

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

**ESTUDO DA REPROCESSABILIDADE DO POLIETILENO
DE BAIXA DENSIDADE**

Autor: Eng^a Elisandra Bolsoni

Orientador: Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia
Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título
de Mestre em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo

Maio 2001

0115903



UNIDADE de
N.º CHAMADA:
UNICAMP
B638e
V. Ex.
TOMBO BC/ 45675
PROC. 16-392/01
C D
PREC. R\$ 11,00
DATA 02/08/01
N.º CPD..

CM00158278-8

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

B638e Bolsoni, Elisandra
Estudo da reprocessabilidade do polietileno de
baixa densidade / Elisandra Bolsoni. --Campinas,
SP: [s.n.], 2001.

Orientador: Sergio Persio Ravagnani.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual
de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Reciclagem - Indústria. 2. Polietileno -
Reaproveitamento. I. Ravagnani, Sergio Persio. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

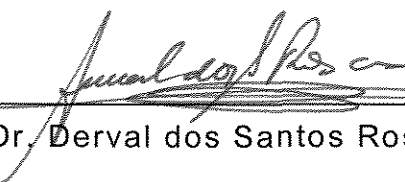
Dissertação de Mestrado defendida por Elisandra Bolsoni e aprovada em 7 de maio de 2001 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani



Profª Drª Lúcia Helena Innocentini Mei



Prof. Dr. Derval dos Santos Rosa

**Este exemplar corresponde à redação final da Tese de
Mestrado em Engenharia Química.**


Orientador (a)

Dedico este trabalho a meu pai Alécio e minha mãe Alice pelo incentivo, apoio e carinho em todos esses anos. Obrigada por tudo.

AGRADECIMENTOS

À Deus.

Ao Professor Dr. Sérgio Persio Ravagnani pela orientação e amizade.

À CAPES pelo apoio financeiro a esta pesquisa.

Aos Professores do Departamento de Tecnologia de Polímeros pelos ensinamentos transmitidos ao longo do curso.

Ao Rodolfo pelas análises de DSC e Infravermelho.

À Teresa e Disney por ajudarem tantas vezes.

À minha grande amiga Cristiane pelas conversas sobre polímeros e sobre a vida.

Ao Gustavo, Mayra, Noeli, Alex, Marcos, Zaida, Fábio, Andréa, Furquim, Rodrigo, Harold, Angela, Alexandre, Clara e Stela pelo companheirismo durante toda esta jornada.

À Iliana, Fabíola, Ana Paula (Xuxa), Daniela, Ana Carolina e Giovana que me acolheram com todo carinho.

À minha Família (mãe, pai, Lígia e Amandinha) por entenderem que em alguns momentos necessitava de silêncio e tranquilidade para escrever.

E a todas as pessoas que estiveram comigo durante este período de grande aprendizagem e crescimento profissional e pessoal.

À todos meu muito obrigado.

*“As pessoas chegam na hora
exata nos lugares onde estão sendo
esperadas”*

(Paulo Coelho)

RESUMO

Os plásticos representaram um importante papel na transformação do estilo de vida da sociedade nos últimos 30 anos e muitos benefícios na qualidade de vida podem ser atribuídos aos plásticos. Mas com o impacto ambiental associado ao seu emprego, torna-se prioritário para a sociedade em geral estudar o reciclo desses materiais.

Assim o objetivo deste trabalho foi reprocessar várias vezes um polímero muito utilizado como o polietileno de baixa densidade, observar suas propriedades após o reprocessamento e verificar se o polímero reprocessado atende as especificações necessárias para a reutilização.

Polietileno de baixa densidade foi processado (extrusado) cinco vezes em um Plastômetro e a cada processamento foram realizadas caracterizações reológicas e mecânicas para avaliar suas propriedades. Índice de fluidez e massa específica foram determinados através do Plastômetro, temperaturas de cristalização e de fusão foram determinadas por Calorimetria Exploratória Diferencial. Para a análise de degradação do polímero foi utilizado Espectroscopia de Infravermelho e as propriedades mecânicas foram verificadas através de Teste de Tração.

Os resultados obtidos neste trabalho, mostraram que o polietileno de baixa densidade reprocessado apresentou algumas variações em suas propriedades, como mudanças no índice de fluidez, acentuada queda na alongação na ruptura e degradação.

Tendo em vista que o principal mercado consumidor de material plástico reciclado são as indústrias de artefatos, o uso do polietileno de baixa densidade reciclado é viável, contribuindo assim com a redução de resíduos plásticos e proporcionando um menor impacto ambiental.

Palavras-chave: Reciclagem-Indústria, Polietileno-Reaproveitamento

ABSTRACT

During the last 30 years, plastics have played an important role in the lifestyle of the society and many benefits in the quality of life can be attributed to them. But with the environmental issue associated with its application, it becomes priority for the society to study the recycle of those materials.

In this work, the objective was to process several times a polymer very used as low density polyethylene and to observe its behavior after several reprocess and to verify if the polymer reaches the necessities specifications for its reuse.

