



## **Avaliação do Efeito do Reprocessamento nas Propriedades Térmicas do Polietileno de Alta Densidade (PEAD) Verde por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

**Amanda Vecilla Cheffer de Araujo<sup>1</sup>, Lisete Cristine Scienza<sup>1</sup>,  
Alessandro Luiz Alves Soares<sup>1</sup>, Vinícius Martins<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Sul

(amanda.ve@outlook.com.br, lisete.scienza@ufrgs.br, alessandro\_a\_soares@hotmail.com)

<sup>2</sup> Instituto Federal Sul-Riograndense de Sapucaia do Sul (viniciushiper@yahoo.com.br)

### **Resumo**

O Polietileno de Alta Densidade (PEAD) é um dos polímeros mais consumidos no mercado nacional, representando 30% do resíduo polimérico gerado no Brasil. A reciclagem mecânica se constitui numa das mais importantes formas para amenizar o problema ocasionado pelo lixo. Assim, obter informações sobre possíveis perdas de propriedades para polímeros provenientes de fontes renováveis, tais como o “plástico verde”, submetidos ao reprocessamento, é importante para assegurar a qualidade do produto final e, desta forma, estimular a indústria a utilizar polímeros reciclados em uma quantidade cada vez maior. Neste sentido, o objetivo do presente estudo consistiu em avaliar e comparar as propriedades térmicas por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) do PEAD Verde (obtido da cana de açúcar) e PEAD Petroquímico submetidos a 10 passagens em um reômetro capilar, a 180 e 220 °C. Os resultados revelaram que tanto o PEAD de fonte petroquímica quanto o PEAD Verde reciclado apresentaram maior grau de cristalinidade quando reprocessados a 180 °C do que a 220 °C. Contudo, nem o aumento da temperatura nem o número de passagens afetaram significativamente as propriedades térmicas dos materiais analisados.

Palavras-chave: PEAD Verde, Reprocessamento, Reômetro, Propriedades térmicas, DSC.

Área Temática: Tecnologias ambientais.

## **Evaluation of the Reprocessability Effect on the Thermal Properties of the Green High Density Polyethylene (HDPE) by Differential Scanning Calorimetry (DSC)**

### **Abstract**

*High Density Polyethylene (HDPE) is one of the most consumed polymers in the national market, accounting about 30% of plastic waste generated in Brazil. Mechanical recycling is one of the most important methods to reduce the problem caused by plastics waste. Thus, information on possible loss of properties of recycled polymers from renewable sources, such as “green plastic”, it is very important to ensure the quality of the final product and thereby stimulate the industry to use a greater amount of recycled polymers. In this way, the aim of the present study was to evaluate and compare the thermal properties by Differential Scanning Calorimetry (DSC) for green HDPE (from sugar cane) and Petrochemical HDPE after 10 passes in a capillary rheometer, at 180 and 220 °C. The results revealed that both HDPE had a higher degree of crystallinity when processed under 180 °C. However, nor the*



*temperature or number of passes had substantial effect on the thermal properties of the studied materials.*

*Key words: Green HDPE, Reprocessing, Rheometer, Thermal properties, DSC.*

*Theme Area: Environmental technologies*

## 1 Introdução

As demandas em relação à produção e ao consumo sustentáveis estão crescendo cada vez mais e, como consequência, está ocorrendo uma mudança significativa nas indústrias de polímeros. O desenvolvimento de uma nova geração de polímeros de base biológica (derivados de recursos renováveis) está progredindo rapidamente. O que é justificável considerando que as reservas petroquímicas do mundo estão se esgotando, fazendo com seus derivados se tornem cada vez mais caros, fato agravado quando associado à poluição resultante da fabricação e descarte de materiais poliméricos (HALEY et al., 2011).

