

AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA RADIAÇÃO IONIZANTE SOBRE A POLIAMIDA-6 RECICLADA POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO(IR) E MEDIDAS DE ÍNDICE DE FLUIDEZ

Maria Cecília Evora^{}; Odair Lelis Gonzalez^{*};
Rita C.L.Dutra^{**}; Milton F. Diniz^{**}
Helio Wiebeck^{***}; Leonardo G. de Andrade e Silva^{****}*

^{*} CTA/ Instituto de Estudos Avançados/EFA-A,
Caixa Postal 6044
12231-970, São José dos Campos-SP, Brasil
cecilia@ieav.cta.br

^{**} CTA /Instituto de Aeronáutica e Espaço, São José dos Campos- SP.

^{***} Escola Politécnica/USP, São Paulo-SP.

^{****} Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/ IPEN-CNEN/SP, São Paulo- SP.

RESUMO

Neste trabalho são apresentados resultados parciais de um conjunto de ensaios e análises realizadas em laboratórios do CTA e IPEN para caracterização da poliamida-6 reciclada e irradiada com elétrons de 1,5 MeV, com a dose de 500 kGy. As amostras foram analisadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), nas regiões do infravermelho médio (MIR) e distante (FAR), para avaliar se existem mudanças significativas nas regiões IR de grupos amida, decorrentes da irradiação da poliamida. Características relativas do índice de fluidez medido foram utilizadas para auxiliar à avaliação da reticulação do material irradiado.

I. INTRODUÇÃO

No Brasil, a quantidade de plásticos de engenharia reciclados vem aumentando significativamente e a reciclagem da poliamida-6 exige cuidados especiais. As alterações que as sucessivas reciclagens promovem já estão sendo estudadas e, em geral, ocorrem quebras de estruturas, diminuição de massa molar, aumento do índice de fluidez e diminuição da resistência mecânica¹.

A radiação ionizante, ao interagir com polímeros, transfere energia aos átomos da cadeia polimérica, provocando modificações permanentes na sua estrutura físico-química. Tais modificações podem resultar na reticulação ou na cisão das cadeias poliméricas, processos simultâneos e concorrentes, cuja preponderância de um ou outro depende principalmente da dose de radiação com que foi tratado o material².

Em trabalho anterior², as amostras virgens e recicladas de poliamida-6 irradiadas com feixes de elétrons provenientes do acelerador linear eletrostático JOB 188 de 1,5 MeV do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), com as doses de 50, 100, 200, 300 e 500 kGy (taxa de 22,61 kGy/s), foram submetidas a ensaios de termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), permitindo o acompanhamento do processo de reticulação em função da dose de radiação. Nas curvas térmicas (TG e DSC) das amostras recicladas, observou-se a formação de um pico endotérmico, após a temperatura de fusão, que desaparece com o aumento da dose de radiação.

A espectroscopia IR é uma técnica de identificação e caracterização de compostos orgânicos, inorgânicos e poliméricos e, portanto, pode ser útil para uma variedade de estudos³⁻⁴. Basicamente, o que se mede é a fração da energia transmitida em relação à incidente em função do comprimento de onda.

O estudo das alterações espectrométricas na região espectral IR (aparecimento, aumento, diminuição ou desaparecimento de bandas em espectros IR) sobre polímeros constitui uma das mais importantes linhas de pesquisa desenvolvidas no Laboratório Instrumental (CIN) da Divisão de Química (AQI) do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) do Centro Técnico Aeroespacial (CTA)⁴⁻⁶, onde foram realizadas as medidas reportadas no presente trabalho.

Existem diferentes técnicas de preparação de amostras para análise IR. Transmissão é a técnica mais antiga para a obtenção de espectros³. Nesta técnica, um raio IR incidente passa através de espécies de superfície e do interior das amostras⁴.

A aplicação da técnica de transmissão na região MIR (4000 a 666 cm⁻¹), é uma boa prática para avaliação de materiais, sendo normalmente adotada para o estudo mais adequado das alterações espectrométricas decorrentes de tratamentos^{6,7}. Bandas na região⁸ FAR (700 a 200 cm⁻¹) podem também ser úteis na caracterização da estrutura polimérica.

