

ESTUDO DA APLICAÇÃO DA RADIAÇÃO GAMA, PARA O APROVEITAMENTO DE APARAS DE POLITETRAFLUOROETILENO (PTFE) POLIMERIZADO POR EMULSÃO

Gerhardyne O. Rosner^{1,2}, Carolina T. Ikari^{1,2}, Otávio M. Moreira², Ana C. F. Oliveira^{1,2}, Helio F. R. Ferreto¹, Luis F. C. P. Lima¹ e Ademar B. Lugo¹

1 Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA),
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242,
05508-900, São Paulo, Brasil
hferreto@ipen.br

2 Faculdades Oswaldo Cruz,
Rua Brig. Galvão, 540,
01151-000, São Paulo, Brasil.

RESUMO

Com aumento das atividades industriais e o uso dos polímeros em todos os setores industriais tem-se intensificado a preocupação ambiental, devido ao acúmulo destes materiais no meio ambiente. Com isso, há necessidade econômica de maximizar o uso de fontes naturais visando obter produtos com elevado potencial de reciclagem. Uma opção encontrada para a reutilização das aparas do PTFE pode ser a copolimerização por enxertia, na qual, um monômero (etileno, 1,3-butadieno, acetileno ou estireno) é adicionado a sua cadeia polimérica. A técnica escolhida para obter a enxertia foi a utilização da radiação gama. O PTFE é submetido a doses de radiação gama, para a obtenção de radicais livres que possibilitarão a enxertia. Durante este estudo comparou-se dois métodos de enxertia por irradiação gama, o método direto que consiste em irradiar as amostras já em presença do monômero e o método indireto, na qual as amostras são irradiadas em atmosfera inerte ou de ar, e posteriormente é adicionado o monômero, gás ou líquido. Neste último método foram enviadas amostras sob atmosfera inerte (N₂). Para a caracterização do copolímero PTFE-g-monômero, foram utilizadas as técnicas de: espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR), análise termogravimétrica (TGA) e derivada (DTG) e percentagem de enxertia pela massa (DOG).

1. INTRODUÇÃO

A indústria de polímeros constitui hoje um dos pilares do estilo de vida contemporâneo. É enorme a quantidade de bens que nos cerca, constituída de material polimérico, uma vez que ele é utilizado em quase todas as áreas das atividades humanas, principalmente nas indústrias automobilística, de embalagens, de revestimentos e de vestuário, e se incorporou de forma permanente ao dia-a-dia de nossas vidas. Isso se deve, também, ao fato de que os materiais poliméricos vêm conquistando muitos mercados pela substituição de outros insumos, como papel, madeira e metais [1,2].

O processo de radiação de polímeros é uma técnica bem estabelecida e eficaz na modificação de propriedades de polímeros. A interação da radiação gama com materiais poliméricos produz radicais livres ao longo da estrutura molecular do polímero tanto em sua região amorfa quanto em sua região cristalina. Os principais efeitos desse processo são reticulação, degradação e cisão da cadeia polimérica. Ocorrem os três efeitos durante o processo e o

predominante dependerá de fatores como estrutura química e morfológica do polímero e o meio em que ocorre a radiação entre outros [3,4].

A enxertia induzida por radiação em polímeros é um método estudado desde 1957 quando Chen e Mesrobian estudaram o mecanismo de copolimerização por enxertia induzida pela radiação, dando novas propriedades físico-químicas e mecânicas ao polímero [3,4].

Estudou-se a possibilidade da utilização do PTFE produzido por emulsão e reciclado, que com aplicação da radiação gama obtém-se radicais livres, para posteriormente a enxertia do monômero (etileno, acetileno, 1,3-butadieno e estireno), obtendo-se o copolímero politetrafluoroetileno-g-monômero, podendo este ser utilizado como aditivo.

Neste estudo comparou-se a obtenção do copolímero por dois métodos; pelo meio de enxertia por via direta, onde o polímero é irradiado na presença do monômero, e enxertia por via indireta quando o polímero é irradiado na ausência do monômero e sob atmosfera inerte. As técnicas de caracterização do copolímero foram cálculo gravimétrico do grau de enxertia (DOG), espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Utilizou-se o PTFE reciclado, proveniente da indústria de fabricação de peças deste material, em forma de fitas e tubos. O PTFE reciclado sofre um pré-tratamento que consiste em lavar com um desengordurante e micronizar via radiação gama.

