

# ANÁLISE DA DEGRADAÇÃO DO POLIETILENO REPROCESSADO UTILIZANDO FTIR/ATR

## ANALYSIS OF DEGRADATION OF REPROCESSED POLYETHYLENE USING FTIR/ATR

VERA LUCIA XAVIER<sup>1, i</sup>

MARINA G. MODESTO CAMPOS<sup>2, ii</sup>

### RESUMO

O reprocessamento de polietileno (PE) é de grande interesse industrial, com foco ambiental, social e econômico, mas a degradação durante os ciclos de processamento pode comprometer as propriedades do material. Este trabalho teve como objetivo avaliar a degradação de amostras de PE expostas a cinco ciclos consecutivos de reprocessamento (extrusão e injeção). A análise foi conduzida pela técnica de espectroscopia no infravermelho por reflectância total atenuada (FTIR/ATR) para monitorar as alterações químicas do polímero. Os resultados espectrais mostraram um aumento progressivo na banda de absorção em  $1716\text{ cm}^{-1}$ , característica de grupos carbonila (C=O), confirmando a oxidação como o principal mecanismo de degradação, especialmente nos ciclos iniciais. O cálculo do índice de carbonila permitiu quantificar essa evolução. A técnica de FTIR/ATR demonstrou ser uma ferramenta sensível para o monitoramento e controle da qualidade de PE reciclado.

**Palavras-chave:** polietileno; degradação; infravermelho; pós consumo; ATR.

### ABSTRACT

The reprocessing of polyethylene (PE) is of significant industrial interest, driven by environmental, social, and economic factors, yet degradation during processing cycles can compromise the material's properties. This study aimed to evaluate the degradation of PE samples subjected to five consecutive reprocessing cycles (extrusion and injection). The analysis was conducted using Attenuated Total Reflectance Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR) to monitor the polymer's chemical changes. The spectral results revealed a progressive increase in the absorption band at  $1716\text{ cm}^{-1}$ , characteristic of carbonyl groups (C=O), confirming oxidation as the primary degradation mechanism, particularly in the initial cycles. The calculation of the carbonyl index allowed for the quantification of this evolution. The ATR-FTIR technique proved to be a sensitive tool for the monitoring and quality control of recycled PE.

**Keywords:** polyethylene; degradation; infrared; recycled; ATR.

## 1 INTRODUÇÃO

O polietileno é um dos polímeros mais consumidos no mundo (ABIPLAST, 2023), presente em inúmeras aplicações essenciais, desde embalagens a componentes automotivos. No entanto, sua suscetibilidade à degradação termo oxidativa limita sua vida útil e pode comprometer a segurança e a funcionalidade dos produtos

---

<sup>1</sup> Engenheira Química e Pós-graduando em Análises Instrumentais Avançadas na Faculdade de Tecnologia SENAI Mario Amato. E-mail: veraxavierwharton@gmail.com

<sup>2</sup> Me. Engenharia Química e docente na Faculdade de Tecnologia SENAI Mario Amato. E-mail: marina.campos@sp.senai.br.

(FRAGOSO, 2019). A degradação do PE, submetido a múltiplos ciclos de reprocessamento, pode ser monitorada pela técnica de FTIR/ATR (MENA, 2020).

A relevância deste estudo reside em sua abordagem multidisciplinar. Do ponto de vista industrial, a validação de uma metodologia de controle de qualidade ágil para polímeros reciclados. Cientificamente, o trabalho contribui para o entendimento dos mecanismos de avaliação da degradação e valida a aplicação da técnica de FTIR/ATR como uma ferramenta sensível e não destrutiva para análise de superfície.

O objetivo deste trabalho é apresentar um modelo matemático para o acompanhamento da degradação termo oxidativa do PE por meio da espectroscopia no infravermelho (FTIR/ATR) ao longo de cinco ciclos de reprocessamento acompanhando as bandas espectrais indicativas da degradação, quantificar sua evolução através do índice de carbonila e correlacionar o grau de oxidação com o número de processamentos.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

A espectroscopia no infravermelho (FTIR) é uma técnica rápida e eficiente para caracterizar polímeros, pois os grupos funcionais absorvem radiação em regiões específicas, gerando um espectro único (SOUZA, 2019). A análise por reflectância total atenuada (ATR) é particularmente vantajosa por ser não destrutiva e dispensar o preparo de amostras, analisando diretamente a superfície do material, onde os processos de degradação frequentemente se iniciam.

