

RECICLABILIDADE DO POLI(TETRAFLUOROETILENO-CO-PERFLUOROPROPIL VINIL ÉTER) (PFA) ATRAVÉS DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS, REOLÓGICAS E MECÂNICAS

Afonso Vicenzi¹, Diego Piazza¹, Edson L. Francisquetti², Mara Zeni^{1,2*}, Ana M. C. Grisa^{1,2}

1. Laboratório de Polímeros—Universidade de Caxias do Sul (UCS), Caxias do Sul, RS – Brazil

2. Pós-Graduação de Materiais – Instituto Federal do RS – Farroupilha – RS Brazil. Correo electrónico: mzandrad71@gmail.com

Recibido: Diciembre de 2020; Aceptado: Enero de 2021

RESUMEM

El poli(tetrafluoroetileno–co–perfluoropropil vinil éter) (PFA) es un fluoropolímero utilizado en aplicaciones de alto desempeño que requiere una excelente inercia química y estabilidad térmica y debido a su amplia aplicación hay generación de desechos en el procesamiento, y la incorporación de desechos está dirigida a obtener un nuevo producto, que tenga propiedades similares a los materiales que lo componen. El objetivo de este trabajo es evaluar la reciclabilidad de (PFA) por extrusión a través de propiedades térmicas, reológicas y mecánicas. Las muestras de PFA reciclado mostraron un aumento en el índice de fluidez, reducción del módulo de almacenamiento, de la tensión en la fuerza máxima, y rotura del módulo de deformación y pérdida de masa por abrasión en relación al PFA virgen. El uso de PFA reciclado se puede utilizar en aplicaciones cuyas tensiones mecánicas no están relacionadas con la fatiga y la fluencia del material.

Palabras clave: poli (tetrafluoroetileno–co–perfluoropropil vinil éter), reciclaje, propiedades térmicas, propiedades reológicas, propiedades mecánicas.

ABSTRACT

The poly(tetrafluoroethylene–co–perfluoropropyl vinyl ether) (PFA) is a fluoropolymer used in high performance applications that require excellent chemical inertness and thermal stability and due to its wide application no generation of waste in the processing, and waste incorporation seeks a new product, which has similar properties to those materials that compose it. The objective of this study is to evaluate the recyclability of (PFA) by extrusion through thermal, rheological and mechanical properties. Samples of recycled PFA revealed an increased melt index, reduction of storage modulus in tension maximum strength and rupture modulus of elasticity and weight loss by abrasion compared to virgin PFA. The use of recycled PFA can be used in mechanical applications whose requests are not related to fatigue and creep of the material.

Keywords: poly(tetrafluoroethylene–co–perfluoropropyl vinyl ether), recycling, thermal properties, rheological properties, mechanical properties.

INTRODUÇÃO

O aumento do volume de resíduos sólidos resultante da crescente utilização de material polimérico no setor industrial revela a problemática do acumulo em aterros, uma vez que estes materiais têm um longo tempo de degradação. A conscientização da necessidade de reduzir os impactos ambientais levou a um aumento das buscas para a eliminação adequada desses resíduos da reciclagem, reutilização e recuperação [1].

Na área empresarial, o objetivo é criar alternativas que permitam um novo emprego do resíduo, sem alterar significativamente as características do material, mantendo o máximo possível das suas propriedades e do seu valor agregado. A reciclagem é a melhor solução para desafios ambientais impostos à indústria de materiais poliméricos [2].

Os fluoropolímeros, biomaterial e bioinerte, estão entre os polímeros mais versáteis e devido a sua alta estabilidade térmicos, resistência química possui uma gama de aplicações [3–5]. O poli(tetrafluoroetileno–co–perfluoropropil vinil éter) (PFA) é um fluoropolímero utilizado em aplicações de alto desempenho que requerem excelente inércia química e estabilidade térmica [6].

Os produtos produzidos com PFA podem oferecer temperaturas de trabalho contínuas de até 260°C, com uma resistência superior à fluência em altas temperaturas e excelente flexibilidade a baixas temperaturas.