Neste trabalho, as amostras granuladas, virgem, reciclada, não irradiada e irradiada à 500 kGy, foram analisadas por IR para avaliar se existem mudanças

significativas nas regiões IR de grupos amida, decorrentes da irradiação da poliamida. Características relativas às medidas de índice de fluidez, obtidas no CIN, foram utilizadas para auxiliar a avaliação de reticulação do material irradiado.

II. PARTE EXPERIMENTAL

A poliamida-6, virgem e reciclada, fornecida pela Radciplastics, granulada, foi irradiada no acelerador de elétrons do IPEN, com feixes de elétrons provenientes de um acelerador linear eletrostático JOB 188 de 1,5 MeV e corrente de 25 mA com dose de radiação de 500 kGy, a uma taxa de dose de 22,61 kGy/s.

As análises FTIR foram conduzidas com o espectrômetro FTIR SPECTRUM 2000 da Perkin-Elmer (resolução 4 cm^{-1} ; ganho 1; 4000 a 400 cm^{-1} para análise MIR e até 250 cm^{-1} para a região FAR, 40 varreduras). As amostras foram preparadas para as análises MIR e FAR por meio de duas técnicas de transmissão^{6,9}: filme vazado em ácido fórmico e pastilha de CsI (1,2:400 mg).

Foram determinados os índices de fluidez¹⁰ (MFI) dos materiais, adotando-se as seguintes condições: (a) as amostras foram secas a 100°C; (b) a temperatura de ensaio foi baseada nos pontos de fusão de cada material, 227°C; (c) a carga padrão utilizada foi 2,16 kg; (d) a massa média em gramas das amostras recolhidas foi 0,3g e (e) recolhimento das amostras em intervalos de 10 s. Foram realizados 10 ensaios para cada amostra.

III. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Análise MIR

As bandas no IR médio que caracterizam poliamidas são devidas à ligação peptídica¹¹: 3300 cm^{-1} (grupo NH), 1650 cm^{-1} (grupo CO), 1550 cm^{-1} (grupo NH). Embora estas bandas falhem para diferenciar poliamidas de outros polímeros contendo grupos NH, outras bandas remanescentes exibem diferenças características, especialmente na região de 800 a 200 cm^{-1} , permitindo a diferenciação dos diferentes tipos de poliamidas.

Na poliamida-6, bandas em 1135 cm^{-1} e 934 cm^{-1} têm sido atribuídas às regiões amorfas e cristalinas¹². Embora exista evidência de tais mudanças na poliamida-6, estas não podem ser conclusivas somente a partir do espectro IR. Entretanto, existe citação na literatura¹² de uma banda desenvolvida em 3450 cm^{-1} sob irradiação γ na presença de ar, que foi atribuída ao grupo COOH. Embora esta absorção esteja na faixa deste grupo e deva ser considerado o histórico da amostra, deve-se lembrar que o grupo OH, decorrente da umidade do KBr utilizado na preparação da amostra, absorve nessa mesma região, bem como o fato de que a amostra é higroscópica. Seria recomendado avaliar a região de COOH em torno de 1700 cm^{-1} .

Deste modo, com as devidas ressalvas, incluindo interações entre solventes e polímero, as amostras foram analisadas sob a forma de filmes, e na Figura 1 são comparados espectros IR destes filmes vazados em ácido

fórmico de poliamida-6 virgem, reciclada, e irradiada a 500 kGy. É interessante citar que além do alargamento da banda de OH (3450 cm^{-1}) observa-se outra em 1710 cm^{-1} mais evidentemente no espectro do filme vazado da amostra de poliamida-6 reciclada irradiada. Este fato sugere a presença de grupo⁹ COOH, provavelmente, formado pela irradiação, e não de ácido fórmico remanescente, desde que sua carboxila absorve em 1724 cm^{-1} . É também observada outra banda em 1734 cm^{-1} , região de grupos ácidos e éster no espectro da poliamida reciclada. Este conjunto de bandas sugere alteração na estrutura, com a formação de novos grupos.