Os monômeros gasosos utilizados foram: o acetileno, o etileno e o 1,3-butadieno com pureza maior que 99%, todos praticamente isentos de oxigênio. Assim como o nitrogênio gasoso puro, os monômeros utilizados foram adquiridos da White Martins. O tolueno 99% adquirido da Vetec e o estireno ($C_6H_5CH:CH_2$) 99 % adquirido da GFS Chemicals, inibidor 4-tert-butilcatecol da Huntsman Ltda

Os recipientes utilizados para irradiação foram sacos plásticos de nylon que têm estanqueidade ao oxigênio e ao monômero. Para irradiação das amostras utilizou-se o irradiador industrial de cobalto 60 da CBE/EMBRARAD — Empresa Brasileira de Radiação, que tem uma atividade em torno de 800.000 Ci e taxa de dose de cerca de 5 kGy/h ($1,03 \times 10^{10}$ MBq).

2.2. Métodos

Os métodos utilizados para a enxertia foram:

- irradiação simultânea (direto): o polímero é irradiado na presença do monômero ou de uma solução monomérica (estireno + tolueno, proporção 1:1).
- pré-irradiação (indireto): o polímero é irradiado sem a presença do monômero e sem a presença de ar, em atmosfera inerte (N_2).

As amostras de PTFE reciclado foram irradiadas a dose de 100 kGy, à temperatura ambiente com taxa de dose de 5kGy/h. No método indireto em atmosfera inerte (N₂), e o método direto foi na presença do monômero.

Após a irradiação pelo método indireto adicionou-se o monômero etileno, acetileno, estireno ou 1,3-butadieno, permanecendo em contato com o PTFE reciclado por 12 dias [5], com agitação. As amostras foram analisadas durante o período de contato com o gás através de seus pesos. Se necessário, foi acrescentado mais gás para que haja a maior enxertia possível.

2.3. Caracterização do Copolímero

Grau de enxertia (DOG) e capacidade de troca iônica (IEC)

O grau de enxertia (DOG, %) foi determinado em todas as amostras após atingirem o peso constante conforme a equação:

$$\text{DOG} = [(m_f - m_i) / m_i] \times 100 \quad (1)$$

sendo m_i e m_f são as massas das amostras do PE antes e depois da enxertia, respectivamente.

Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Foram obtidos os espectros do copolímero PTFE-g-monômero, no intervalo de número de onda entre 400 e 4000 cm⁻¹. Análise por espectroscopia na região do Infravermelho (FT-IR), feita no aparelho Nexus 870 FT-IR da firma Thermo Nicolet.

A Análise Termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG)

As amostras foram aquecidas a 10 °C/min sob aquecimento de 25 a 700 °C, sob atmosfera O₂, de 50 mL/min. Primeiramente houve a decomposição do monômero e, posteriormente, a decomposição do PTFE. O equipamento utilizado foi um analisador termogravimétrico da Mettler Toledo, modelo TGA/SDTGA 851e.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras que foram irradiadas com dose de 100 kGy, sem a pré micronização, e posteriormente adicionado o monômero 1,3-butadieno, não apresentaram enxertia em nenhum dos dois tipos de material reciclado.

Para prosseguir os estudos foi necessário micronizar o PTFE reciclado irradiando com doses de 500 ou 1000 kGy, em atmosfera inerte. Dos dois tipos de PTFE reciclado os que são originados das fitas de veda rosca, após a irradiação tornaram-se pó, mas os que são rebarbas de tubos ficaram apenas quebradiços não sendo possível trabalhar o este material.

Seguindo-se a metodologia descrita anteriormente, utilizando-se somente para o PTFE reciclado micronizado, após a irradiação adicionou-se o monômero, etileno, acetileno ou 1,3-butadieno, até peso constante das amostras. Com o monômero estireno não foi possível determinar a enxertia até peso constante, devido à perda de material durante o processo.

Na tabela 1 são apresentadas as porcentagens de monômero enxertado no PTFE reciclado. Para os monômeros gasosos escolheu o processo indireto, pois conforme a literatura apresenta melhores resultados [5,6].