Low density polyethylene was processed five times using an extrusion Plastometer. Testes were carried out after each reprocess to evaluate rheological and mechanical properties. Melt flow index and density were determined using an extrusion Plastometer, and Differential Scanning Calorimetry determined the crystallization and melting temperature. Infrared Spectroscopy was used to evaluate the polymer degradation and the mechanical properties were evaluated by tensile test.

The results obtained in this work indicated that after five reprocess, some variations in the rheological and mechanical properties can be observed in low density polyethylene as variations in melt flow index, decrease in elongation at failure and degradation.

It is possible to use the low density polyethylene as a recycled material specially in the manufacturing industries, contributing to reduce the residual material and environmental issue.

Keywords: Recycling-Industry, Polyethylene-Reprocess

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Resíduos Plásticos	1
1.2. A Reciclagem	2
1.3. Objetivo	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Polietileno	5
2.1.1. Propriedades	8
2.1.2. Aplicações	9
2.2. Reprocessamento e/ou Reciclo	10
3. MATERIAIS E MÉTODOS	17
3.1. Índice de Fluidez	18
3.2. Massa Específica	19
3.3. Ensaios de Tração	20
3.4. Temperatura de Cristalização e Fusão	23
3.5. Espectroscopia de Infravermelho	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	25
4.1. Resultados de Índice de Fluidez	25
4.2. Resultados de Massa Específica	28
4.3. Resultados de Ensaios de Tração	30
4.4. Resultados de Temperatura de Cristalização e Fusão	39
4.4.1. Valores de Entalpia de Cristalização e Fusão	46
4.4.2. Cristalinidade	49
4.5. Resultados de Espectroscopia de Infravermelho	51

4.5.1. Índice de Carbonila	53
5. CONCLUSÕES	57
6. SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS	58
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59

NOMENCLATURA

ΔH_u = Entalpia de Fusão (J/g)

ΔH_{u100} = Entalpia de Fusão do polímero completamente cristalino (J/g)

ΔL_{max} = Deformação Máxima (mm)

ΔL_r = Deformação na Ruptura (mm)

ε_r = Elongação na Ruptura (%)

σ_{max} = Tensão Máxima (MPa)

σ_r = Tensão na Ruptura (MPa)

E = Módulo de Elasticidade (MPa)

A_{1720} = Absorbância atribuída à região de carbonila

A_{Ref} = Absorbância atribuída à região de referência

F_{max} = Força Máxima (N)

F_r = Força na Ruptura (N)

IC_{PEBD} = Índice de Carbonila do Polietileno de Baixa Densidade

T_c = Temperatura de Cristalização (°C)

T_m = Temperatura de Fusão (°C)

ABS/SAN = Poliestireno- co- acrilonitrila

EPDM = Terpolímero de Propileno Etileno e Dieno

EVA = Copolímero de Etileno e Acetato de Vinila

PE = Polietileno

PEAD = Polietileno de Alta Densidade

PEBD = Polietileno de Baixa Densidade

PEBDL = Polietileno de baixa densidade linear

PET = Polietileno Tereftalato

PP = Polipropileno

PS = Poliestireno

PVC = Poli(cloreto) de Vinila

1. INTRODUÇÃO

1.1. Resíduos Plásticos

Os plásticos representaram um importante papel na transformação do estilo de vida da sociedade nos últimos 30 anos e são cada vez mais usados na produção e no consumo de bens duráveis e não duráveis.

Leve, resistente, barato e extremamente versátil, o plástico torna possível o crescimento de produtos descartáveis como embalagens para microondas, fraldas, aparelhos para barbear, entre outros (DUCHIN e LANGE, 1998).

Enquanto muitos benefícios na qualidade de vida podem ser atribuídos aos plásticos, isto se mostra consideravelmente menos atrativo com o acúmulo de lixo sólido, tornando-se a principal consequência ambiental por causa dos problemas associados ao seu emprego.

Os plásticos têm crescido mais rapidamente que muitas outras categorias de lixo sólido. Por exemplo, nos Estados Unidos de 0,5% em massa em 1960 passou para 9,3% em 1993, segundo a EPA (Environmental Protection Agency). É esperado continuar o crescimento mais rápido que em outras categorias, chegando a 10,3% em 2000 (DUCHIN e LANGE, 1998).

No oeste europeu os lixos plásticos constituem de 5 a 8% em massa ou 20% em volume. Embora todo tipo de plástico esteja presente no lixo, as poliolefinas são mais comuns (65 a 70% em massa). A fração de polietileno consiste principalmente de filmes de PEBD/PEBDL e está entre 50 a 60% em massa (JETTEN, 1996).

Os plásticos constituem uma parte relativamente pequena de lixo sólido por massa, contudo, medido pelo volume, o mais determinante da capacidade de uso dos lixões, constituiu a segunda maior categoria com 24% em 1993 (DUCHIN e LANGE, 1998).