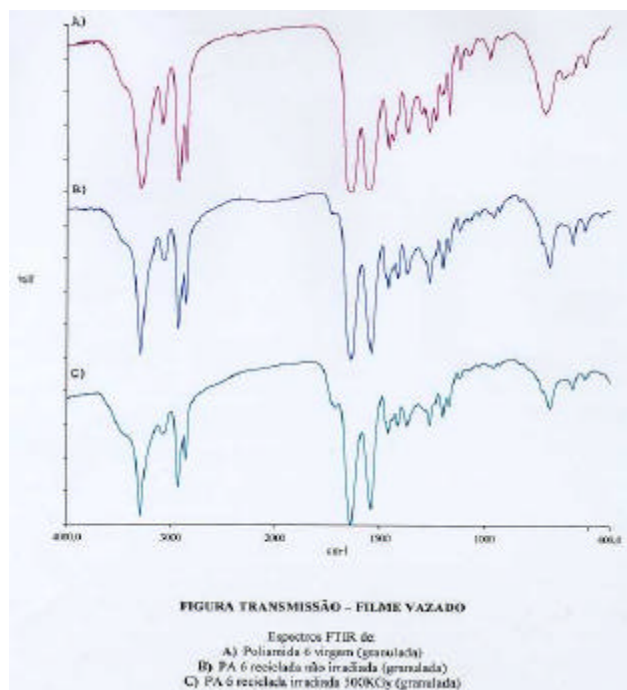


Figura 1 – Espectros MIR (transmissão) de filmes vazados de amostras de poliamida, virgem, reciclada e irradiada a 500 kGy

Análise FAR

A região FAR é útil para a análise de polímeros com a mesma estrutura química, mas diferentes conformações ou taticidade ou cristalinidade. As poliamidas podem cristalizar-se em diferentes formas polimórficas, portanto a análise na região FAR pode ser interessante. O aspecto desvantajoso da análise FAR em polímeros é que interações ao acaso, dentro e entre moléculas polares, podem produzir alargamento de bandas.

Na região FAR⁸ as bandas que podem ser usadas para caracterizar o grupo amida em poliamidas são: 690 cm^{-1} (grupo NH), 630-650, 625, 580 cm^{-1} (grupo C=O), 290 – 360 cm^{-1} (grupo CONC).

Na Figura 2 são comparados dos espectros FTIR parciais (800 a 250 cm^{-1}) das amostras de poliamida virgem, reciclada e irradiada a 500 kGy com espectro de poliamida 6 encontrado na literatura⁸. Embora não muito definidos, devido às intensidades características das bandas associadas à redução da faixa espectral, sugerem que há mudanças sutis que podem ser ou não devidas aos processos de reciclagem e

irradiação. O que é interessante observar é que a amostra de poliamida virgem mantém as características do espectro de referência da literatura, entretanto existe maior alargamento de bandas nas regiões de grupos NH e CONC nos espectros das amostras de poliamida- 6, reciclada e irradiada a 500 kGy.