Devido à extensa possibilidade de processamento e aplicações a reincorporação do resíduo de PFA na obtenção de um novo produto e a verificação de suas propriedades é de suma importância para garantir que o novo produto apresente propriedades semelhantes as do material virgem.

A reciclagem de materiais é um fator importante da pesquisa, podendo ser combinada para atender às necessidades ambientais e mercadológicas. O presente trabalho tem como objetivo avaliar a reciclagem do PFA por extrusão através das propriedades térmicas, reológicas e mecânicas.

PARTE EXPERIMENTAL

Material. O poli(tetrafluoroetileno–co–perfluoropropil vinil éter) PFA, *grade 340X* da *Chemours Inc.*, com índice de fluidez 13,5 g.10 min⁻¹ e ponto de fusão 306 °C foi fornecido no formato de *pellets* para moldagem e extrusão pela empresa da *DuPont* do Brasil S.A.

Preparação dos corpos de prova. Os *pellets* de PFA virgem foram extrudados em uma extrusora mono rosca da marca *Miotto*, de diâmetro de rosca de 45 mm e L/D 25 na temperatura 415 a 417°C. O material extrudado foi granulado em um moinho da marca *Primotécnica*, modelo P1001, com 4 HP de potência. Os corpos de prova de PFA virgem e moído foram obtidos em uma mini injetora de pistão pneumática na temperatura de 500 a 530°C.

Caracterização. A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos corpos de prova foi realizada com taxa de aquecimento de 10°C. min⁻¹, com temperatura de –50 a 400°C sob atmosfera de N₂ em um equipamento *Shimadzu*, modelo DSC–60. O índice de cristalinidade (X_c) do PFA virgem e moído foi determinado segundo Eq.1.

$$X_c (\%) = \frac{[\Delta H_m]}{[\Delta H_m^o]} \cdot 100\% \quad (1)$$

Onde: X_c é o índice de cristalinidade, ΔH_m entalpia de fusão experimental do polímero e ΔH_m^o a entalpia de fusão teórica do polímero 100% cristalino, que de acordo com a literatura é de 67 J·g⁻¹.

O ensaio de índice de fluidez foi realizado em equipamento *Dynisco* D 4001 Hv segundo a norma ASTM D 1238-13 (350°C·5 kg⁻¹).

As análises reológicas foram realizadas em um reômetro da marca *Anton Paar*, modelo *Physica MCR 301*, segundo norma ASTM D7395-07 (2012), a uma temperatura de 400°C com faixa de frequência de 10⁻³ à 1.000 rad·s⁻¹.

O ensaio de resistência à tensão sob tração, com corpos de prova tipo 1 BA, foi realizado em uma máquina universal de ensaios, marca *EMIC DL 3000*, célula de carga de 500 kgf e velocidade de 50 mm·min⁻¹. Foram ensaiados 5 corpos de prova de cada amostra nas mesmas condições de umidade (50%) e temperatura (25°C ± 2).

O ensaio de abrasão foi realizado segundo a norma ASTM D 5963-04 (2015), em uma máquina de abrasão com cilindro rotativo da marca *Martec*. Os corpos cilíndricos (16 mm de diâmetro e 2 mm de espessura) foram pesados antes e após a submissão ao ataque da lixa de desgaste do tipo P60, fixada sobre o cilindro rotativo, com percurso de ensaio de 40 metros. A massa das amostras foi determinada em uma balança analítica e a porcentagem de perda de massa foi determinada pela Eq. 2.

$$P_m = \left[\frac{M_{cpi} - M_{cpe}}{M_{cpi}} \right] \cdot 100\% \quad (2)$$

Sendo: P_m a perda de massa; M_{cpi} é a massa inicial do corpo de prova e M_{cpe} é a massa do corpo de prova, após ensaio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os valores da análise térmica das amostras de PFA virgem e moído.