O Brasil consome 1,8 milhão de toneladas de plástico por ano. Dessas, 350 mil toneladas são despejadas anualmente nos aterros sanitários e lixões. A massa desses resíduos no lixo varia muito conforme a cidade, no Rio de Janeiro, por exemplo, o plástico rígido corresponde a 15% em massa do lixo, mas em Curitiba a proporção é de 6% em massa (CEMPRE, 2000).

1.2. A Reciclagem

A tecnologia do reciclo dos plásticos está ainda em fase embrionária e um sério obstáculo para isto é o alto custo das resinas recuperadas em relação às resinas virgens (com exceção do PVC e PET). O custo do reciclo de filmes de PEBD/PEBDL são altos. O preço do material reciclado está em torno de 70% do material virgem (JETTEN, 1996).

Na reciclagem de plásticos pós-consumo, os estágios de limpeza e separação são essenciais. Assim é importante a implantação de uma coleta seletiva (VAZ e CABRAL, 1993).

O mercado de reciclagem pode ser dividido em 2 segmentos:

- resíduos/aparas industriais: podem ser reciclados na própria indústria ou serem vendidos para recicladores;
- pós-consumo: chega até os recicladores através de sucateiros, catadores de rua e lixeiros (INTERSCIENCE, 1999).

Os custos de transporte são os maiores limitantes da coleta seletiva. Distância superior a 100 km entre a fonte dos resíduos e a

indústria de reciclagem tende a tornar o processamento deficitário e por existirem muitos tipos de plásticos, a coleta e separação são ambos difícil e caro. De qualquer forma é importante notar que o objetivo da coleta seletiva não é gerar recursos, mas reduzir o volume de lixo, gerando ganhos ambientais. É um investimento no meio ambiente e na qualidade de vida (VAZ e CABRAL, 1993).

Dos plásticos rígidos e filmes consumidos no Brasil, 15% retornam à produção como matéria prima, o que equivale a 200 mil toneladas por ano. Deste total, 60% provêm de resíduos industriais e 40% do lixo urbano, conforme estimativa da ABREMPAST (Associação Brasileira de Recicladores de Materiais Plásticos) (CEMPRE, 2000).

Na Grande São Paulo foram identificados 180 recicladores (no total de 39 municípios) e cerca de 159 mil toneladas/ano de plásticos são reciclados. Deste total 44 mil toneladas/ano são de PEBD.

O gráfico a seguir mostra a porcentagem dos plásticos reciclados por ano na Grande São Paulo (INTERSCIENCE, 1999).

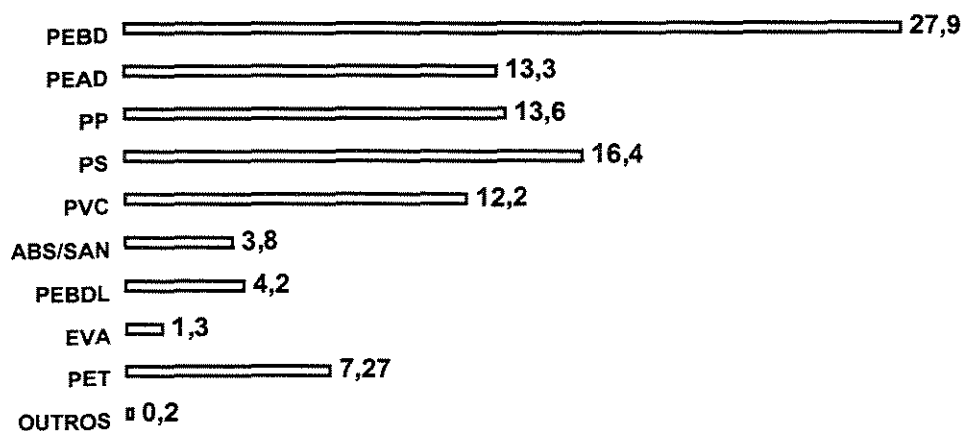


Figura 1.2-1: Porcentagem de plásticos reciclados na Grande São Paulo.

Na Itália cerca de 170 mil toneladas de PEBD/PEBDL foram reciclados em 1992 (PINETTI, 1993).

1.3. Objetivo

Na utilização de materiais reciclados existem vantagens e desvantagens, como por exemplo, a recuperação de rebarbas, um menor gasto com matéria prima e a dificuldade de obtenção de material a ser reciclado. Dependendo da aplicação, a economia pode ser substancial não só em termos financeiros como também ambientais. Assim, a importância de se estudar a reciclagem dos materiais plásticos é prioritário para a sociedade em geral.

Neste estudo, o polietileno de baixa densidade (PEBD), resina termoplástica mais utilizada no Brasil e no mundo, foi processado (extrusado) várias vezes em um Plastômetro e em seguida foram realizadas caracterizações reológicas e mecânicas, como índice de fluidez, massa específica na temperatura de teste, temperatura de cristalização e de fusão, degradação do polímero e resistência à tração, tendo como objetivo observar o comportamento das propriedades do PEBD depois dos vários processamentos.