Tabela 1. DOG em função do método utilizado

Método	Direto	Indireto
Monômero	% enxertia	% enxertia
Acetileno	**	0,0
Etileno	**	0,0
1,3-butadieno	**	21,6
Estireno	*	*

* O material ficou muito intumescido ** experimento não executado

A espectroscopia na região do infravermelho permite acompanhar, por meio das vibrações atômicas ou moleculares, as alterações na cadeia polimérica do substrato, devido à enxertia na cadeia do PTFE e assim, pode-se avaliar a influência da irradiação no PTFE, e da adição de monômeros. Na fig. 1 são apresentados os espectros dos PTFE-g- monômeros. Observam-se, para o monômero estireno, além dos picos correspondentes ao PTFE, que possui pico correspondente ao $-CF_2$, também apresenta os picos de $-CH$, $=C-H$ e de anel aromático do estireno, de números de ondas 700, 3100-3000 e 1600 respectivamente. Mas como foi usado somente ATR, e a incidência da luz é superficial, não foi possível confirmar a enxertia para o acetileno, 1,3-butadieno e etileno, por esta técnica [7].

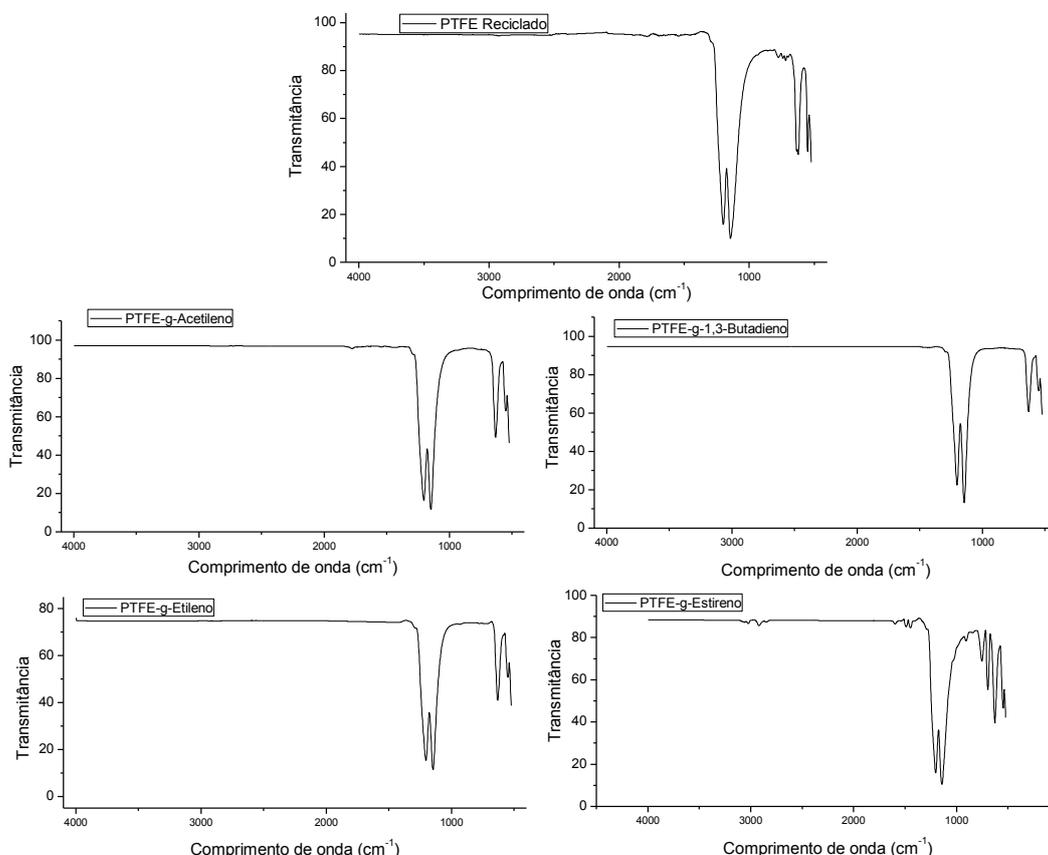


Figura 1. FTIR do PTFE reciclado e do PTFE-g-monômeros que foram processadas

Pode-se determinar a temperatura em que inicia a degradação do polímero pela perda de massa através da análise termogravimétrica.

Na fig. 2 são apresentados o TGA e DTG das amostras que foram processadas pelo método de enxertia direta, e somente com o monômero estireno. Observa-se nos gráficos apresentados na fig. 2 (b), que há uma degradação antes do início da degradação do PTFE reciclado, fig. 2 (a). Na fig. 2 (b) com a enxertia do estireno apresentou-se próximo a temperatura 300°C uma degradação acentuada, correspondendo alto grau de enxertia [6], mesmo que não foi possível medir a DOG.