Tabela 1. Transições térmicas do PFA virgem e PFA moído

1º Aquecimento			Resfriamento			2º Aquecimento		
PFA	T _m (°C)	ΔH _m (J·g ⁻¹)	X _c (%)	T _c (°C)	T _m (°C)	ΔH _m (J·g ⁻¹)	X _c (%)	
Virgem	311	28	42	282	311	41	61	
Moído	310	24	36	282	310	42	62	

A entalpia de fusão está diretamente relacionada à percentagem de cristalinidade sendo que a cristalinidade do PFA virgem é de 42%, e do moído é de 36%.

No segundo aquecimento, o PFA virgem e PFA moído apresentaram 311 e 310°C de ponto de fusão, a entalpia de fusão de 41 J·g⁻¹ e o grau de cristalinidade de 61% para o PFA virgem e para 42 J·g⁻¹ e 62% para o PFA moído.

A análise de DSC evidenciou uma transição de menor entalpia, no primeiro aquecimento em torno de -5°C , possivelmente devido a maior mobilidade molecular do PFA, em função do oxigênio presente na estrutura, permitindo um rearranjo no cristal ou na região de transição entre o cristal e a fase amorfica durante a rampa de aquecimento ou resfriamento [3,7,8]. A Tabela 2 apresenta o índice de fluidez do PFA virgem e moído.

Tabela 2. Resultados de índice de fluidez do PFA virgem e moído

PFA	Índice de Fluidez $\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}$
Virgem	$10,57 \pm 0,16$
Moído	$11,07 \pm 0,12$

O índice de fluidez do PFA moído apresentou aumento em torno de 4,7% provavelmente devido à exposição térmica na extrusão e a cisão das cadeias. O material reciclado, ao ser submetido a várias etapas de processamento, se degrada e a diminuição do peso molecular gera mudanças no seu comportamento de fluxo e o aumento do índice de fluidez [3,10].

A Figura 1 ilustra o comportamento da viscosidade complexa das amostras de PFA.

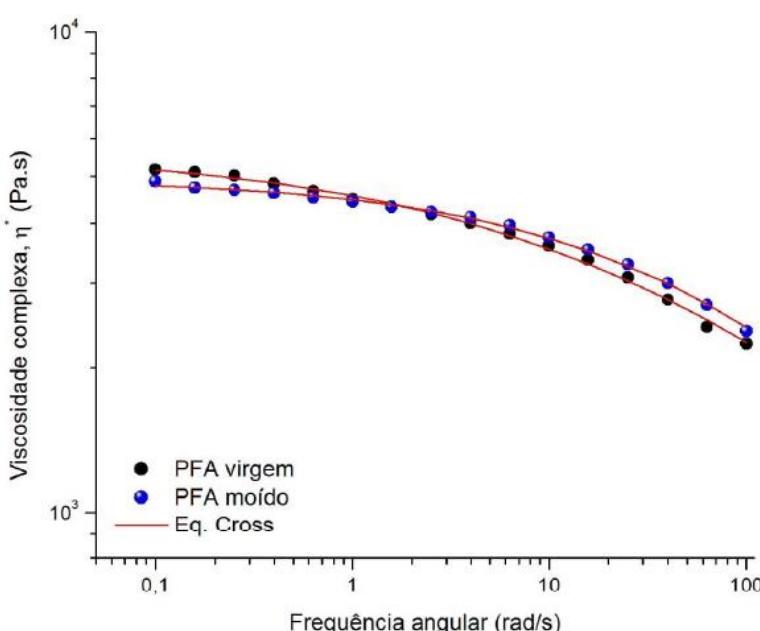


Figura 1. Comportamento da viscosidade complexa em função da frequência angular das amostras de PFA

As amostras apresentaram um comportamento Newtoniano em baixas frequências, e, em altas frequências, um início de comportamento pseudoplástico. Antes da intersecção das curvas o PFA virgem apresenta maior viscosidade e após a intersecção observa-se a redução da viscosidade,

a qual pode estar relacionada com contaminação ou impureza, o que corrobora com os resultados de aumento do índice de fluidez.

O PFA moído apresenta característica pseudoplástica, possivelmente devido à redução de massa molar, provocada por reações de cisão termomecânicas que originam o surgimento de radicais livres. O valor de η_0^* diminui para o PFA moído.

