, IO3) e que não contém aditivo (IN1, IN2, IN3).

Para a extrusão utilizou-se uma extrusora monorosca com quatro zonas de aquecimento e molde para produção de filmes e para a injeção foi utilizada uma injetora de plásticos BONMAQ, modelo APTA 80, com molde para produção de corpos de prova para ensaio de tração, impacto e flexão. Ambos equipamentos pertencem ao Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL). A Figura 2 apresenta as amostras de extrusão e injeção do material convencional e oxibiodegradável, respectivamente.

Figura 2. Fotografias das amostras obtidas pelo processo de extrusão e injeção de ambas as sacolas



A – Extrusão das sacolas convencionais (EN). B – Injeção das sacolas convencionais (IN). C – Extrusão das sacolas oxibiodegradáveis (EO). D – Injeção das sacolas oxibiodegradáveis (IO).

3.3 Caracterização

Para a verificação da presença de grupos funcionais, foi realizada a análise de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR – Fourier Transform Infrared Spectroscopy), em um espectrofotômetro Perkin Elmer FTIR, modelo Frontier. As leituras foram realizadas por absorvância na faixa de 600 a 4000 cm^{-1} , à temperatura ambiente (25 °C), conforme norma ASTM E-1252, em equipamento pertencente ao Instituto Federal de Farroupilha/RS.

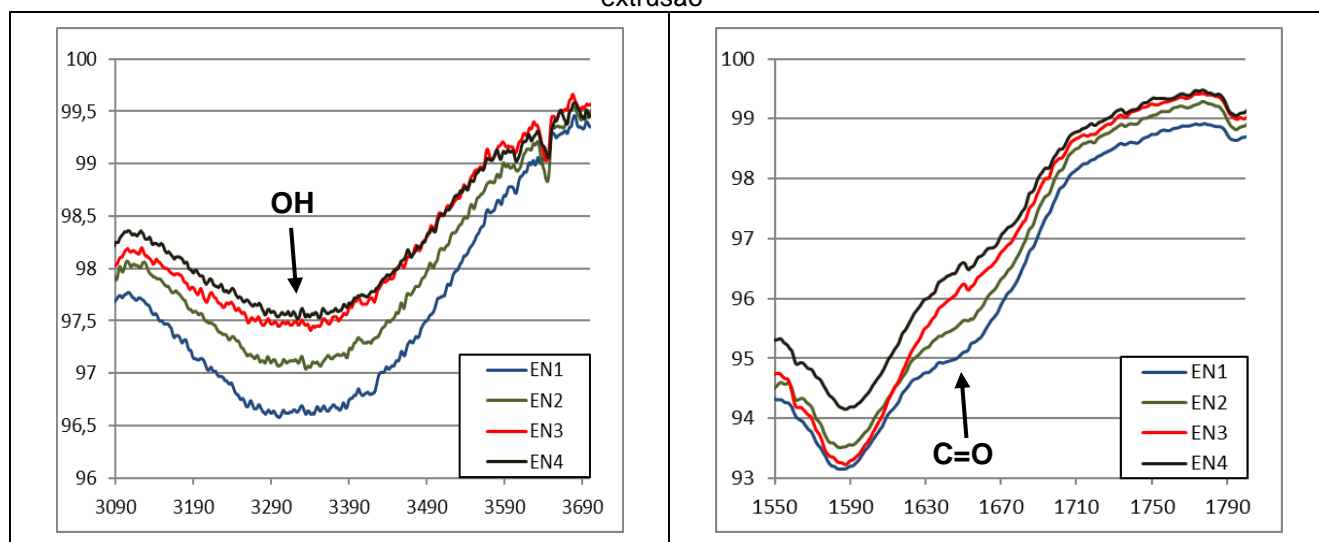
Complementarmente a análise por FTIR, realizou-se a determinação do ângulo de contato, para verificar a interação da água com a superfície do material reciclado. Esta análise pode ser associada a energia de superfície do material e, devido a baixa energia de superfície que o polietileno apresenta, a diminuição do ângulo de contato pode ser relacionado ao surgimento de grupos funcionais na matriz polimérica que aumentam a energia de superfície. Este teste foi baseado na goniometria, que envolve a observação de uma gota séssil do líquido teste em um substrato sólido (SILVEIRA, 2012). Utilizou-se como base a ASTM D7334 e água destilada como líquido de teste. Para todas as amostras foram feitas 10 gotas. A aquisição das imagens foi realizada através de um microscópio óptico digital e os cálculos do ângulo de contato (θ) foram feitos automaticamente por um software de análise de imagens SurfTens 3.0.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Espectroscopia de Infravermelho