Através desta observação podemos verificar se o polímero reprocessado mantém as especificações necessárias para o seu reuso, sendo que os principais consumidores de plástico reciclado na forma de grânulos são as indústrias de artefatos plásticos, que utilizam o material na produção de baldes, cabides, garrafas de água sanitária, conduíte e acessórios para automóveis.

Dessa maneira, esperamos contribuir com a redução da quantidade de resíduos no ambiente.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Polietileno

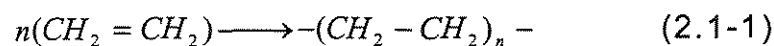
O polietileno, polímero termoplástico da família das poliolefinas, foi produzido pela primeira vez nos laboratórios da Imperial Chemical Industries Ltd. (ICI), Inglaterra, em um experimento acidental em que o etileno (e outras substâncias químicas que permaneceram inertes) foi submetido a pressão de 140 MPa e temperatura de 170°C. O fenômeno foi descrito pela primeira vez pelo Dr. E. W. Fawcett em Staudinger 1936.

O primeiro polímero comercial de etileno foi o polietileno ramificado, comumente designado como material de baixa densidade ou alta pressão.

Após um período de crescimento relativamente lento, que culminou com a produção nos Estados Unidos de menos de 45,4 toneladas em 1952, o volume anual de polietileno de baixa densidade expandiu rapidamente. O polietileno tornou-se em 1959 o primeiro plástico com produção excedendo 454 toneladas (BILLMEYER JR, 1984).

Convencionalmente o polietileno de baixa densidade (PEBD) é preparado por polimerização do etileno sob alta pressão (200 – 350 MPa) e alta temperatura (200°C) em presença de oxigênio e peróxido (MANO, 1999). A polimerização do etileno é extremamente rápida e altamente exotérmica (KRESSER, 1969).

A reação é a seguinte (JETTEN, 1996):



Etileno

Polietileno

O polietileno de alta densidade (PEAD) é preparado pelo processo Phillips ("Solution Process") onde o monomero de etileno é polimerizado pela catálise de óxidos metálicos a aproximadamente 130-160°C e 1,4-3,5 MPa.

O polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) é polimerizado pelo processo "Standard Oil Company (Indiana)" com uma temperatura na ordem de 230-270°C e pressões de 4,05-81,1 MPa utilizando como catalisador óxido de molibdênio (AL-SAMMERRAI e AL-NIDAWY, 1989).

Mas o processo mais utilizado para a produção de PEBDL é o processo Union Carbide's Unipol, onde catalisadores de alta atividade são usados e não existe a necessidade de remoção dos resíduos catalíticos. E a distribuição da massa molar (larga ou estreita) é governada pelo tipo de catalisador usado (SEYMOUR, 1993).

O PEBD é um sólido parcialmente cristalino (50 - 60%) que se funde a aproximadamente 115°C e se decompõe numa faixa de temperatura de 340 - 440°C. Sua temperatura de transição vítrea está em torno de -90°C, com densidade na faixa de 0,914 - 0,928 (DANIELS, 1989). Em 1940, com o avanço da espectroscopia de infravermelho revelou-se que o PEBD contém cadeias ramificadas, sendo poucas ramificações de cadeias longas e muitas de cadeias curtas (BILLMEYER JR., 1984).

O polietileno de baixa densidade apresenta a seguinte estrutura (HANNIG e RADDATZ, 1996):

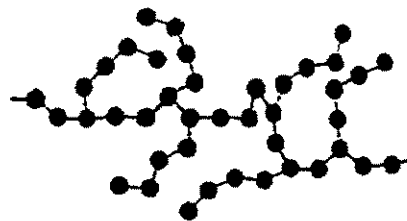


Figura 2.1-1: Estrutura química do PEBD.

O grau de ramificação do PEBD pode variar muito, desde 5 ramificações por 1000 átomos de carbono até um máximo de 20 a 40 ramificações por 1000 átomos de carbono (ROSA, 1991).

O polietileno cristaliza ao passar do estado fundido para o estado sólido, as cadeias moleculares longas organizam-se (dobradas) em cristalitos (lamelas) muito pequenos. Esta organização é tanto mais acentuada quanto mais curtas forem as cadeias e quanto menor for o grau de ramificação. As lamelas, junto com partes amorfas, podem formar superestruturas, os chamados esferulitos. A parte cristalina apresenta densidade maior do que a amorfa; por isso, pode-se determinar o grau de cristalinidade de uma peça de polietileno a partir de sua densidade (COTTS e REYES, 1986).

Já o PEAD com densidade em torno de $0,96 \text{ g/cm}^3$ é substancialmente linear, embora propriedades físicas e reológicas de alguns PEAD sugerem a presença de pequenas quantidades de ramificações de cadeias curtas e longas.

A estrutura do PEAD é a seguinte (HANNIG e RADDATZ, 1996):



Figura 2.1-2: Estrutura química do PEAD.

PEBDL com densidade aproximada de $0,92 \text{ g/cm}^3$ apresenta algumas características específicas não apenas em comportamento viscoelástico devido à ausência de ramificações de cadeias longas, mas também em comportamento de fusão e impacto, devido ao tipo e heterogeneidade das ramificações de cadeias curtas (USAMI, 1989).

