

Propriedades Mecânicas de Resíduos Plásticos Urbanos da Região Nordeste. I- Influência das Condições de Processamento

Roselene L. Alcântara, Laura H. Carvalho, Suédina M.L.S. Ramos

Resumo: As propriedades mecânicas dos materiais produzidos a partir de compostos de resíduos plásticos urbanos são afetados por uma série de fatores. Entre eles estão a incompatibilidade termodinâmica dos polímeros presentes na mistura, a presença de impurezas e a degradação sofrida por esses materiais durante o processamento e uso final. A degradação é um dos fatores de grande relevância nas perdas das propriedades mecânicas. Com base nisso, avaliou-se neste trabalho o efeito de extrusões sucessivas nas propriedades mecânicas de um material reciclado oriundo de resíduos plásticos urbanos, proveniente dos Estados da Paraíba, Pernambuco, Ceará e Rio Grande do Norte. Os resultados indicam que todas as propriedades mecânicas analisadas foram mantidas em bons níveis até a segunda extrusão e que a partir da terceira extrusão começa a ser notada degradação do material reciclado. Essa degradação se manifesta através da diminuição da resistência à tração na ruptura e do módulo elástico do material extrudado. O aumento do alongamento na ruptura com o número de extrusões foi atribuído à formação de algumas ligações cruzadas na cadeia polimérica decorrente da degradação sofrida pelo polietileno, componente majoritário da mistura.

Palavras-chave: *Reciclagem, condições de processamento, propriedades mecânicas*

Introdução

Atualmente está sendo dada muita ênfase à preservação do meio ambiente como forma de solucionar, em larga escala, os problemas ambientais. Um desses problemas é causado pelos resíduos plásticos, já que estes materiais em geral levam muito tempo para sofrerem degradação espontânea e quando queimados produzem gases tóxicos¹. Existe, portanto, uma tendência geral ao aproveitamento desses resíduos considerando-se o imenso valor potencial dos materiais reprocessados e as implicações dos

desperdícios e poluição decorrentes da não-utilização desses resíduos².

Mundialmente, a reciclagem é a forma de tratamento do lixo plástico que mais tem concentrado esforços em âmbito empresarial e governamental. Tais esforços estimulam o surgimento de uma variedade de legislações, tecnologias e centros de pesquisa e desenvolvimento voltados para a temática em questão. Além disso, a rentabilidade obtida com o mercado de plástico reciclado tem sido também um dos fatores decisivos para a agilização de operações que envolvem a reciclagem de plásticos³. Existem cerca

Roselene L. Alcântara, Laura H. Carvalho, Suédina M.L.S. Ramos, Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, Departamento de Engenharia de Materiais, C.P. 10034, 58109-970, Campina Grande-PB.

de 800 instalações de recuperação de plásticos em operação no Brasil, e há uma demanda por itens produzidos a partir de resinas recicladas, quer seja por consciência ecológica ou por racionalização de insumos. Do setor de eletrodomésticos e da indústria automobilística à construção civil, o plástico reciclado começa a adquirir usos mais nobres, que incluem desde lonas pretas para agricultura, tubos flexíveis para irrigação, conduítes e pequenos artefatos de uso doméstico - baldes, bacias - até uma série de outros artigos, como solados de sapatos^{4,5}.

A reciclagem é dificultada pela heterogeneidade da composição do material plástico refugado e pela presença de diferentes polímeros nos artefatos descartados. A mistura de plásticos acarreta uma diminuição das propriedades, devido à incompatibilidade termodinâmica dos polímeros e à morfologia ou microestrutura distinta das misturas. Além disto, a degradação sofrida pelo material durante os diferentes estágios de seu ciclo de vida (síntese, processamento, estocagem e uso final) é um fator de grande relevância na diminuição de suas propriedades. A degradação causada pelo reprocessamento dos materiais plásticos leva a alterações na estrutura do polímero, - por exemplo, a redução (ou o aumento) do peso molecular por quebra de ligações (ou o estabelecimento de reticulações), a criação de ligações insaturadas por ataque químico ou térmico e a ciclições causadas por reações de cadeias laterais-, com conseqüente diminuição das propriedades mecânicas, além da variação da viscosidade do fundido e de modificações na cor e na inflamabilidade do plástico. No polietileno, o mecanismo de degradação provoca diminuição do índice de fluidez, conseqüência do aumento do peso molecular devido à formação de ligações cruzadas entre as cadeias do polímero. No polipropileno, o mecanismo predominante é o de cisão da cadeia principal e, diminuindo o peso molecular e a viscosidade e aumentando o índice de fluidez, com perdas consideráveis nas propriedades mecânicas⁵⁻⁹. Visando minimizar as perdas das propriedades mecânicas e proteger os polímeros, utilizam-se aditivos estabilizantes, desenvolvidos para serem usados sozinhos ou em combinação, de acordo com o mecanismo de degradação apresentado pelos polímeros. Um estudo sobre o efeito da incorporação de aditivos estabilizantes nas propriedades mecânicas do material reciclado em análise será apresentado em um trabalho posterior.