As curvas de módulo de perda e armazenamento em função da frequência são ilustradas nas Figura 2. As amostras apresentaram comportamento pseudo-líquido viscoso e em todas as faixas de frequência há preponderância no módulo de perda. A região terminal do comportamento viscoelástico de materiais poliméricos é caracterizada por dependências de lei de potências para o módulo de armazenamento ($G' \sim \omega^2$) e perda ($G'' \sim \omega^1$) [11].

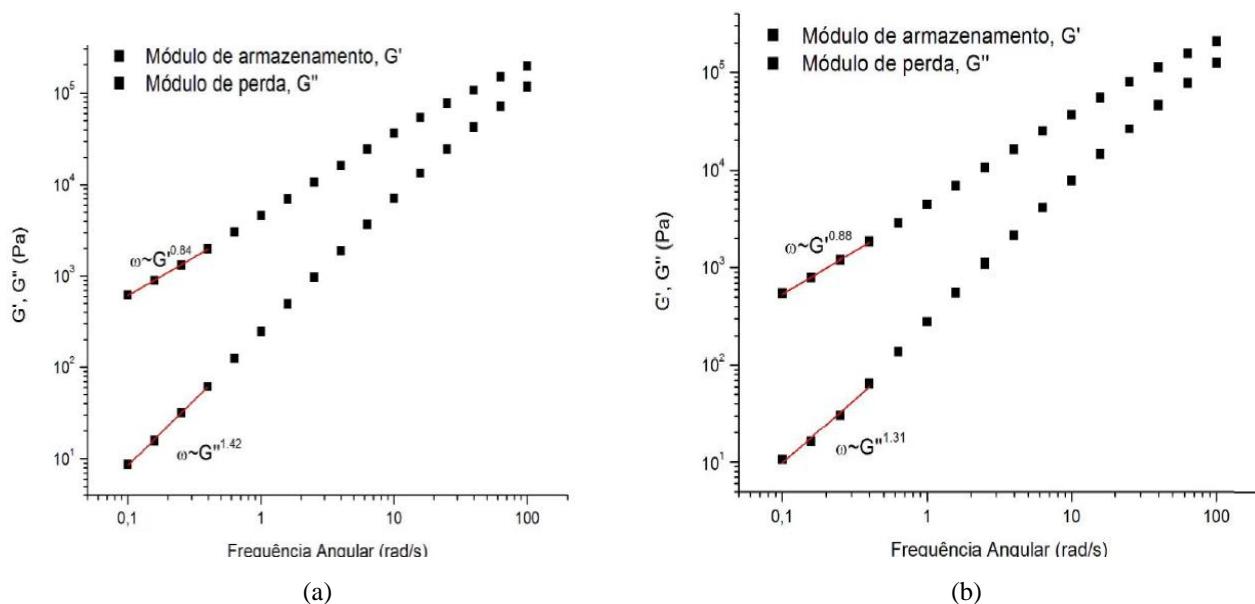


Figura 2. Módulo de armazenamento e perda em função da frequência angular (a) PFA virgem e (b) PFA moído

Para a amostra virgem, os expoentes encontrados na região terminal foram $G' \sim \omega^{1.42}$ para o módulo de armazenamento e $G'' \sim \omega^{0.84}$ para o módulo de perda. Para o PFA moído os valores encontrados foram de $G' \sim \omega^{1.31}$ e $G'' \sim \omega^{0.88}$, evidenciando que as cadeias que passaram por um processo de moagem se distanciam mais que um polímero ideal.

O módulo de armazenamento do PFA moído é 8% menor que o PFA virgem, o que está relacionado à redução do peso molecular, gerando um sistema mais viscoso e menos elástico.