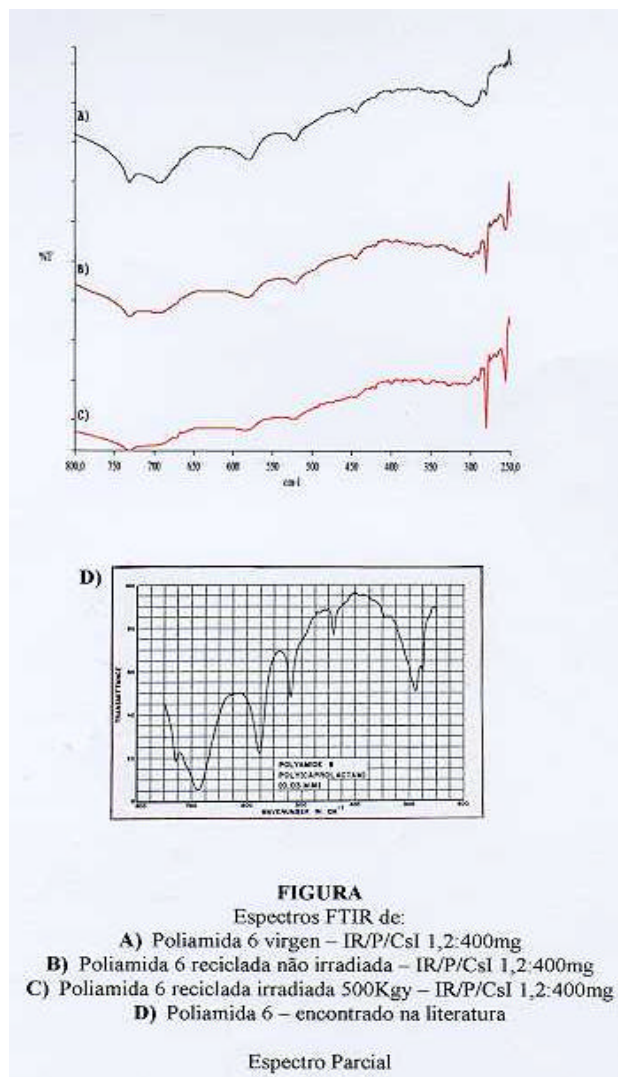


Figura 2 – Espectros parciais FAR (800 a 250 cm^{-1}) das amostras de poliamida virgem, reciclada e irradiada a 500 kGy

Determinação do índice de fluidez (MFI)

MFI é definido como uma medida, a uma determinada temperatura, da quantidade de material extrusado, em gramas, por 10 minutos¹³. É recomendado, entretanto, que as correlações desse parâmetro com as propriedades dos polímeros devam ser efetuadas com cuidado, tendo em vista que a determinação do MFI é influenciada por um grande número de variáveis¹³.

Por outro lado, uma aferição interlaboratorial feita entre 28 laboratórios brasileiros em 1993 mostrou precisão e exatidão para resultados de MFI de polietileno de baixa densidade¹⁴ (PEBD).

Normas e procedimentos têm sido recomendados para a determinação de MFI em polímeros¹⁵. O procedimento adotado foi baseado nas metodologias indicadas na literatura. Há, inclusive, recomendações de que condições especiais sejam adotadas para um material em particular, como por exemplo, que a temperatura de ensaio seja baseada nos pontos de fusão das amostras.

Na Tabela 1 são apresentados os valores médios obtidos para as amostras de poliamida 6 virgem e reciclada. A amostra de poliamida irradiada não fluíu, mesmo à temperatura de 270 $^{\circ}\text{C}$, indicando a formação de ligações cruzadas devido ao alto grau de reticulação que deve ter sido atingido. Por outro lado, o maior valor do índice de fluidez encontrado para a amostra, dentro das condições utilizadas, confirma a maior fluidez do polímero reciclado devido à menor massa molecular.

Tabela 1 – Valores médios de medidas de MFI para amostras de poliamida-6, virgem e reciclada

Amostra	Valor médio de 10 medidas MFI (g/10 min)
Poliamida 6 virgem	19,3
Poliamida 6 reciclada	22,6

IV. CONCLUSÕES

A avaliação de amostras de poliamida-6 virgem, recicladas e irradiadas a 500 kGy, nas regiões MIR e FAR, dentro dos limites de detecção das técnicas sugeriu que existe a formação de grupos OH e COOH e/ou C=O nas amostras recicladas e irradiadas a 500 kGy. Existem ainda indícios de mudanças de estruturas relacionadas com grupos NH e CONC.

A avaliação reológica das amostras de poliamida virgem, reciclada e irradiada a 500 kGy indicou que há formação de ligações cruzadas na amostra irradiada, provavelmente em alto grau que não permitiu a determinação do seu índice de fluidez, mesmo a 270 $^{\circ}\text{C}$, e está relacionada com a dificuldade de formação de filme para a análise FTIR. Por outro lado, o maior valor do índice de fluidez encontrado para a amostra reciclada, dentro das condições utilizadas, confirma a maior fluidez do polímero reciclado devido à quebra de estruturas e menor massa molecular.