A caracterização do PE através do FTIR é realizada pela presença das bandas de absorção apresentadas no Quadro 01. Considera-se uma variação de  $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$  nos valores de comprimento de onda para análise das bandas características (SILVERSTEIN, 2010).

**Quadro 1:** Bandas características de absorção do PE.

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Tipos de vibrações das ligações
2635	Estiramento antissimétrico $-\text{CH}_2$ ( $\text{sp}^3$ )
2848	Estiramento simétrico $-\text{CH}_2$ ( $\text{sp}^3$ )
1472	Deformação angular antissimétrico $-\text{CH}_2$ ( $\text{sp}^3$ )
1463	Deformação angular simétrico $-\text{CH}_2$ ( $\text{sp}^3$ )
720	Balanço simétrico $-(\text{CH}_2)_{n-4}$ ( $\text{sp}^3$ )

Fonte: SILVERSTEIN, 2010 (Adaptado).

A degradação do PE ocorre por modificações na estrutura molecular. Os principais mecanismos induzidos pelo reprocessamento são a cisão de cadeia, que diminui a massa molar, e a reticulação, que forma ligações cruzadas (DE PAOLI, 2009). Em presença de oxigênio, ocorre a degradação termo oxidativa, que leva à formação de radicais livres e, subsequentemente, à formação de grupos oxigenados, como hidroperóxidos, álcoois e, principalmente, carbonilas ( $\text{C}=\text{O}$ ) (BABETTO, 2000; MENA, 2020). O Quadro 2 apresenta as bandas características das vibrações das ligações químicas indicativas da degradação do PE.

**Quadro 2:** Bandas características de degradação

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Tipos de vibrações das ligações
-------------------------------------	---------------------------------

909	Balanço -CH (sp <sup>2</sup> ) fora do plano
1376	Deformação angular -CH <sub>3</sub>
1460	Deformação angular tesoura -CH <sub>2</sub> (sp <sup>3</sup> )
1640	Estiramento C=C

Fonte: SILVERSTEIN, 2010 (Adaptado pelos autores, 2025).

A formação de grupos carbonila é um marcador químico chave da oxidação e pode ser detectada por FTIR na região de aproximadamente 1720 cm<sup>-1</sup>. Para quantificar a degradação, calculam-se índices que normalizam a absorvância da banda de interesse pela absorvância de uma banda de referência, que não se altera com o processo, como a de estiramento de -CH<sub>2</sub> em 2635 cm<sup>-1</sup> (KAWANO, 2004).

### 3 METODOLOGIA

A matéria-prima utilizada foi PE virgem (Braskem), processado em extrusora monorosca para granulação. O material foi submetido a cinco ciclos consecutivos de reprocessamento, compreendendo extrusão seguida de injeção. Ao final de cada um dos cinco ciclos, amostras em grânulos foram coletadas para análise. O *flake* de PE foi extrudado a 1700 rpm em extrusora monorosca Gerts de granulação via úmida com capacidade de 150 kg.h<sup>-1</sup> para realizar a transformação dos *flakes* em grânulos com relação de 9:2. A máquina operou com capacidade de 37 kg.h<sup>-1</sup> e, devido às impurezas do material, a tela de retenção de impurezas foi trocada três vezes por dia. Após a extrusão foi realizada a injeção em injetora SEMACO PPIS-50-30. Foram analisadas 5 amostras, em forma de grânulos de cada processamento, estas amostras foram identificadas como P1, para somente um ciclo de processamento, até a identificação P5, para a amostra que foi cinco vezes processada.

As análises foram realizadas em um espectrômetro PerkinElmer *Spectrum Two* com acessório ATR de cristal de germânio (Ge). Os espectros foram obtidos na região de 4000 cm<sup>-1</sup> a 550 cm<sup>-1</sup>, com 10 varreduras e resolução de 8 cm<sup>-1</sup> e taxa de compressão de, no mínimo 80% no ATR. Os dados foram exportados e tratados para o cálculo dos índices de degradação.