O objetivo do presente trabalho é avaliar o efeito de extrusões sucessivas nas propriedades mecânicas de um material reciclado oriundo de resíduos plásticos urbanos provenientes dos Estados da Paraíba, Pernambuco, Ceará e Rio Grande do Norte.

Experimental

Materiais

Utilizou-se material reciclado rígido proveniente do lixo urbano fornecido pela Polyútil S/A - Indústria e Comércio de Materiais Plásticos, localizada em João Pessoa - PB. Este material foi coletado, separado manualmente, triturado, lavado, seco, aglutinado, extrudado, armazenado e embalado para posterior utilização¹⁰. O reciclado assim obtido era composto de poliolefinas (polietileno e polipropileno), sendo o componente majoritário da mistura o polietileno, conforme verificado por análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC). Esse material apresentou índice de fluidez de 2.51 g/10 min.

Metodologia

Visando analisar o efeito de extrusões sucessivas nas propriedades mecânicas do material em estudo, o reciclado foi submetido a oito etapas de extrusão, sendo coletadas amostras nas etapas 1E, 2E, 3E, 5E e 8E. O equipamento utilizado foi uma extrusora mono-rosca do Reômetro de Torque da System 90 da Haake-Buchler, com uma razão L/D de 25, operando a 70 rpm e com perfil de temperatura de 165 °C, 175 °C, 210 °C, 215 °C e 200 °C nas zonas 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente.

As composições provenientes da mistura dispersiva foram obtidas na forma de monofilamentos os quais foram resfriados à temperatura ambiente e triturados em um moinho de facas, obtendo-se grânulos com tamanho médio de 3.0 mm. Os grânulos foram posteriormente moldados por compressão em prensa hidráulica aquecida, operando a uma temperatura de 180 °C e sujeitos a uma pré-prensagem por cinco minutos, seguida por prensagem a 100 Kgf/cm² durante cinco minutos. Utilizaram-se moldes vazados no formato dos corpos de prova para ensaios de tração, segundo ASTM D - 638.

Caracterização térmica

A curva de calorimetria diferencial de varredura (DSC) obtida no Thermal Analyst 2000 - DSC 10 foi usada na identificação dos tipos de polímeros presen-

tes no resíduo plástico em estudo, tendo como parâmetro de análise a temperatura de fusão (T_m). Utilizou-se uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, com o equipamento operando de 50 a $210\text{ }^\circ\text{C}$.

Caracterização termomecânica

As medidas do índice de fluidez (MFI) foram conduzidas em um plastômetro Davenport modelo 3, utilizando amostras extrudadas e trituradas conforme a norma ASTM D - 1238-L. As condições utilizadas foram: temperatura do cilindro igual a $190\text{ }^\circ\text{C}$ e carga de $2,16\text{ Kg}$.

Caracterização mecânica

Os testes tênséis foram conduzidos em uma máquina universal de ensaios Testometric Micro 350 operando a uma velocidade de $5\text{ mm}/\text{min}$, segundo ASTM D - 638, com corpos de prova do tipo I (com dimensões nominais de 110 mm de comprimento, 13 mm de largura e 2 mm de espessura). A resistência à tração na ruptura, o alongamento na ruptura e o módulo de elasticidade foram determinados. A largura e espessura das amostras foram medidas cuidadosamente com um micrômetro antes dos testes. Todas essas propriedades estão apresentadas como a média de 15 - 20 determinações.

Caracterização espectroscópica

Analisaram-se os espectros de duas amostras do material reciclado. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro BOMEM modelo MB 102 com transformada de Fourier. Os espectros, com resolução de 4 cm^{-1} , foram determinados na região de 6000 a 500 cm^{-1} e 4000 a 500 cm^{-1} .