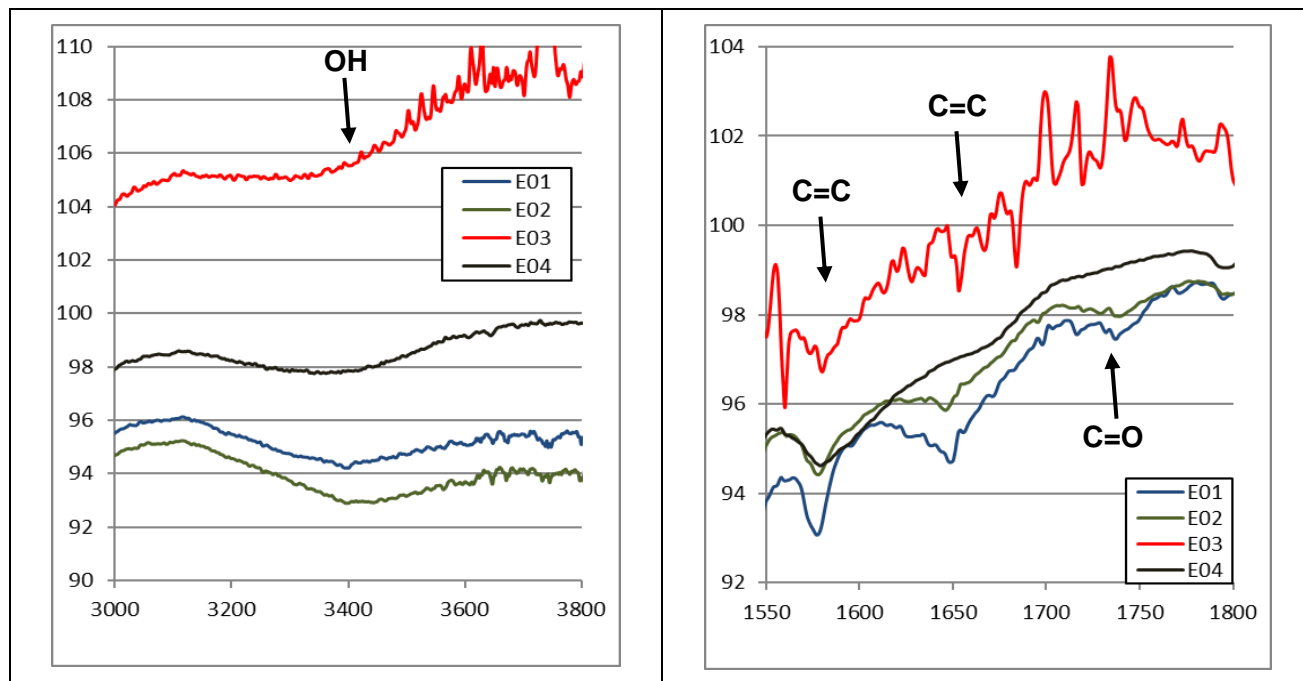
Na Figura 3 são apresentados os espectros de FTIR comparativos das amostras de sacolas convencionais dos 4 ciclos de reprocessamento por extrusão, nas regiões de 3090 a 3690 cm^{-1} e 1550 a 1790 cm^{-1} , regiões selecionadas por haver mudanças dos espectros. Observa-se que as amostras apresentaram grupos funcionais de hidroxila (OH) na banda larga de 3300 a 3400 cm^{-1} , que pode ser devido a formação deste grupo durante os ciclos de reprocessamento. Verifica-se que as amostras nos primeiros ciclos apresentaram maior intensidade das bandas, provavelmente devido a presença de água remanescente do processo de aglutinação. Também na banda de 1600 cm^{-1} observa-se uma leve banda correspondente ao grupo carbonila, sendo mais intensa nas amostras dos primeiros reprocessamentos, provavelmente devido a umidade e a procedência deste material, que possivelmente é uma mistura de PEAD virgem com PEAD reciclado.