Na Tabela 3 com relação aos resultados da análise de resistência à tração das amostras de PFA observou-se uma diminuição da deformação da ruptura do PFA moído em relação ao PFA virgem e um aumento do módulo de elasticidade do material, ou seja, este se torna mais rígido e mais frágil. Não ocorreu uma diferença significativa do módulo de elasticidade nos materiais,

evidenciando que a diminuição do peso molecular do PFA não altera as propriedades mecânicas durante a deformação elástica devido ao alto impedimento histérico presente na estrutura molecular do PFA e a alta taxa de cristalinidade. Na fusão das cadeias moleculares do polímero, no processo de injeção, ocorre a quebra das cadeias com menores emaranhamentos das mesmas e uma diminuição na resistência à tração [12,13].

Tabela 3. Valores de resistência à tração para as amostras de PFA virgem e moído

	Deformação (%)	Tensão na força máxima MPa	Módulo de elasticidade MPa	Tenacidade J
Virgem	287,6 ± 25,0	18,96 ± 0,64	191,74 ± 5,69	29,18 ± 3,27
Moído	164,2 ± 42,4	15,44 ± 0,15	192,94 ± 3,21	14,88 ± 4,49

O PFA moído apresentou um aumento de 57% na deformação até a ruptura, uma redução significativa de 3,52 MPa na propriedade de tensão na força expressiva e 51% na tenacidade. Estes resultados estão relacionados à degradação do PFA durante o processamento, devido à cisão da cadeia molecular e a possivelmente a contaminação do material durante as etapas de processamento.

A Tabela 4 apresenta os resultados de perda de massa no ensaio de resistência à abrasão do PFA virgem e moído.

Tabela 4. Resultado de perda de massa por abrasão para as amostras de PFA virgem e moído.

PFA	Percentual de perda de massa (%)
Virgem	28,40 ± 1,19
Moído	31,11 ± 0,42

Observou-se que o PFA moído exibiu perda de massa por abrasão de 2,71% provavelmente devido à diminuição do peso molecular, que está relacionado com a diminuição do número das ligações covalentes.

CONCLUSÕES

O PFA virgem e moído não apresentou alterações significativas com relação à estabilidade térmica e apresentaram módulos de perda e armazenamento são similares. O PFA virgem apresentou melhor desempenho nas propriedades de resistência à tração. Em função dos resultados obtidos neste estudo é viável a utilização do PFA moído, em função dos investimentos necessários na aquisição e desenvolvimento de equipamentos que permitam a sua recuperação. O uso deste

material reprocessado seria aceito em aplicações cujas solicitações mecânicas fossem menos críticas.

Agradecimentos. Os autores agradecem a UCS, ao IFRS e ao CNPq pelo apoio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Almeida C, Giannetti B “Ecologia Industrial: Conceitos, ferramentas e aplicações”. Ed. Edgard Blücher, São Paulo, 2006.
2. De Paoli M “Degradação e Estabilização de Polímeros”. Editora Artliber, São Paulo 2008.
3. Ebnesajjad S, *Melt Processible Fluoroplastics: The Definitive User's Guide and Data Book*. Plastics Design Library, William Andrew Publishing, (Elsevier), New York, 2002
4. Parada M, Almeida A, Muntele C, Muntele D, *Surface Coating Technology*, **196**(1–3), 378 (2005).
5. Hench L, *Biomaterials*, **19**(16), 1419 (1998).
6. Siljegovic M, Kacarevic-Popovic Z, Bibic Z; Jovanovic Z, Maletic S, Stchakovsky M, Krkljes A, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, **269**(7), 708 (2011).
9. Hintzer K, Lohr G, *Modern Fluoropolymers: High Performance Polymers for Diverse Applications*. Ed., J. Scheirs, John Wiley & Sons, Chichester, UK, 1997
10. Starkweather H, *Macromolecules*, **19** (4), 1131 (1986)
11. Cardona F, Maeji G, Firas J, Pereira R, *Polymer Degradation and Stability*, **74**(2), 219 (2001)
12. Pisanu L, Ueki M, Melo T, *Influência do teor de polietileno reciclado nas propriedades mecânicas e de tensão físsuramento de peças obtidas no processo de rotomoldagem*. São Paulo: Plastshow, 2008.
13. Wu J, Haddad T, Kim G, Mather P, Patrick T, *Macromolecules*, **40**(3), 544 (2007)