Resultados e Discussão

Um dos maiores desafios da reciclagem de plásticos é a separação dos materiais que se encontram misturados no lixo. Os plásticos descartados que aí se encontram em maior proporção são PEAD, PEBD, PS, PVC e PET e, portanto, a qualidade do material reciclado depende da separação e da seleção dos materiais¹¹.

No presente trabalho avaliou-se a influência do número de extrusões nas propriedades mecânicas, térmicas e termomecânicas de um material reciclado. O material foi caracterizado termicamente por calorimetria diferencial de varredura, visando identificar os tipos de polímeros presentes na mistura. As condições de processamento mais adequadas

para serem utilizadas foram previstas tomando por base o índice de fluidez do material. A influência do número de extrusões nas propriedades mecânicas (resistência à tração, alongamento e módulo elástico) e termomecânicas (índice de fluidez) do material foi avaliada, sendo determinados os espectros no infravermelho de amostras do reciclado como recebido da indústria e após submetido a oito extrusões.

Caracterização térmica

A curva de calorimetria diferencial de varredura - DSC (Fig. 1) mostra que o reciclado em estudo é composto por uma mistura de poliolefinas (PEAD e PP), sendo o PEAD o componente majoritário. Considerando que na separação manual dos resíduos plásticos, na indústria, existe um grupo de pessoas que é treinado para separar e selecionar o material desejado (poliolefinas) e retirar os resíduos que não interessam no processo (PS, PC e PVC), armazenando-os para que depois possam ser redirecionados, era de se esperar que o material reciclado consistisse de poliolefinas. Na etapa de lavagem dos resíduos (utilizando água), ainda é possível separar materiais mais densos que as citadas poliolefinas, caso ainda não tenham sido descartadas anteriormente. Porém, como existem artefatos de PVC presentes em quantidade nos resíduos urbanos, havia a possibilidade de que esse plástico (apesar de ter densidade maior que $1,00\text{ g}/\text{cm}^3$) pudesse ainda estar presente no material reciclado, pois durante o processo de trituração poderia aderir aos outros componentes. A análise por DSC não logrou detectar a contaminação do material reciclado por PVC.

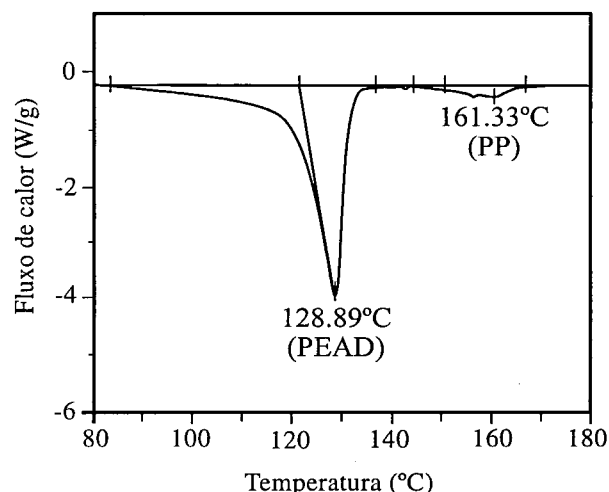


Figura 1. Curva de DSC do material reciclado.

Ensaio químicos

Visando confirmar a ausência de PVC no reciclado, amostras desse material foram submetidas a dois tipos de ensaios químicos: o teste de queima e o da solubilidade em acetato de etila¹². O teste de queima permite identificar a presença de cloro com base nas características da chama. Uma coloração alaranjada e verde nas bordas indica teste positivo. No teste de solubilidade (realizado de acordo com os procedimentos normais), fragmentos do material reciclado foram colocados em um becker, adicionado-se solvente e deixando o becker coberto em repouso por 24 h à temperatura ambiente¹³. Em ambas as análises efetuadas, não se detectou a presença de PVC no reciclado em estudo.

Caracterização termomecânica

Os resultados obtidos para o índice de fluidez do material reciclado são apresentados na Tabela 1. Observa-se que o índice de fluidez praticamente não se alterou até a quinta extrusão, mas que na oitava extrusão mostra leve decréscimo. O índice de fluidez está inversamente relacionado com o peso molecular de um polímero. Logo para um mesmo polímero, quanto maior o índice de fluidez, menor seu peso molecular. O reciclado analisado é composto majoritariamente por PEAD e PP (conforme análise de DSC mostrada anteriormente). Sabe-se que esses polímeros sofrem mecanismos de degradação distintos. Enquanto no PP a cisão de cadeia (e diminuição do peso molecular) é preponderante, no PEAD o surgimento de reticulações e conseqüente formação de géis é o mecanismo principal. Assim, mesmo que ocorra degradação do reciclado pode-se ter pouca sensibilidade em sua detecção monitorando-se o índice de fluidez da mistura em função do número de extrusões, já que a degradação do PP tende a aumentá-lo e a do PEAD a diminuí-lo. O decréscimo no índice de fluidez das amostras submetidas a oito etapas consecutivas de extrusão é atribuído a uma predominância da influência da degradação do PEAD, que é o componente majoritário do reciclado em estudo.