Figura 3. Espectros comparativos de FTIR das amostras de sacolas convencionais reprocessadas por extrusão



Na Figura 4 são mostrados os espectros de FTIR comparativas das amostras de sacolas oxibiodegradável dos 4 ciclos de reprocessamento por extrusão, nas regiões de 3000 a 3800 cm^{-1} e 1550 a 1800 cm^{-1} . Observa-se a presença de grupos OH na banda larga em 3400 cm^{-1} em todas as amostras. Também verifica-se que as amostras nos primeiros ciclos apresentaram maior intensidade das bandas, provavelmente a presença de água remanescente do processo de aglutinação. As bandas em 1580 e 1650 cm^{-1} correspondem a presença de insaturações e a pequena banda em 1740 cm^{-1} correspondente ao grupo carbonila.

Figura 4. Espectros comparativos de FTIR das amostras de sacolas oxibiodegradáveis reprocessadas por extrusão



Comparando os espectros das Figuras 3 e 4, verifica-se bandas mais intensas do grupo carbonila das amostras oxibiodegradável, provavelmente este aditivo pode estar já atuando na degradação do PEAD nos ciclos de reprocessamento por extrusão.

Nas Figuras 5 e 6 são apresentados os espectros de FTIR comparativos das amostras de sacolas convencional e oxibiodegradável dos 3 ciclos de reprocessamento por injeção, nas regiões de 3000 a 3700 cm^{-1} , de 1500 a 1800 cm^{-1} e de 900 a 1200 cm^{-1} . Observa-se também a presença de grupos OH na banda larga em 3400 cm^{-1} em todas as amostras, sendo mais intenso no terceiro reprocessamento. Também observa-se as bandas em 1580 e 1650 cm^{-1} , correspondente a presença de insaturações, e outras duas bandas em 1050 e 1150 cm^{-1} , correspondente ao grupo CO, que são novamente mais intensas no terceiro reprocessamento.

Figura 5. Espectros comparativos de FTIR das amostras de sacolas convencionais reprocessadas por injeção

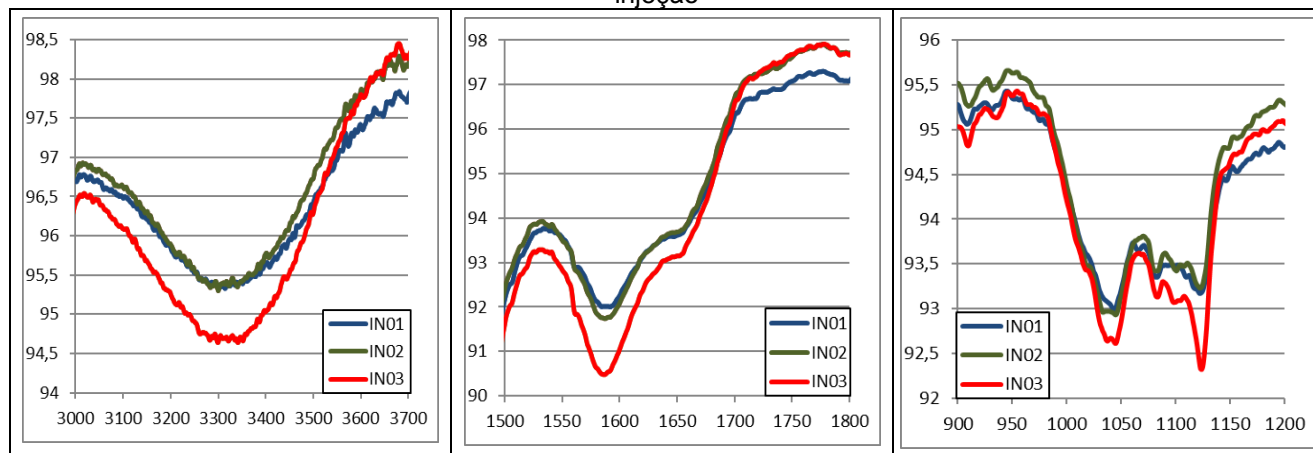
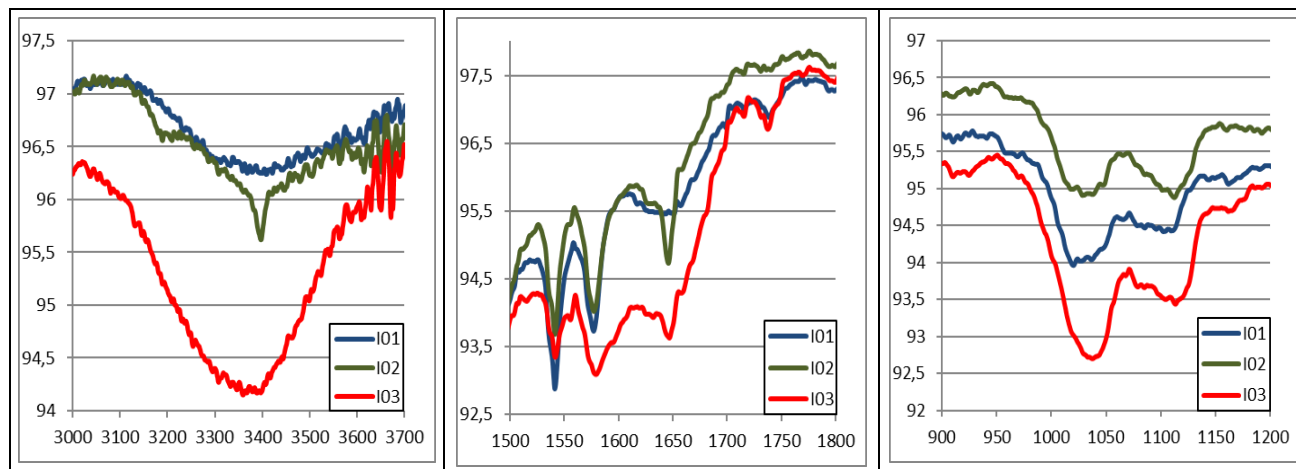