Para acompanhar essa tendência, o mercado está abrindo portas para as empresas inovarem em produtos e processos que se apresentem como solução aos problemas sócio-ambientais, atualmente enfrentados pela sociedade (KRUTER, BARCELLOS & SILVA, 2012). O polietileno verde, ou bio-polietileno, ou simplesmente “plástico verde”, lançado pela Braskem em 2007, foi o primeiro a ser produzido de fonte 100% renovável. É produzido com eteno, obtido a partir do etanol proveniente da cana-de-açúcar. Em 2010 a empresa colocou em operação sua planta industrial de eteno verde e tornou-se líder mundial na produção de biopolímeros, produzindo anualmente 200 mil toneladas de polietileno verde. Quanto ao ciclo de vida deste polímero, sabe-se que cada tonelada de polietileno verde captura e fixa até 2,5 tons do CO<sub>2</sub> proveniente das emissões gasosas, contrastando com o polietileno petroquímico, cuja produção contribui com a emissão de 2,1 tons de CO<sub>2</sub> para a atmosfera para cada tonelada do polímero produzido (BRASKEM, 2015). Segundo Machado (2010), o polietileno verde é considerado um produto valioso, raro e sem qualquer substituto disponível no presente momento.

É importante salientar que os polímeros de base biológica (*biobased polymers*) são provenientes de fontes renováveis e não são definidos, necessariamente, como polímeros biodegradáveis. Esta associação da terminologia, por vezes, encontra-se confusa na literatura ou entre os consumidores (KRUTER, BARCELLOS & SILVA, 2012). Os polímeros biodegradáveis são materiais cujas propriedades físicas e químicas podem degradar completamente quando expostos a microrganismos, gás carbônico (aeróbicos), metano (anaeróbicos) e água (processos aeróbicos e anaeróbicos). Assim, um polímero de base biológica pode ser biodegradável, como o ácido poli (ácido lático) (PLA) ou não biodegradável, como o bio-polietileno (BABU & O’CONOR, 2013). Assim, como qualquer polímero não biodegradável e de baixíssima degradabilidade, o descarte dos resíduos de polietileno verde pós-consumo se constituem num problema ambiental a ser solucionado ou minimizado.

As crescentes aplicações do polietileno de alta densidade (PEAD), principalmente no setor de embalagens de rápido descarte, vêm tornando-o um dos plásticos mais consumidos no mercado mundial. A composição dos resíduos sólidos urbanos no Brasil indica que o PEAD encontra-se em aproximadamente 30% do total dos plásticos rígidos coletados, perdendo o primeiro lugar apenas para o poli (tereftalato de etileno) - PET, com 60%. Portanto, existe uma tendência geral ao aproveitamento desses resíduos considerando-se o imenso valor potencial dos materiais processados e as implicações dos desperdícios e poluição decorrentes de não utilização desses resíduos (CRUZ, FARAH & BRETAS, 2008).



A reciclagem apresenta-se como o método de reaproveitamento do resíduo plástico que mais contribui para a redução desse resíduo em aterros sanitários e possibilita seu reuso como fonte de matéria-prima. A reciclagem de polímero pode ser dividida em três categorias: a reciclagem mecânica, química e energética. O processamento mais tradicional de reciclagem é a mecânica, que converte o resíduo plástico novamente em grânulos, podendo ser processados de análoga aos polímeros virgens (CARASHI & LEÃO, 2002). Na reciclagem mecânica, produtos de alto valor agregado fabricados com os resíduos são mais competitivos economicamente, de forma a ampliar o mercado dos polímeros reciclados (PEREZ & MANRICH, 2008).

Embora seja considerado um polímero relativamente estável, o polietileno pode sofrer degradação quando submetido a vários ciclos de reproprocessamento, ocasionando modificações estruturais como cisão da cadeia principal ou a ocorrência de ligações cruzadas, com subsequente perda de propriedades físicas e mecânicas, dependendo da severidade das condições dos sucessivos processamentos (MENDES, 2011). O efeito das condições de reproprocessamento nas propriedades dos materiais poliméricos deve ser cuidadosamente avaliado para reduzir as perdas de propriedades do material produzido.