Tabela 1. Índice de fluidez do material reciclado.

Nº. de Extrusões	MFI(g/10 min)
0	2.51
1	2.50
2	2.45
5	2.50
8	2.41

Caracterização mecânica

A influência de repetidas extrusões nas propriedades mecânicas do material reciclado foi determinada e os resultados obtidos mostrados nas Figs. 2 a 4.

A Fig. 2 mostra o efeito das etapas de extrusão na resistência à tração na ruptura do material em estudo. Nota-se um leve aumento nessa propriedade até a segunda extrusão, seguido de decréscimo em etapas posteriores. O decréscimo dessa propriedade em função do número de extrusões é esperado, já que a degradação dos polímeros leva a um empobrecimento de suas propriedades mecânicas a o aumento inicial, este é atribuído já uma melhor homogeneização da mistura, visto que a composição do material estudado é heterogênea. Esses resultados estão de acordo com os obtidos por La Mantia para resíduos plásticos urbanos, compostos de PEAD, PEBD, PVC e PET^{14,15}.

A Fig. 3 mostra que o maior alongamento na ruptura ocorreu a partir da terceira extrusão, o que pode ser atribuído a maior degradação sofrida pelo material reciclado. Sabe-se que o componente majoritário na mistura (o polietileno, conforme mencionado anteriormente) é responsável pelo comportamento da mistura, e neste, o mecanismo de degradação provoca o aumento do peso molecular devido à formação de algumas ligações cruzadas entre as cadeias

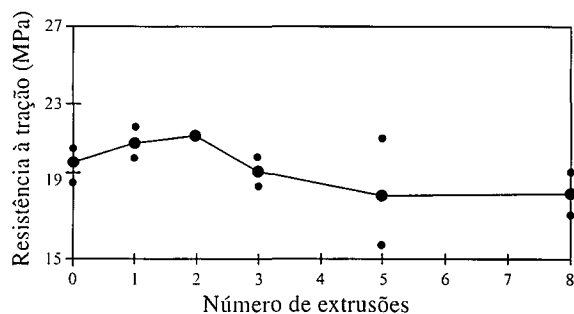


Figura 2. Resistência à tração na ruptura do material reciclado.

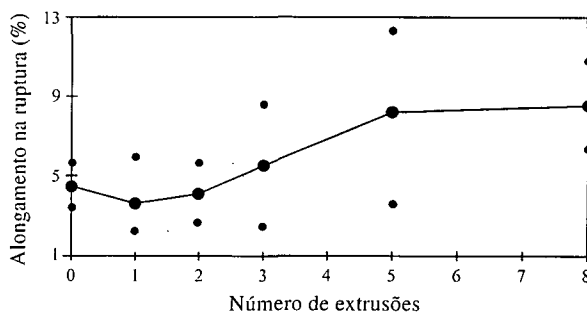


Figura 3. Alongamento na ruptura do material reciclado.

do polímero e formação de ramificações, ocasionando um maior alongamento na ruptura do artefato.

Verifica-se uma dispersão considerável nos resultados de alongamento na ruptura, o que pode ser explicado pela presença, em alguns corpos de prova analisados, de detritos infusíveis que provavelmente influenciaram essa variação. Estudos realizados por Benachours *et al.*¹⁶ mostram que microheterogeneidades afetam mais determinadas propriedades como alongamento na ruptura e no escoamento e resistência ao impacto do que, por exemplo, resistência à tração na ruptura e no escoamento.

A Fig. 4 mostra a variação do módulo elástico com o número de extrusões. Apesar da dispersão dos dados, nota-se uma clara tendência ao decréscimo do módulo a partir da terceira extrusão. Isso era esperado, uma vez que a redução na tensão foi muito menor que o aumento no alongamento na ruptura e, portanto, o módulo tenderia a diminuir.