Figura 6. Espectros comparativos de FTIR das amostras de sacolas oxibiodegradáveis reprocessadas por injeção



Comparando ambos os espectros das Figuras 5 e 6, verifica-se bandas mais intensas do grupo hidroxila e carbonila das amostras oxibiodegradável, provavelmente o conjunto das condições de maior taxa de cisalhamento do processo de injeção (condições mais agressivas) e a presença do aditivo pró-degradante estão acelerando o processo de degradação do PEAD.

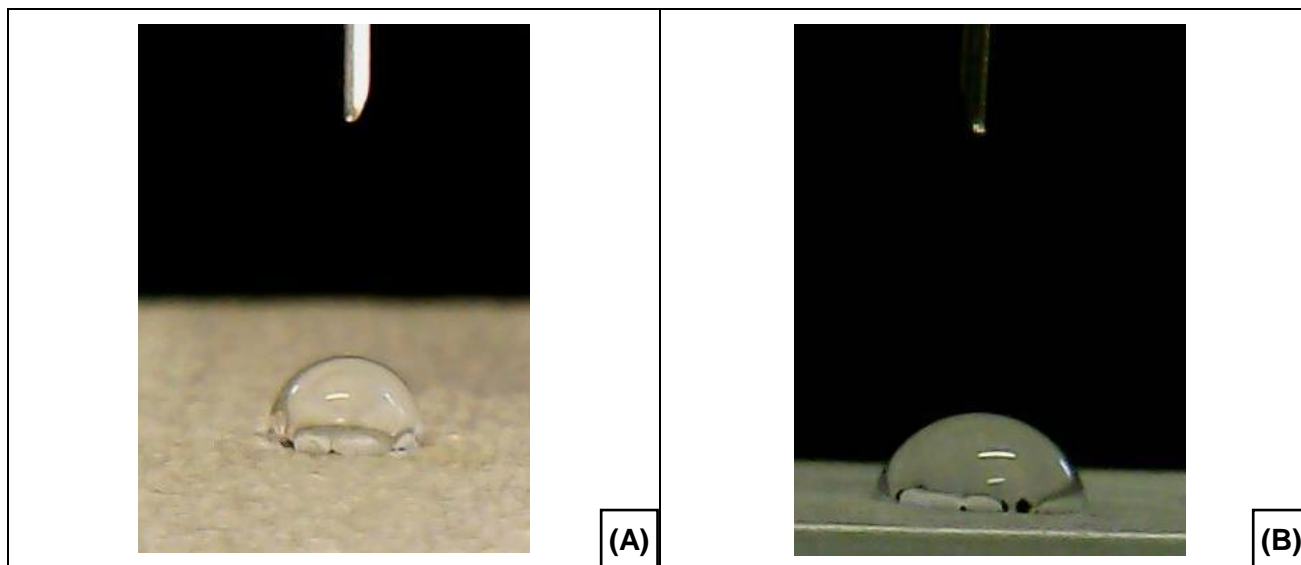
4.2 Ângulo de Contato (θ)