Apesar do PEAD pós-consumo estar sendo amplamente reciclado e incorporado em diversos produtos nos mais variados setores (indústria de embalagens, construção civil, automotiva e outras), poucos estudos tem sido realizados no sentido de analisar sua degradação durante os processos de reciclagem. Assim, o presente estudo avalia as propriedades térmicas do PEAD verde submetido a várias passagens num reômetro capilar, onde a temperatura e as forças cisalhantes simulam condições semelhantes ao processamento por extrusão ou injeção. Os resultados obtidos foram avaliados e comparados ao PEAD petroquímico processado nas mesmas condições.

## 2 Materiais e Métodos

Para a realização deste trabalho foram utilizados PEAD Petroquímico e PEAD Verde virgens, em formato de grânulos, fabricados pela Braskem SA e cedidos ao Instituto Federal Sul Rio-Grandense. O Quadro 1 apresenta algumas propriedades destes polímeros.

Quadro 1 – Propriedades dos polímeros virgens estudados

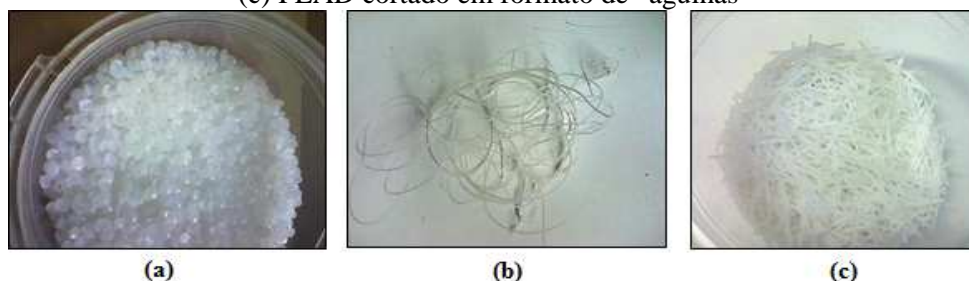
<b>Tipo de polietileno</b>	<b>Produto comercial (Braskem SA)</b>	<b>Temperatura de processamento recomendada (°C)</b>	<b>Tensão de ruptura (MPa)</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>
PEAD Petroquímico	GF4950	180 - 190	30	0,956
PEAD Verde (Imgreen™)	SGF4950	180 - 190	30	0,956

Um reômetro capilar mede a viscosidade aparente ou índice de fluidez sobre uma ampla faixa de tensões cisalhantes e taxas de cisalhamento, usualmente encontradas em operações de processamento de polímeros fundidos como extrusão, moldagem por injeção e por compressão, entre outros (SHAH, 2007; CRUZ et al., 2008). Assim, para simular o processo de reciclagem do polímero foi utilizado o Reômetro Capilar Smart RHEO CEAST, do Laboratório de Transformação Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LdTM/UFRGS). Cerca de 100 g de PEAD virgem (Petroquímico ou Verde), em formato de grânulos, Figura 1(a), foram alimentados ao reômetro para produzir filamentos, conforme Figura 1(b), os quais foram cortados em pequenas agulhas, como mostrado na Figura 1(c), inseridos novamente no reômetro e reproprocessados nas mesmas condições. Esta operação foi



repetida 10 vezes, nas temperaturas de processamento de 180 °C (recomendada pelo fabricante) e também a 220 °C. A cada passagem no reômetro as amostras foram submetidas a taxas de cisalhamento entre 10 s<sup>-1</sup> e 6000 s<sup>-1</sup>.

Figura 1 - (a) PEAD em grânulos, (b) filamentos de PEAD produzido pela reometria capilar, (c) PEAD cortado em formato de “agulhas”