Caracterização espectroscópica

A espectroscopia no infravermelho foi utilizada de modo qualitativo, para determinação de alguns produtos de degradação presentes na amostra conforme recebida da indústria e após ser submetida a oito etapas sucessivas de extrusões. Em geral, a degradação de polímeros implica na formação de radicais livres que podem levar a ramificações, reticulações e/ou cisão de cadeia através de reação com o oxigênio atmosférico. Portanto, nota-se nesses processos a formação da car-

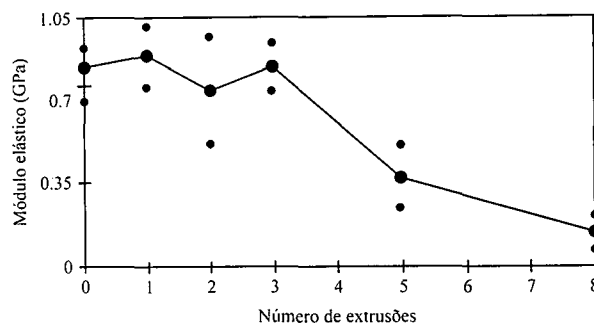


Figura 4. Módulo elástico do material reciclado.

bonilas, duplas ligações e carbonos terciários. As Figs. 5 e 6 mostram claramente presença de uma banda atribuída à formação de carbonilas, apresentando picos aproximadamente a 1715 cm^{-1} (Fig. 5) e a 1717 cm^{-1} (Fig. 6), respectivamente.

Conclusões

Através deste estudo sobre o efeito de extrusões sucessivas nas propriedades mecânicas de um material reciclado composto de resíduos plásticos urbanos, verificou-se que todas as propriedades mecânicas analisadas mantêm-se em bons níveis até a segunda extrusão, devido a maior homogeneização entre os componentes presentes na mistura. Por outro lado, a partir da terceira extrusão (maior tempo de residência) há maior degradação do material reciclado, o que implica na diminuição das propriedades mecânicas, na

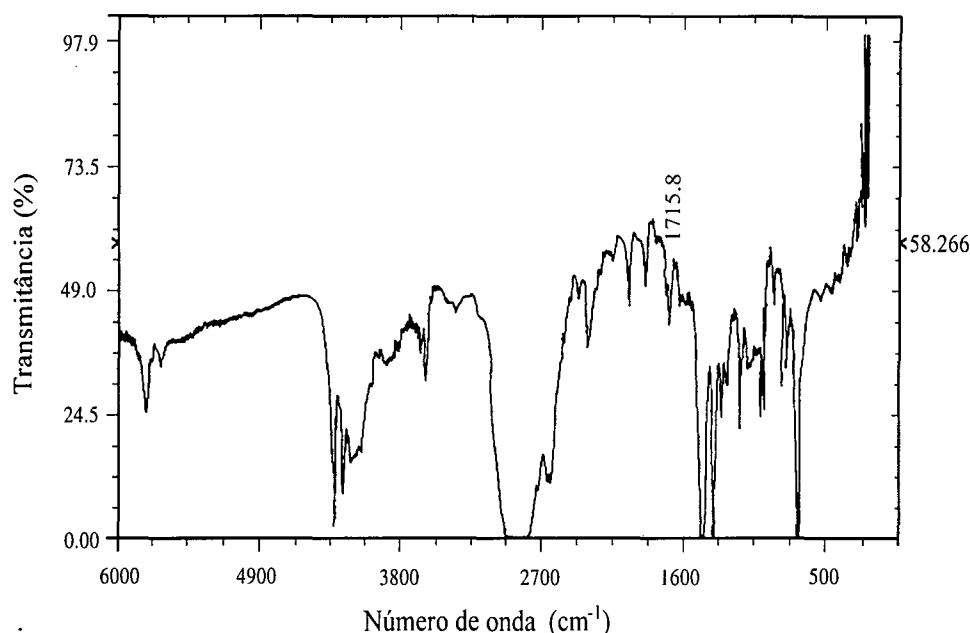


Figura 5. Espectro de infravermelho do reciclado conforme recebido da Indústria.