2.1.1. Propriedades

O polietileno de baixa densidade é levemente translúcido com toque de cera. É resistente a maioria dos produtos químicos, com exceção dos ácidos fortes, halogênios livres e algumas cetonas. Em temperatura ambiente é insolúvel em todos os solventes. Em temperaturas elevadas a solubilidade em hidrocarbonetos e hidrocarbonetos clorados aumenta rapidamente (MILES, 1975).

As propriedades físicas dos polietilenos dependem de três variáveis importantes: massa molar, distribuição da massa molar ou ramificações de cadeias longas, e as ramificações de cadeias curtas.

As ramificações de cadeias curtas têm um efeito predominante no grau de cristalinidade e portanto na densidade do polietileno

Propriedades dependentes da cristalinidade como rigidez, resistência à tração, resistência química, resistência à ruptura e temperatura de fusão aumentam com o aumento da densidade ou decréscimo da quantidade de ramificações de cadeias curtas no polímero, enquanto permeabilidade à líquidos e gases decresce sob as mesmas condições.

Com o aumento da massa molar, aumenta a resistência à tração, resistência à ruptura, resistência ao impacto e resistência à quebra por tensão ambiental, enquanto o coeficiente de fricção decresce.

Estas propriedades são comumente comparadas com base nas mudanças no índice de fluidez que varia inversamente com a massa molar (BILLMEYER JR., 1984).

2.1.2. Aplicações

Quase a metade do polietileno produzido durante os últimos anos tem-se destinado a utilizações como películas ou como filmes. Poucos materiais para películas têm a desejada combinação de baixa densidade, flexibilidade sem plastificantes, resiliência elevada, resistência ao desgaste, resistência à umidade e aos agentes químicos e pouca tendência a propagação de cortes e rasgos do polietileno.

Mais de três quartos da produção de película de polietileno são para aplicações de pacotes, incluindo bolsas, sacos e invólucros para têxteis, mercadorias, alimentos congelados e perecíveis, e muitos outros produtos. Outras utilizações são extensas aplicações na agricultura, construção, ferramentas, etc.

A produção de utensílios domésticos consome 13% da produção de polietileno. Aproximadamente 10% se emprega para revestimentos e em torno de 2% na produção de recipientes industriais, pois flexibilidade, baixo custo e resistência a corrosão são qualidades importantes nesta utilização (BILLMEYER JR., 1984).

PEBD é utilizado como filmes para embalagens industriais e agrícolas, filmes termoencolhíveis para paletização de materiais, filmes destinados a envase de alimentos líquidos e sólidos, filmes laminados e plastificados para alimentos, embalagens para produtos farmacêuticos e hospitalares, brinquedos e utilidades domésticas, revestimento de fios e cabos, tubos e mangueiras (OPP, 2001).

PEAD é usado em pequena escala como filmes (11%) tubos e conduítes (8%). É usado em muitas embalagens domésticas e comerciais para líquidos como leite e sucos de frutas (SEYMOR et al., 1993). Utilizado como sacolas de supermercado, fardos para reembalagens, engradados de bebidas, embalagens para óleo

lubrificante, tanques de combustível, cordas de uso doméstico e naval (OPP, 2001).

Do total de PEBDL produzido nos Estados Unidos em 1991, mais de 60% foi extrusado como filmes (SEYMOUR et al., 1993). Os filmes esticáveis de PEBDL são utilizados em bandejas de alimentos congelado. PEBDL é utilizado em fraldas descartáveis e absorventes, brinquedos, artigos farmacêuticos e hospitalares e revestimentos de fios e cabos (OPP, 2001).

2.2. Reprocessamento e/ou Reciclo

Neste tópico serão apresentados trabalhos que foram realizados com o intuito de observar o comportamento de alguns materiais poliméricos após seu reprocessamento e/ou reciclo, demonstrando as vantagens e desvantagens destes procedimentos e verificando a possibilidade de reutilização desses materiais, visando a redução de resíduos poliméricos no ambiente.

DZESKIEWICZ (1991) analisou as propriedades de tração e impacto de polietileno (PE), poliestireno (PS) e polipropileno (PP) reprocessados.

As amostras foram moldadas por injeção. Primeiramente o material virgem foi moldado obtendo-se as amostras iniciais, o restante do material foi moído e moldado novamente e dessa maneira conseguindo-se as amostras do primeiro processamento e assim sucessivamente até conseguir as amostras do terceiro processamento.

Como o esperado, o reprocessamento destes polímeros causou um decréscimo na viscosidade. Também ocorreu uma

tendência do material se tornar sujo e amarelado, sugerindo uma possível degradação.

O polietileno não apresentou decréscimo nas propriedades de impacto, mas ao contrário, um aumento significativo. Apresentou um declínio nas propriedades de tração.

Para o polipropileno e poliestireno também ocorreu um declínio nas propriedades de tração. O polipropileno reprocessado ao contrário do polietileno apresentou decréscimo nas propriedades de impacto comparado ao material virgem e o poliestireno apresentou uma elevação nas propriedades de impacto comparado ao primeiro reprocessamento.