A análise de DSC foi conduzida no Laboratório de Caracterização e Controle de Qualidade de Polímeros do Instituto Federal Sul Rio-Grandense com um DSC Perkin-Elmer Pyris 6 DSC, sob atmosfera de gás nitrogênio, com vazão de 20 mL/min na seguinte programação de temperatura controlada: (a) Isoterma de 30 °C por 1 minuto; (b) Aquecimento de 30 °C a 200 °C, com taxa de 10 °C/min (primeira corrida); (c) Isoterma de 200 °C por 5 minutos; (d) Resfriamento de 200 °C a 30 °C, com taxa de 10 °C/min; (e) Isoterma de 30 °C por 5 minutos; (f) Aquecimento de 30 °C a 200 °C, com taxa de 10 °C/min (segunda corrida de aquecimento). O índice de cristalinidade ( $X_c$ ) foi calculado a partir do pico endotérmico mostrado pela análise DSC da segunda corrida pela Equação (1):

$$X_c = \Delta H_f \div \Delta H_{f_{PEAD}} \quad (1)$$

sendo  $X_c$  é o índice de cristalinidade, é o calor de fusão da amostra, ou seja, o valor da área do segundo pico de fusão da amostra,  $\Delta H_{f_{PEAD}}$  é o calor de um polímero hipoteticamente 100% cristalino. Para estes cálculos, tomou-se  $\Delta H_{f_{PEAD}} = 218$  J/g para o material PEAD. (CANEVAROLO, 2004). O Quadro 2 apresenta a nomenclatura das amostras ensaiadas e algumas informações adicionais.

Quadro 2 – Designação das amostras de PEAD Verde e PEAD Petroquímico

Identificação da amostra	Tipo de polietileno	Nº de reproprocessamentos consecutivos	Temperatura de processamento (°C)	Peso da amostra para análise de DSC (mg)
PV_virgem	PEAD Verde	0	-	9,0
PV_180c_10re	PEAD Verde	10	180	7,7
PV_220c_10re	PEAD Verde	10	220	8,6
PP_virgem	PEAD Petroquímico	0	-	7,2
PP_180c_10re	PEAD Petroquímico	10	180	8,3
PP_220c_10re	PEAD Petroquímico	10	220	7,8

### 3 Resultados e Discussão

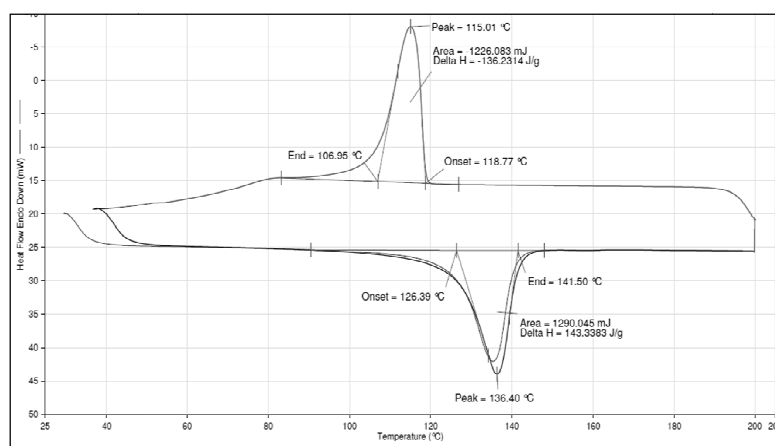
As observações visuais das amostras poliméricas submetidas ao reproprocessamento revelaram que os filamentos obtidos tinham coloração amarelada, diferentemente do polímero virgem, de cor branca. Esta mudança na coloração, provavelmente, é causada por reações de oxidação do material devido à degradação ocasionada pelo reproprocessamento (DE PAOLI, 2008). Notou-se também que, diferentemente do PEAD Petroquímico, os filamentos de



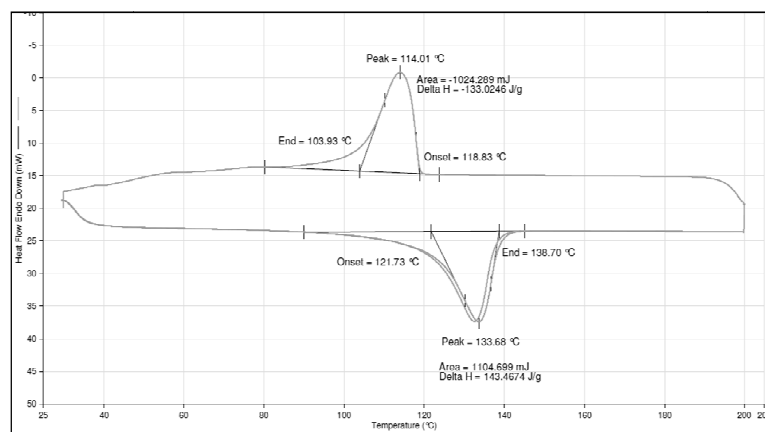
PEAD Verde reprocessados a 180 °C eram quebradiços.