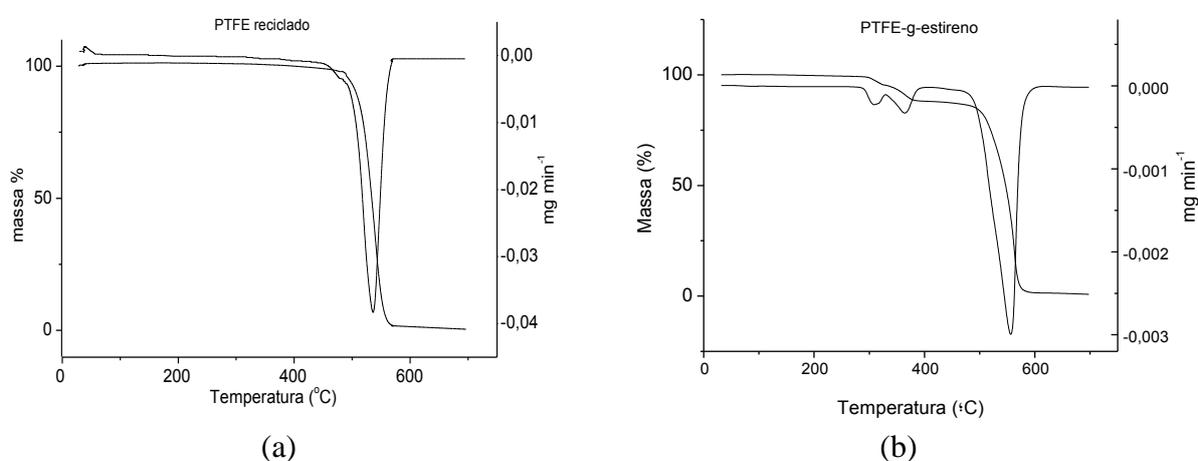


Figura 2. TGA e DTG do PTFE reciclado (a) e do PTFE-g-estireno (b) que foram processadas pelo método direto de enxertia

Na fig. 3 são apresentados o TGA e DTG das amostras que foram processadas pelo método de enxertia indireto. Comparando-se os gráficos da fig. 2 (a), PTFE reciclado, com os gráficos apresentados na fig. 3 (a), (b) e (d) observa que há degradação antes do início da degradação do PTFE reciclado. Nos gráficos da fig. 3 (c), PTFE-g-estireno, apresenta próxima a temperatura 300°C uma degradação acentuada, correspondendo ao estireno. Nos gráficos da fig. 3 (b), PTFE-g-1,3-butadieno apresenta uma degradação acentuada por volta de 400°C, correspondendo a um alto grau de enxertia de 1,3-butadieno. E nos gráficos da fig. 3 (a) correspondendo PTFE-g-acetileno nota-se uma pequena degradação por volta de 500 °C correspondente ao acetileno.