Na Tabela 1 são apresentados os resultados dos valores médios de ângulo de contato de uma gota de água com a superfície das amostras extrudadas por 4 ciclos de reprocessamento e a superfície das amostras injetadas por 3 ciclos de reprocessamento. A Figura 7 ilustra uma gota de água com ângulo de contato de aproximadamente $\theta \approx 95^\circ$, referente a amostra EN1 e outra gota com ângulo de contato de aproximadamente $\theta \approx 76^\circ$, referente a amostra IO3.

Tabela 1. Resultados do ensaio de ângulo de contato na superfície das amostras avaliadas

SACOLAS DE PEAD	AMOSTRAS	Ciclos de reprocessamento	Θ ($^\circ$)	Θ ($^\circ$)
			EXTRUSÃO (E)	INJEÇÃO (I)
CONVENCIONAL	N1	1	95,3 ± 5,1	87,4 ± 2,6
	N2	2	91,4 ± 5,9	85,0 ± 3,0
	N3	3	87,5 ± 1,0	77,4 ± 3,4
	N4	4	82,9 ± 2,0	-
OXIBIODEGRADÁVEL	O1	1	91,5 ± 3,9	83,1 ± 3,6
	O2	2	86,1 ± 1,5	77,5 ± 1,8
	O3	3	84,8 ± 3,4	76,6 ± 2,9
	O4	4	70,5 ± 13,5	-

Figura 7. Fotografias do ensaio do ângulo de contato na superfície das amostras avaliadas



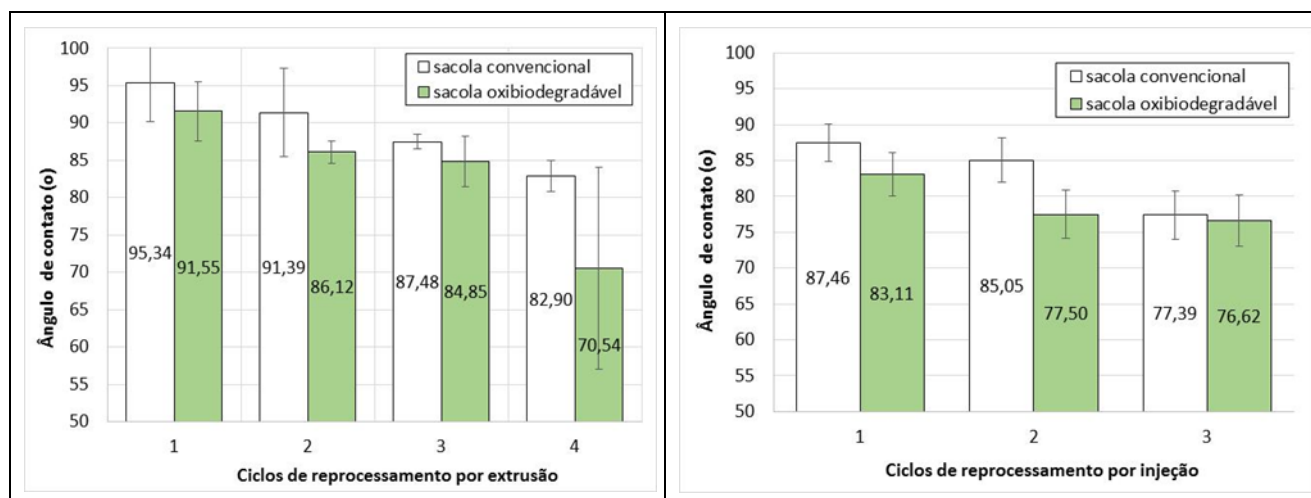
A – Medida do ângulo de contato da amostras EN1, com $\theta = 94,93^\circ$. B – Medida do ângulo de contato da amostra IO3, com $\theta = 75,99^\circ$.

Verifica-se um decréscimo dos valores médios do ângulo de contato das amostras provenientes das sacolas de PEAD convencionais com o aumento do número de ciclos de reprocessamentos, tanto por extrusão como por injeção. Comparando os valores médios dos ângulos de contato entre ambos os processos, observa-se os valores menores das amostras injetadas, o que pode estar indicando que o processo de injeção é mais agressivo (altas pressões, perfil de temperatura e velocidade da rosca) do que o processo de extrusão, levando a formação mais intensa de grupos funcionais, conforme mostrado na Figura 5. Resultados semelhantes foram encontrados em um trabalho sobre o reprocessamento por injeção de polipropileno (MARTINS et al., 2019).