V. REFÊRENCIAS

- [1] WIEBECK H.; BERNARDO, A.; MARTINI A. M.; ASCIUTTI, S. A.; OLIVEIRA, M.G.; YAL, C. H., **Modificação das Propriedades Mecânicas da Poliamida-6 em reciclagens sucessivas**. In: VI Simpósio Latino

Americano de Polímeros, IV Congresso Iberoamericano de Polímeros, IV Simpósio Chileno de Química y Fisicoquímica de Polímeros, October 25-28, 1998, Viña del Mar – Chile. Libro de Resúmenes p. 200, Santiago: Sociedad Chilena de Química, 1998.

[2] EVORA, M. C.; GONÇALEZ, O. L.; WIEBECK, H.; MACHADO, L. D. B.; ANDRADE E SILVA, L. G., **Análise dos efeitos da radiação ionizante sobre a poliamida-6 reciclada por termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial**. In: 2^a Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, 1^o Congresso Panamericano de Análise Térmica e Calorimetria, April 9-13, 2000, Poços de Caldas-Minas Gerais-Brazil. Livro de resumos p. 186, ABRATEC, São Paulo, 2000.

[3] GRAF, R. T. ; KOENIG, J. L.; ISHIDA, H., **Introduction to optics and infrared spectroscopic techniques**, Polym. Sci. Technol., vol.36, p. 1-31, 1982.

[4] DUTRA, R. C. L., **Estudo de reação de polibutadieno carboxilado com aziridina através de espectrometria no infravermelho**, Tese de Mestrado, Instituto de Macromoléculas - IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 1984.

[5] DUTRA, R.C.L., **Modificação de fibras de polipropileno. Com EVA funcionalizado**, tese de Doutorado, IMA/UFRJ, 1997.

[6] DUTRA, R.C.L, TAKASHASHI, M.F.K., DINIZ, M.F., **Importância da Preparação de Amostras em Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) na Investigação de Constituintes em Materiais Compostos**, Polímeros: Ciência e Tecnologia, ano V, n 1, jan/mar, p.41-46, 1995.

[7] DUTRA, R.C.L., SOARES, B.G., CAMPOS, E.A., MELO, J.D.G., SILVA, J.L.G., **Composite Materials Constituted by a Modified Polypropylene Fiber and Epoxy Resin**, Journal of Applied Polymer Science, vol. 73, p. 69-73, 1999.

[8] HUMMEL, D.O, **Infrared Spectra of Polymers in medium and long wavelength regions**, p.101, Interscience Publishers, N.Y., 1967.

[9] SMITH, A.L., **Applied Infrared Spectra**, John Wiley & Sons, N. Y., 1979.

[10] ASTM D 1238 –88, **Standard test method for flow rates of thermoplastics by extrusion plastometer** American Society for Testing and Materials, Philadelphia.

[11] URBANSKI, J., **Handbook of Analysis of Synthetic Polymers and Plastics**, John Wiley & Sons, N. Y., 1977.

[12] GUPTA, M.C., PANDEY, R.R., **g- Irradiation of Nylon 6**, Journal of Polymer Science, vol. 26, p.491-502,

1988.

[13] ROCHA, M. C. G., COUTINHO, F. M. B., BALKE S., **Índice de fluidez: uma variável de controle de processos de degradação controlada de polipropileno por extrusão reativa**, Polímeros: Ciência e Tecnologia, p. 33-37, Jul/Set, 1994.

[14] FRANCO FILHO, W.Z, JACONIS, S.B., **Aferição interlaboratorial de índice de fluidez – resultados a nível Brasil em 1993**, Polímeros: Ciência e Tecnologia, p. 32-36, out/dez, 1993.

[15] ABNT-NBR 9023, **Termoplásticos – determinação do índice de fluidez**, ago 1985

ABSTRACT

In this work are presented partial results from a set of experiments and analyses performed at CTA and IPEN laboratories for the characterization of the polyamide-6, recycled and irradiated with a 1.5 MeV electron beam with a 500kGy dose. The experimental determinations were carried out using infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR), in the medium infrared region (MIR) and in the far infrared region (FAR), to evaluate if exist significant changes in the infrared absorption region of the amide groups due to the polyamide irradiation. Characteristics relative to the measured fluidity index were used to evaluate the irradiated material crosslinking.