Devido aos resultados obtidos, Dzeskiewicz concluiu que não seria possível a utilização de material 100% reprocessado repetidamente.

CLIFTON et al. (1995) em um estudo sobre o efeito do reciclo nas propriedades de termoplásticos pós-consumo analisaram o comportamento do polietileno virgem e reciclado.

Foram utilizadas amostras de PEBD e PEAD virgens, 100% reciclados e amostras com uma mistura de material 25% reciclado e 75% virgem.

Massa específica, índice de fluidez e DSC foram empregados para avaliar as amostras. O teste de tração avaliou o desempenho mecânico do material.

Resultados indicaram que o índice de fluidez não sofreu diferença sistemática entre o material virgem e o reciclado. As variações de massa específica foram insignificantes e as curvas de DSC mostraram uma diferença pequena em relação ao material virgem e reciclado.

Com esses resultados chegaram à conclusão que o material reciclado era comparável em características de processamento e performance ao material virgem.

DINTCHEVA et al. (1996) reciclaram filmes poliméricos provenientes de estufas da Alemanha e caracterizaram o material com o propósito de observar a influência do equipamento de processamento e as condições de processo nas propriedades do material reciclado. Verificaram também a influência de antioxidantes, preenchimentos inertes e agentes modificadores nas propriedades mecânicas e processabilidade do material. O material reciclado era uma blenda de PEBD e PEBDL.

A reciclagem foi realizada em três diferentes equipamentos; Brabender com câmara de mistura, Brabender com mono rosca e Brabender com dupla rosca.

As propriedades mecânicas foram avaliadas através de teste de tração e impacto e as propriedades reológicas através de viscosidade, índice de fluidez, temperatura de fusão e morfologia.

Resultados mostraram que altas temperaturas de processo e altos tempos de residência aumentam fortemente o processo de degradação e conseqüentemente reduz as propriedades mecânicas, principalmente a elongação na ruptura.

Analisaram que uma possível utilização para este polímero reciclado seria a produção de tubos de baixa pressão, mas suas propriedades são inferiores aos tubos da grade de polietileno virgem. Mas com a adição de antioxidantes, preenchimentos inertes e agentes modificadores, as propriedades mecânicas melhoram e se aproximam das propriedades dos tubos de polietileno virgem.

LEWIS e BUSER (1997) em um estudo sobre restos e/ou rejeitos de materiais poliméricos frequentemente perdidos em um ambiente de produção e reintroduzidos no processamento repetidamente, examinaram os efeitos acumulativos da introdução deste material remóido ao material virgem através do índice de fluidez e propriedades de flexão.

O polímero estudado foi o polietileno de baixa densidade e os resultados mostraram que as contínuas reintroduções de material remóido no processamento não afetaram o índice de fluidez e a viscosidade.

As propriedades do PEBD não foram afetadas apesar dos materiais de diferentes histórias terem sido introduzidos na mesma remessa. Devido a isto concluíram que 25% ou menos de material remóido pode ser adicionado ao processamento sem afetar as propriedades do PEBD.

ABDEL-BARY et al. (1998) analisaram o reciclo de filmes plásticos provenientes de estufas através de coextrusão de filmes multicamadas. O principal propósito era encontrar uma solução para o problema do resíduo plástico através da reciclagem e conversão do resíduo em produtos usáveis. A solução proposta foi baseada no desenvolvimento de filmes com multicamadas constituídos essencialmente de uma camada superior de resina virgem (PEBD/PEBDL/EVA) e uma camada inferior constituída de uma blenda de polietileno reciclado em combinação com resina virgem (PEBD/PEBDL/EVA/EPDM) e outros componentes. Os filmes de polietileno utilizados para a reciclagem foram limpos, retalhados, lavados, secos e transformados em "pellets".

Os filmes multicamadas produzidos foram submetidos a envelhecimento acelerado por radiação UV e exposição ao tempo em

duas localidades diferentes. As propriedades dos filmes coextrusados foram examinadas através do índice de fluidez e ensaios mecânicos.

O objetivo do trabalho foi verificar a possibilidade de reutilização do resíduo plástico das estufas em filmes multicamadas. Os resultados revelaram que os filmes reciclados de polietileno podem ser sucessivamente usados como camada inferior nos filmes coextrusados multicamadas.

BRUNNER e POLTERSODORF (1998) estudaram o comportamento de um PEBD com índice de fluidez de 1,5 g/10 min e massa específica média de 0,918 g/cm³ (sem adição de antioxidante) em múltiplas extrusões (35 vezes) e exposição a ataque termomecânico-oxidativo por 47 minutos.

O múltiplo processamento do PEBD revelou nítidas alterações em diversos parâmetros reológicos. O material exibiu uma maior frequência de "gelling" (olhos de peixe, partículas de resina com maior massa molar do que o meio que as envolve) devido a formação das ligações cruzadas, bem como menor resistência a produtos químicos.