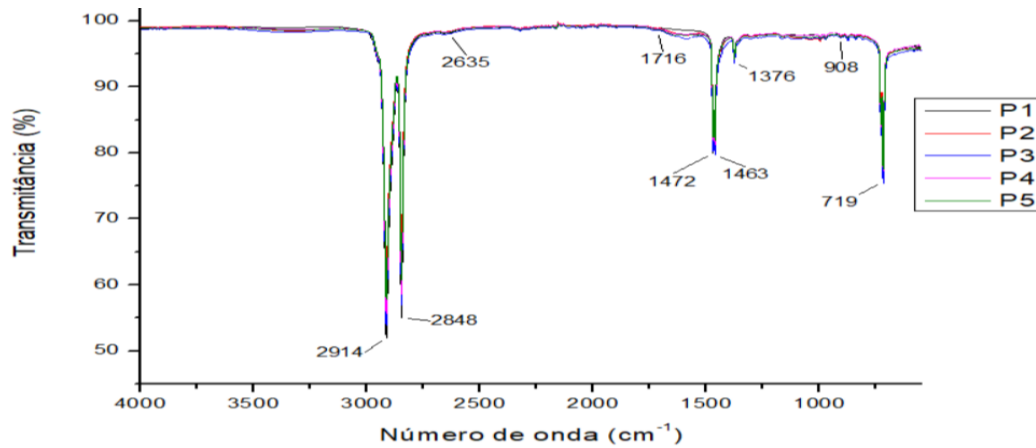
### 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os espectros de FTIR/ATR foram obtidos para as amostras de PE após cada ciclo de processamento. A Figura 1 apresenta a sobreposição dos espectros, onde se observam os picos das bandas características do polietileno: estiramentos -CH<sub>2</sub> (2914 cm<sup>-1</sup>, 2848 cm<sup>-1</sup> e 2635 cm<sup>-1</sup>), deformação angular -CH<sub>2</sub> (1472 cm<sup>-1</sup> e 1463 cm<sup>-1</sup>) e balanço -CH<sub>2</sub> (719 cm<sup>-1</sup>) (SILVERSTEIN, 2010).

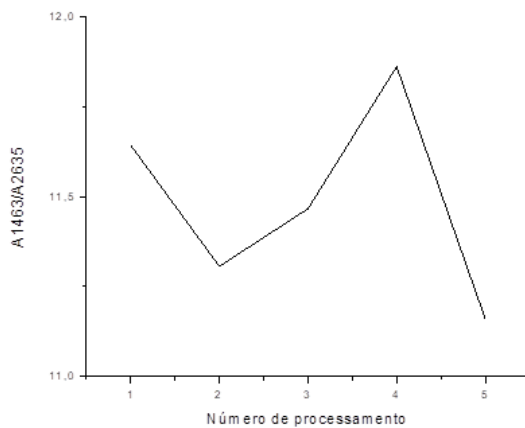
A análise focou nos picos associados à degradação. Não foram observadas bandas significativas nas regiões de 3300 cm<sup>-1</sup> (O-H) ou 1110 cm<sup>-1</sup> (C-O), indicando que a formação de álcoois e éteres não foi o mecanismo predominante (BABETTO, 2000; MENA, 2020).

A principal evidência da degradação termo oxidativa foi o surgimento e a evolução da banda em 1716 cm<sup>-1</sup>, correspondente à vibração de estiramento de grupos carbonila (C=O) (KAWANO, 2004). O aumento da intensidade desta banda a cada ciclo de reprocessamento, como pode ser visto na Figura 1, confirma a oxidação

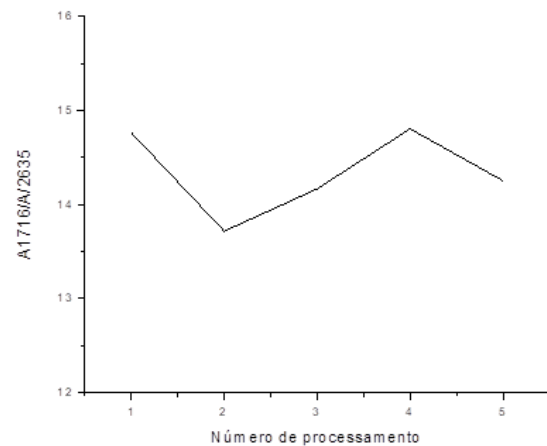
progressiva do material.



**Figura 1** – Análise pelo método de FTIR das amostras de PE após 1 (P1) a 5 (P5) ciclos de processamentos consecutivos, compreendendo extrusão seguida de injeção, onde o eixo X representa o número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) e o eixo Y representa a transmitância (%). Fonte: Próprios autores (2025).