Com relação as amostras de PEAD das sacolas oxibiodegradáveis, observa-se também um decréscimo dos valores do ângulo de contato com o aumento do número de ciclos de reprocessamentos, tanto por extrusão como por injeção. Comparando os valores médios dos ângulos de contato entre ambos os processos, observa-se os valores menores das amostras injetadas, como já discutido anteriormente.

Comparando os valores de ângulo de contato das amostras convencionais com as oxibiodegradáveis, observa-se que estes últimos apresentaram valores menores, o que corrobora os resultados vistos na análise de FTIR, e cujos resultados podem ser melhor visualizados na Figura 8. Somado a isso comparando os valores de ângulo de contato em relação aos tipos de processamento, observa-se uma vez mais que o processo de injeção apresenta menores valores, fato relacionado ao processo ser mais agressivo que o processo de extrusão, conforme já mencionado. Com relação ao menor valor médio de ângulo da amostra extrudada, pode estar influenciado pela maior irregularidade da superfície o que levou maior desvio.

Figura 8. Resultados comparativos dos valores médios dos ângulos das amostras provenientes de sacolas convencionais e oxibiodegradáveis reprocessadas por extrusão (esquerda) e injeção (direita)



5. CONCLUSÃO

Neste estudo realizou-se uma comparação entre os reprocessamentos de extrusão e injeção para a reciclagem de PEAD oriundo de resíduos de sacolas, considerando ainda a presença de aditivos pró-degradantes na composição do grupo de da sacola denominada oxibiodegradável, na formação de grupos funcionais na cadeia polimérica.

Através da técnica FTIR é possível verificar o surgimento de grupos funcionais conforme os reprocessamentos ocorrem, indicando que há uma degradação do polímero a cada ciclo, sendo que o reprocessamento por injeção se demonstra mais agressivo ao polímero do que o reprocessamento por extrusão, principalmente pelo cisalhamento gerado pela rosca e a pressão necessária para injetar o polímero no molde. Além disso, observou-se que as amostras que continham o aditivo pró-degradante apresentaram uma absorção de infravermelho mais evidente nas bandas da carbonila e hidroxila, indicando um aceleração do processo de degradação.

Paralelamente ao FTIR, o ângulo de contato indicou um aumento da energia superficial, verificado através da diminuição do ângulo de contato, conforme ocorrem os ciclos reprocessamentos, e que as amostras injetadas apresentam valores menores do ângulo de contato, corroborando os resultados apresentados pelo FTIR.

Deste modo, evidencia-se que a reciclagem do PEAD implica em uma degradação da cadeia polimérica, o que pode interferir na aplicação final do material, e que a presença de aditivos pró-degradantes na matriz polimérica pode acelerar o processo de degradação, limitando ainda mais a aplicação e o vida útil do produto reciclado.

1. REFERÊNCIAS

ABIPLAST – Associação Brasileira da Indústria do Plástico. Perfil 2017. 2017. 45. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2019/03/Perfil-2017.pdf>>. Acesso em 30/04/2020

DE PAOLI, M. A. Degradação e Estabilização de Polímeros. 2ª versão on-line (revisada). Chemkeys, 2008. 221 p. Disponível em: <<http://www.chemkeys.com/blog/wp-content/uploads/2008/09/polimeros.pdf>>. Acesso em: 30/04/2020.

EPACHER, E.; TOLVET, J.; STOLL, K.; PUKANSZKY, B. Two-step degradation of high-density polyethylene during multiple extrusion. Journal of Applied Polymer Science. V.74, p. 1596-1605, 1995.

MARTINS, A. B.; MACHADO, M. P.; SILVEIRA, A. M.; SANANA, R. M. C. Efeito de ciclos de reprocessamento na degradação de blendas de polipropileno e amido termoplástico. Anais do 15º Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPOL). 2019.

SILVEIRA, M. R. S. Funcionalização do polietileno linear de baixa densidade para promover adesão. Porto Alegre, 99p., 2012. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. A Tecnologia de Reciclagem de Polímeros. Química Nova. V.28, n.1, p. 65-72, 2005.