Os resultados das análises DSC são apresentados em gráficos de fluxo de energia em função da temperatura e mostrados nas Figuras 2 e 3. Os valores obtidos a partir destas curvas são mostrados na Tabela 1.

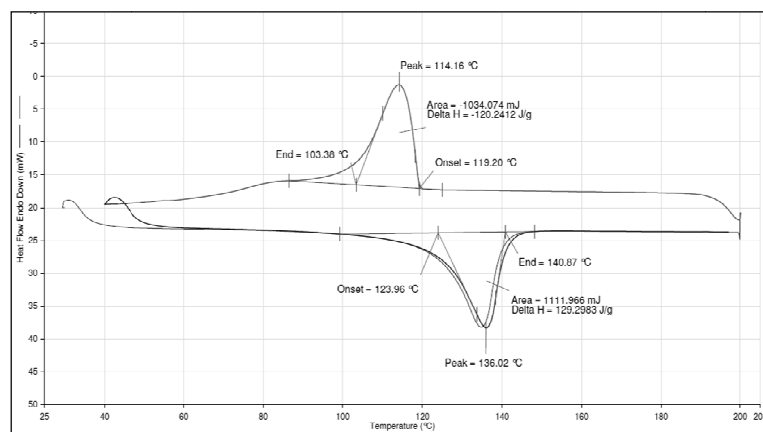
Figura 2 - Curvas de DSC: (a) PEAD Verde virgem, (b) PEAD Verde reprocessado a 180 °C e (c) PEAD Verde reprocessado a 220 °C



(a)



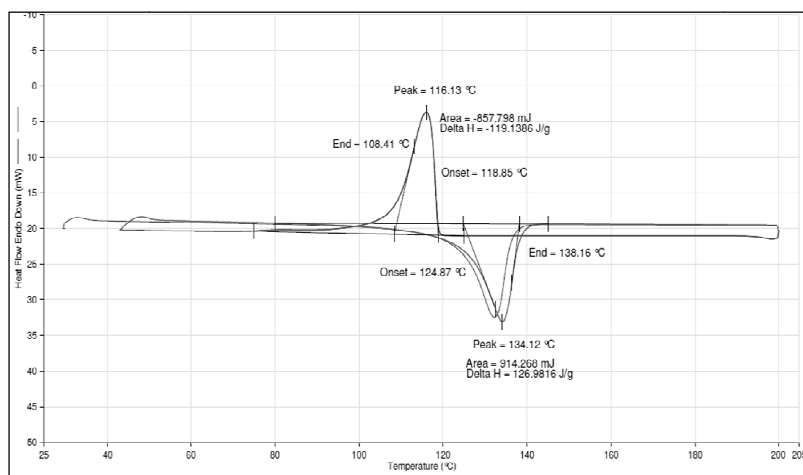
(b)