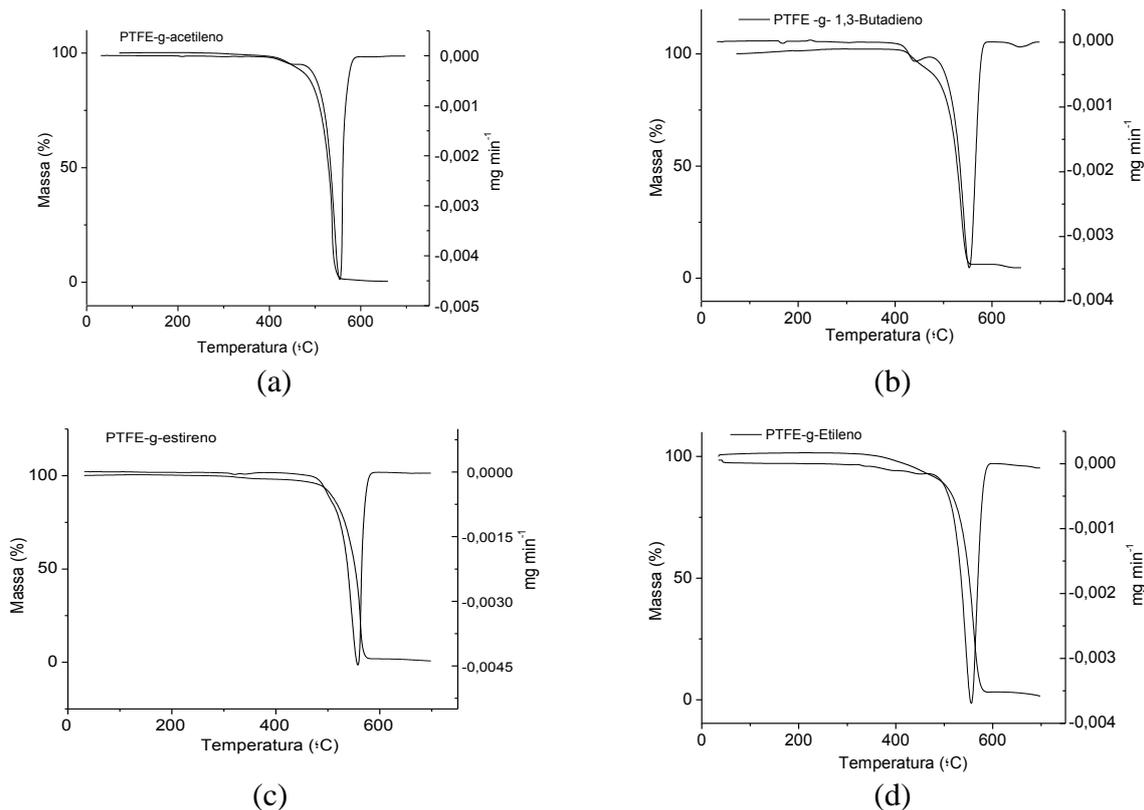


Figura 3. TGA e DTG do PTFE-g-monômeros que foram processadas pelo método indireto de enxertia

4. CONCLUSÃO

A caracterização do PTFE-g-monômero pela análise no infravermelho ATR, as análises termogravimétricas (TGA/DTG) e DOG confirmaram enxertia no PTFE reciclado produzido por emulsão.

Para o monômero estireno o método de enxertia direto apresentou melhores resultados. O método de enxertia indireto apresentou o grau de enxertia descrente respectivamente para os monômeros 1,3-butadieno, estireno e acetileno. E o monômero etileno não foi possível observar a enxertia.

As técnicas de enxertia utilizadas mostraram-se satisfatória, para PTFE reciclado, provenientes de fitas de veda rosca, abrindo novo caminho para a utilização deste material. Para PTFE reciclado em tubos, é necessário mais estudos para micronização antes de iniciar o processo de enxertia.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Sr. Marcelo D. Santucci da Plastifluor Ind. E Com. De Vedações, pelas amostras e à CBE/EMBRARAD – Empresa Brasileira de Radiação pela irradiação

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- C. A. HEMAIS; E. O. R. ROSA; H. M. BARROS. “Observações sobre o desenvolvimento tecnológico e os ciclos da indústria de polímeros no Brasil”. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. **10**, n. 3, p. 149-154, 2000.
- 2- Indicadores. In: Sindicato das Resinas Sintéticas do Estado de São Paulo – SIRESP. Disponível em: http://www.siresp.org.br/indic_br.htm. Acesso em 16 de setembro de 2007.
- 3- A. CHAPIRO. “High Polymers”: *Radiation chemistry of polymeric systems*. . New York, N. Y: In: MARK, H. and MARVELL, C. S.: Interscience, 1962, p 596-691.
- 4- W.K.W. CHEN and R.B MESROBIAN. “Studies on graft copolymers derived by ionizing radiation”. *J. Polym. Science*, vol. **23**, (104), pp. 903, 1957.
- 5- A. OSHIMA; E. KATOH; Y. TABATA. “ESR study on free radicals trapped in crosslinked polytetrafluoroethylene (PTFE)”. *Radiation Physics and Chemistry*, v. **50** n° 6 p. 601-606, 1997.
- 6- H. F. R. FERRETO “Estudo da síntese de copolímero olefínico à base de politetrafluoroetileno (PTFE) por meio da enxertia induzida por radiação gama”. Tese – *Instituto de Pesquisa Energéticas Nucleares – Autarquia associada à Universidade de São Paulo*, 2006.
- 7- L. I. J. SATO; S. K. ICHIZURI; S. ASANO; S. IKEDA; M. IIDA; A. OSHIMA; U. TABATA; M. WASHIO. “Pre-irradiation induced grafting of styrene into crosslinked and non-crosslinked polytetrafluoroethylene films or polymer electrolyte fuel cell applications. II: Characterization of the styrene grafted films”. *European Polymer Journal*, v.**41**, p547 – 555, 2005.