Por esta razão concluíram que materiais reciclados não devem ser usados para aplicações de alto desempenho, tal como filmes, mas sua reutilização para outros objetivos, na forma de granulados é muito oportuna.

Como podemos verificar, confrontando os trabalhos de CLIFTON e BRUNNER, a reciclagem é possível, mas cuidados deverão ser tomados de modo a não utilizar materiais inteiramente reciclados, como nos casos de aplicações em filmes.

MANCINI e ZANIN (1999) pesquisaram sucessivas reciclagens (5 vezes) de resina virgem de PET (polietileno tereftalato) com 0,76

dl/g de viscosidade intrínseca. Foram realizados testes para avaliar degradação, cristalinidade, dureza e propriedades de tração e flexão após cada reciclagem.

As sucessivas reciclagens resultaram em acumuladas quebras de cadeias do material polimérico, comprovadas através do aumento de grupos carboxílicos finais. A presença de cadeias menores resultou em uma melhor acomodação das cadeias, proporcionando um aumento da porcentagem de fase cristalina no material, que foi constatada através de valores obtidos em DSC.

Com o aumento de cristalinidade, ocorreu o aumento dos valores do Módulo de Elasticidade e decréscimo dos valores de Deformação Máxima em testes de Flexão e Elongação na Ruptura em testes de Tração, tornando progressivamente o material mais rígido e mais frágil a cada reciclagem.

Assim o uso dos materiais reciclados foi recomendado como plástico para embalagens, fibras para tecelagem, fibras de preenchimento em travesseiros, sacos de dormir, etc.

BOLDIZAR et al. (2000) estudaram um polietileno de alta densidade (PEAD) pós-consumo depois de repetidas extrusões (10 ciclos) e subsequente envelhecimento acelerado termo – oxidativo.

O material estudado foi constituído de garrafas de PEAD coletadas de lixões. O efeito da adição de um reestabilizador comercial também foi estudado.

O material foi avaliado em termos de propriedades mecânicas e químicas, tal como alongação na ruptura, tensão na ruptura, índice de fluidez e distribuição da massa molar.

Os resultados mostraram que após os ciclos o material mantinha considerável resistência contra a degradação térmica. Sobre um adicional período de envelhecimento acelerado, a

estabilidade do material foi alta. Foi encontrado significante "crosslinking" e/ou aumento molecular. Não ocorreu nenhuma mudança significativa no índice de fluidez e alongação na ruptura.

Concluíram que após dez ciclos o material teve habilidade para suportar o envelhecimento acelerado termo-oxidativo equivalente a mais de 40 anos de uso. Assim o PEAD tem suficiente estabilidade para suportar a reciclagem com a utilização de estabilizadores.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Polietileno de Baixa Densidade virgem da Poliolefinas S.A. foi processado sequencialmente cinco vezes em um Plastômetro, MI-3 da DSM Instrumentação Científica Ltda.

O esquema a seguir ilustra como ocorreram os processamentos do PEBD.