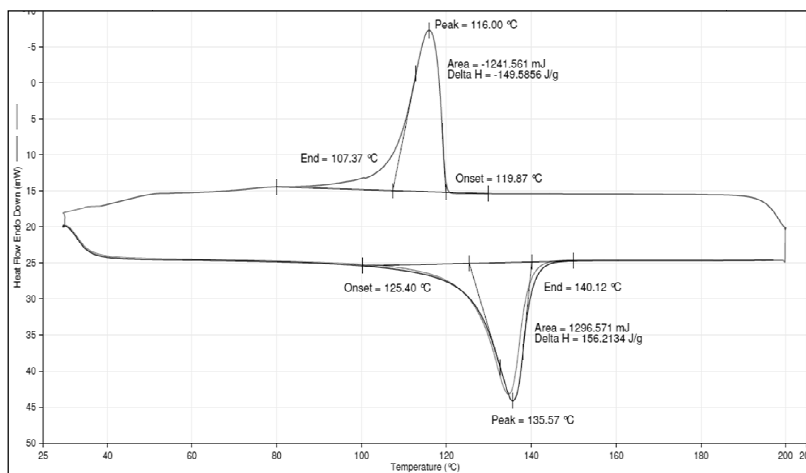
(c)



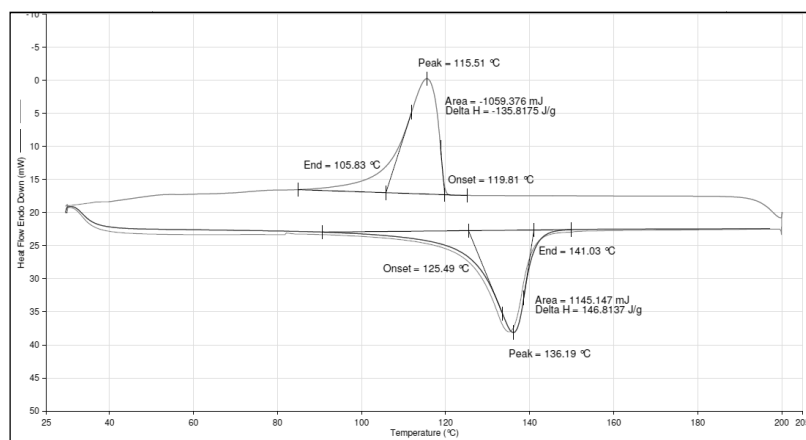
Figura 3 - Curvas de DSC: (a) PEAD Petroquímico, (b) PEAD Petroquímico reprocessado a 180 °C e (c) PEAD Petroquímico reprocessado a 220 °C



(a)



(b)



(c)





Os valores do grau de cristalinidade das amostras que foram calculados pela Equação (1) para obtenção do grau de cristalinidade são apresentados na Tabela 1, juntamente com outras informações obtidas pela análise de DSC.

Tabela 1 - Valores obtidos a partir da análise de DSC

Amostra	$T_f$ (°C)	$T_{onset}$ (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$X_c$ (%)
PV_virgem	136,40	126,39	143,34	115,01	-136,23	65,75
PV_180c_10re	133,68	121,73	143,67	114,01	-133,05	65,81
PV_220c_10re	136,02	123,96	129,30	114,16	-120,21	59,31
PP_virgem	134,12	124,87	126,98	116,13	-119,14	58,23
PP_180c_10re	135,57	125,40	156,21	116,00	-149,59	71,66
PP_220c_10re	136,19	125,18	146,81	115,51	-135,82	67,35

$T_f$  = temperatura de fusão cristalina  $T_{onset}$  = temperatura de início da fusão  $T_c$  = temperatura de cristalização  
 $\Delta H_f$  = entalpia de fusão  $\Delta H_c$  = entalpia de cristalização  $X_c$  = grau de cristalinidade

Quanto às propriedades térmicas do material, pode-se observar que o aumento da temperatura de processamento do material teve pouca influência nas temperaturas de fusão e cristalização do PEAD Verde e do PEAD Petroquímico. Contudo, as alterações observadas, demonstram que o PEAD Verde é suscetível a variações estruturais em maior grau que o PEAD Petroquímico, especialmente na temperatura de 180 °C, obtendo uma maior linearidade e organização das cadeias poliméricas.