**Figura 2:** Cálculo relativo do índice de cisão  $I(A_{1463}/A_{2635})$ , onde o eixo X representa o número de processamentos consecutivos, de 1 (P1) a 5 (P5) ciclos, o eixo Y representa os resultados dos cálculos relativos das intensidades das transmitâncias de  $1463 \text{ cm}^{-1}$  em relação a  $2635 \text{ cm}^{-1}$ . Fonte: Próprios autores (2025).



**Figura 3:** Cálculo relativo do índice de carbonila  $I(A_{1720}/A_{2635})$ , onde o eixo X representa o número de processamentos consecutivos, de 1 (P1) a 5 (P5) ciclos, o eixo Y representa os resultados dos cálculos relativos das intensidades das transmitâncias de  $1720 \text{ cm}^{-1}$  em relação a  $2635 \text{ cm}^{-1}$ . Fonte: Próprios autores (2025).

Para quantificar essa evolução, foram calculados os índices de degradação. O modelo matemático do índice de cisão ( $A_{1463}/A_{2635}$ ) apresentou menor variação do que o índice de carbonila ( $A_{1720}/A_{2635}$ ) sugerindo que a degradação por cisalhamento não foi o efeito mais significativo nos cinco ciclos, de acordo com as Figuras 2 e 3. O modelo matemático para o índice de carbonila mostrou o aumento, principalmente após o segundo ciclo de processamento, indicando a oxidação como principal mecanismo de degradação, conforme apresentado na Figura 3.

Os resultados indicam que a maior parte da degradação ocorreu nos estágios iniciais de reprocessamento (até o segundo ciclo), tendendo a uma estabilização posterior, embora a degradação continue a ocorrer em menor proporção.

## 5 CONCLUSÃO

Este estudo demonstrou a eficácia da técnica de FTIR/ATR para monitorar a degradação termo oxidativa do polietileno submetido a múltiplos ciclos de reprocessamento. A análise espectral permitiu identificar claramente o aumento de grupos carbonila como o principal indicador do processo de envelhecimento. Foi observado que a degradação é mais acentuada nos ciclos iniciais de reprocessamento. A metodologia, baseada no cálculo de índices de degradação, provou ser uma ferramenta quantitativa e confiável para validar e controlar a qualidade de PE reciclado.

## REFERÊNCIAS

- Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST). **Perfil das Indústrias de Transformação e Reciclagem de Plástico no Brasil**, 2023.
- BABETTO, A. C.; CANEVAROLO, S. V. Efeito do tipo de elemento de rosca na manipulação de polipropileno durante múltiplas extrusões. **Polímeros**, v. 10, n. 2, p. 90-99, 2000.
- DE PAOLI, M.-A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2009.
- FRAGOSO, Julyana Ferro et al. **Avaliação da cinética de cristalização de polietileno: efeito das ramificações longas e da degradação termo oxidativa**. 2019.
- KAWANO, Y. *et al.* Study on the degradation of recycled high-density polyethylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, n. 1, p. 347-353, 2004.
- MENA, RL et al. **Fotodegradação de polímeros acompanhada por infravermelho: Um tutorial**. Revista Virtual de Química, v. 4, pág. 959-968, 2020.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2010.
- SOUZA, A. G. *et al.* **Caracterização de Polímeros: Técnicas e Aplicações**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2019.

## AGRADECIMENTOS

Sempre à Deus por permitir ainda estar aqui. À Julia e ao Richard que me fazem ser uma pessoa melhor e estarem ao meu lado. Ao SENAI Mario Amato que me proporcionou realizar a Pós-graduação em Análises Instrumentais avançadas e contribui sempre com meu crescimento.

## Sobre os autores:

---

### i **VERA LÚCIA XAVIER (Autor 1)**



Engenheira Química pela Faculdade de Engenharia Industrial FEI (1993) e Pós Graduada em Análise Instrumental Avançada pela Faculdade de Tecnologia SENAI Mario Amato (2023). É docente do curso técnico em química desde 2002, tendo ministrado aulas ao longo destes anos, além de ter contribuído com a elaboração de materiais didáticos, instalação e organização dos laboratórios da mesma escola

### ii **MARINA GRACINDA MODESTO CAMPOS (Autor 2)**



Engenheira Química pela Universidade Federal de São Carlos (2002), Mestre em Engenharia Química pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (2009) e Pedagoga pela Universidade de Santo Amaro (2022). É docente do SENAI desde 2024, tendo ministrado aulas ao longo destes anos, além de ter atuado na gestão de laboratórios e áreas administrativa da instituição.