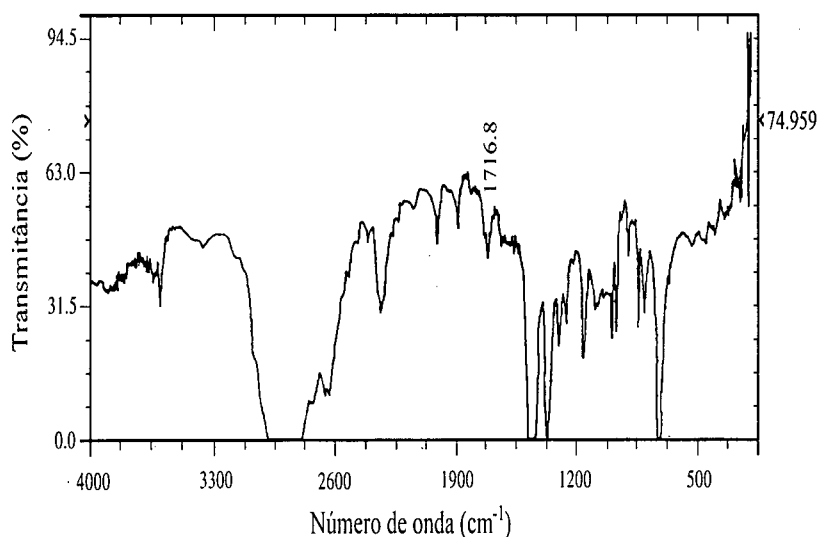


Figura 6. Espectro de infravermelho do reciclado após oito extrusões.

resistência à tração na ruptura e no módulo elástico e no aumento do alongamento na ruptura (devido a formação de algumas ramificações e ligações cruzadas quando da degradação do polietileno, o componente majoritário da mistura). Ao longo das várias extrusões realizadas ocorreu um balanço entre a melhor homogeneização da mistura, que melhora com o número de extrusões, e a degradação que aumenta com a severidade do tratamento térmico, considerando o maior tempo de residência a que o reciclado foi submetido.

Visando manter em bons níveis as propriedades mecânicas deste material ao longo das várias extrusões, nosso grupo vem realizando estudos no sentido de incorporar agentes estabilizantes a esse material, bem como aumentar o número de extrusões e, também, submetê-lo a mistura em equipamentos que possuam uma maior razão L/D (extrusoras industriais).

Agradecimentos

R.L.A. agradece à CAPES (Ministério da Educação) pela bolsa de mestrado. Os autores agradecem à Polyútil S/A pelo fornecimento do material reciclado, à Polibrasil pela caracterização termomecânica, ao prof. Antônio Gouveia de Souza (UFPB - Campus I) pela caracterização espectroscópica e ao Prof. Marcus Vinicius Lia Fook (UFPB/DEMa - Campus II) pela colaboração prestada em várias etapas deste trabalho.

Referências Bibliográficas

1. Mano, E.B.; Oliveira, C.M.F.; Pacheco, E.B.A. - J. de Plásticos, Niterói, nº. 794/795, Abril (1991).
2. Bucquoye, M. E. - Unido, 14 p. (1982).
3. Gonçalves, E.E.O.; Brito, M.O.C. - CBPol. I, nov/1991, S.P., Anais, vol. I, ABPOL, 473, 60-62.
4. Anon. - Plásticos em Revista, 363, 8 (1994).
5. Fairbanks, M. - Rev. Plást. Moderno, 220, 23 (1992).
6. Catellanos, O.L. - Revista de Plásticos Modernos, 340, 665 (1984).
7. Schalles, H. - Plásticos Universales, 16, 4, 49 (1992).
8. Alter, H. - Encyclopedia of Polymers Science and Engineering, 5, 103 (1986).
9. Sadrnoghagh, C.; Scott, G. - Eur. Polym. Journal, 16, 1037 (1980).
10. Alcântara, R.L. - Seminário Apresentado ao Curso de Mestrado em Engenharia Química. 26 p. fev/1995, Campina Grande - PB.
11. Erickson, D. - Plastic World, 47, 9, 39 (1989).
12. Padula, M.; Sarantópoulos, C.I.G.L.; Ardito, E.F.G.; Garcia, E.H.C.; Oliveira, L.M.; Alves, R.M.V. - Embalagens Plásticas - Controle de Qualidade - ITAL, Campinas (1989).
13. Collins, E.A.; Bares, J.; Billmeyer, F.W. - "Experiments in Polymer Science", John Wiley & Sons, Inc., New York (1973).
14. La Mantia, F.P. - Polym. Degr. and Stab., 37, 145 (1992).
15. La Mantia, F.P. - Polym. Degr. and Stab., 42, 213 (1993).
16. Benachours, D.; Achacki, F.; Chouli, B. - Proceedings of SPE - Ante'c 90, 1222-1224 (1990).