Segundo a literatura, o PEAD é um polímero com alto grau de cristalinidade: 75% a 95% (CANEVAROLO, 2003). No entanto, os valores encontrados para o grau de cristalinidade das amostras estudadas não chegaram ao mínimo dos valores encontrados na literatura atual. Observou-se também que tanto o PEAD Petroquímico quanto o PEAD Verde reprocessados a 180 °C apresentaram maior grau de cristalinidade do que aqueles reprocessados a 220 °C. Quanto maior a cristalinidade, mais elevadas são as propriedades de densidade, rigidez, estabilidade dimensional, resistência química, temperatura de fusão, temperatura de transição vítrea, temperatura de utilização, entre outros. Por outro lado, reduzem-se as propriedades de resistência ao impacto, transparência, etc. (CANEVAROLO, 2003), o que pode comprometer as aplicações do produto final.

#### 4 Conclusão

Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que o PEAD Verde se constitui num importante biopolímero de uso comercial, que pode ser reprocessado várias vezes sem perdas significativas em suas propriedades térmicas. Constatou-se ainda que o reprocessamento a 180 °C gera polímeros com maior grau de cristalinidade do que o material reprocessado à 220 °C. O efeito da temperatura em outras variáveis, tais como temperaturas e entalpias de fusão e cristalização, foi mais evidente para o PEAD Verde, indicando que as condições de processamento exercem um efeito apreciável em sua estrutura. A temperatura de 180 °C foi considerada a mais adequada para a obtenção de polímeros reciclados, de modo a assegurar a qualidade do material quanto às propriedades físicas, embora algumas propriedades mecânicas, como a resistência ao impacto, possam ficar comprometidas, limitando sua aplicação final.



## Referências

BABU, R.P. & O'CONNOR, K. Current progress on bio-based polymers and their future trends. **Progress in Biomaterials**, v. 2. N. 8, 2013, pg 1-16.

BRASKEM. Biopolímero polietileno verde, inovação transformando plástico em sustentabilidade. Disponível em: [www.braskem.com.br/Portal/Principal/Arquivos/Download/Upload/Catalogo\\_PE\\_Verde.pdf](http://www.braskem.com.br/Portal/Principal/Arquivos/Download/Upload/Catalogo_PE_Verde.pdf). Acesso em 06/07/2015.

CANEVAROLO, S.V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004, pg. 448.

CARASCHI, J. & LEÃO, A.L. Avaliação das propriedades mecânicas dos plásticos reciclados provenientes de resíduos sólidos urbanos. **Acta Scientiarum**, v. 24, n. 6, 2002, pg. 1599-1602.

CRUZ, S.A.; FARAH, M.; ZANIN, M. & BRETAS, R.E.S. Avaliação das propriedades reológicas de blendas de PEAD virgem/PEAD reciclado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Associação Brasileira de Polímeros, v. 18, n. 2, 2008, pg. 144-151.

DE PAOLI, M.A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 2ª Ed., Artliber, 2009, pg. 286.

HALLEY, P.J. & DORGAN, J.R. Next generation biopolymers: advanced functionality and improved sustainability. **MRS Bulletin**, v. 36, sept. de 2011, pg. 687-691.

KRUTER, G.E.; BARCELLOS, M.D. & SILVA, V.S. As atitudes dos consumidores em relação ao plástico verde. **Revista de Gestão Ambiental e Sustentabilidade**, v. 1, n. 1, jan-jun. de 2012, pg. 19-46.

MACHADO, R.E. Competitive strategy and sustainable product: Braskem's green polyethylene. **Gestão Contemporânea**, n. 8, jul.-dez. de 2010, pg. 9-35.

MENDES, A.A.; CUNHA, A.M. & BERNARDO, C.A. Study of degradation mechanisms of polyethylene during reprocessing. **Polymer Degradation and Stability**, n. 96, 2011, pg. 1125-1133.

PEREZ, I.S.B.; MANRICH, S. & MANRICH, S. Efeito da adição de diferentes copolímeros em blendas HDPE/HIPS pós-consumo: morfologia de fases e propriedades térmicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Associação Brasileira de Polímeros, v. 8, n. 3, 2008, pg. 207-214.

SHAH, V. **Handbook of Plastics Testing and Failure Analysis**. 3rd. Ed., John Wiley & Sons Inc., 2007, pg. 634.