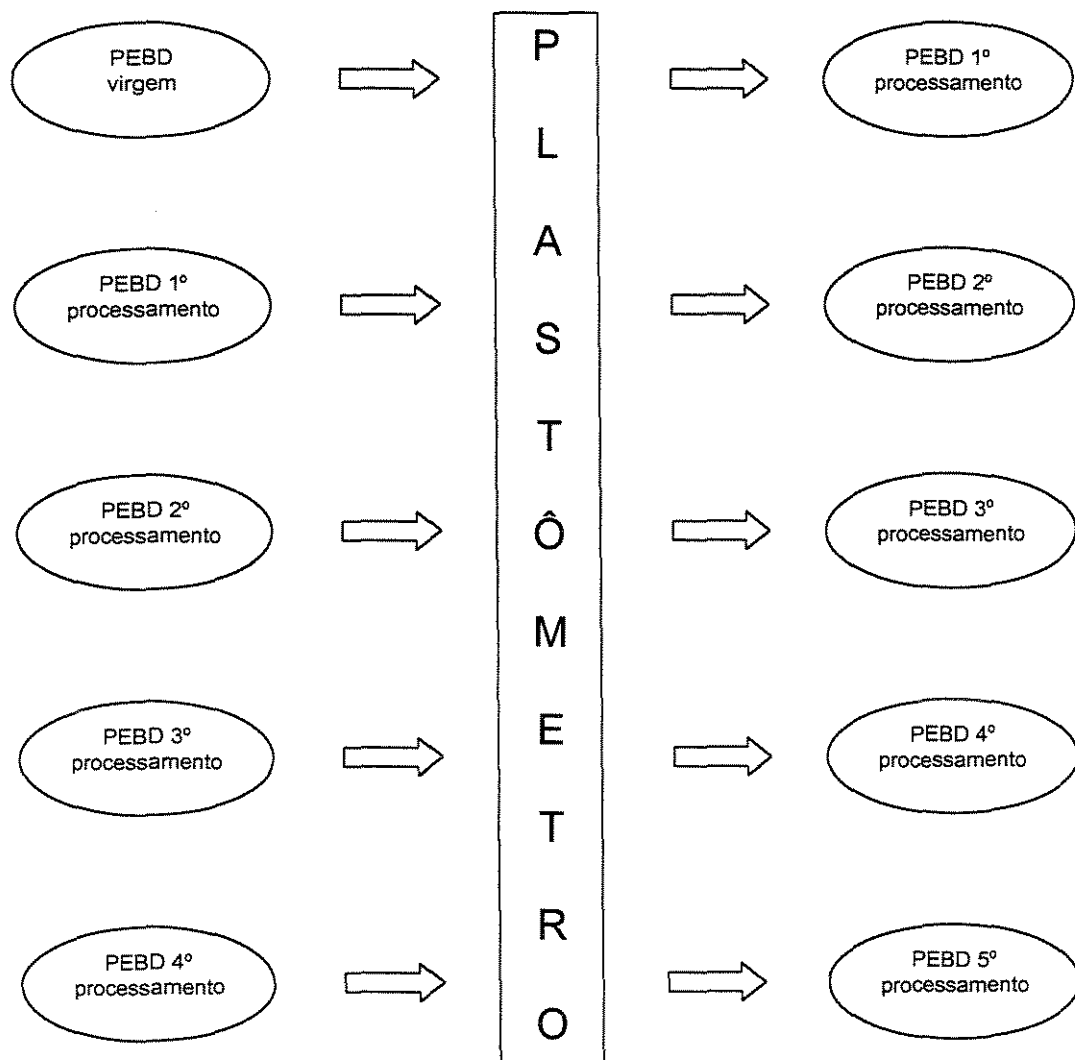


Figura 3-1: Esquema do processamento do PEBD.

As condições do processamento foram idênticas às estabelecidas para a determinação do Índice de Fluidiez, conforme norma ASTM D 1238.

A utilização do Plastômetro para o processamento do polietileno de baixa densidade foi possível pois apesar de não possuir um cisalhamento semelhante ao de uma extrusora, sua temperatura de trabalho é superior à de extrusoras e segundo BRUNNER e POLTERSODRF (1998) os principais responsáveis pela degradação do polímero durante seu processamento são a temperatura e a disponibilidade de oxigênio.

Amostras de cada processamento foram submetidas a ensaios de tração e caracterização através de índice de fluidiez, massa específica, temperatura de cristalização e temperatura de fusão. Verificou-se a degradação do polímero através de espectroscopia de infravermelho.

3.1. Índice de Fluidiez

O índice de fluidiez foi determinado através de um Plastômetro, MI-3 da DSM Instrumentação Científica Ltda., de acordo com a norma ASTM D 1238, sob as seguintes condições:

- Temperatura 190°C
- Carga 2,160 kg

A temperatura era controlada através de controle de aquecimento proporcional com indicação de temperatura e potência aplicada ao elemento de aquecimento.

O controlador de temperatura tem uma estabilidade térmica de $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ e uma sensibilidade de $0,05^{\circ}\text{C}$.

Foram utilizadas dez amostras aleatórias de cada processamento para o cálculo do índice de fluidez.

3.2. Massa Específica

A determinação da massa específica na temperatura de teste foi realizada em um Plastômetro MI-3 da DSM Instrumentação Científica Ltda., sob as mesmas condições utilizadas para a determinação do índice de fluidez. O procedimento para esta determinação é descrito no manual de operação do equipamento.

Para o cálculo da massa específica foi utilizada a seguinte equação (Manual de operação do Plastômetro):

$$D = \frac{P}{3,409} \quad (3.2-1)$$

Onde:

D = Massa específica do termoplástico em gramas por cm^3

P = Massa da amostra obtida no teste em gramas

3,409 = Volume do material extrusado em cm^3

Este volume corresponde ao deslocamento do pistão entre duas marcas, devidamente calibradas pelo fabricante do equipamento.

Na determinação da massa específica foram utilizadas cinco amostras de cada processamento.

3.3. Ensaio de Tração

Os ensaios de tração foram realizados em uma Máquina de Ensaio DL 2000 da EMIC Equipamentos e Sistemas de Ensaio, com velocidade de ensaio de 250 mm/min, uma vez que se mostrou mais adequada para as amostras utilizadas. Utilizou-se na máquina de ensaio garra auto travante efeito alavanca e célula de carga com capacidade máxima de 200 kgf

Os corpos de prova para os ensaios de tração não seguiram a norma ASTM D 638, pois a confecção das gravatas significaria um processamento a mais, invalidando os resultados. Devido a isto os corpos de prova foram preparados diretamente no Plastômetro MI-3 da DSM Instrumentação Científica Ltda., segundo as condições de teste especificados anteriormente.

As máquinas de ensaio fornecem a curva de força versus deformação, conforme pode ser visualizada na Figura 3.3-1. Desta curva podem ser obtidos os vários parâmetros, tais como, módulo de elasticidade, tensão máxima e/ou tensão no escoamento, tensão na ruptura, deformações no escoamento e na ruptura (ABPOL, 1991).

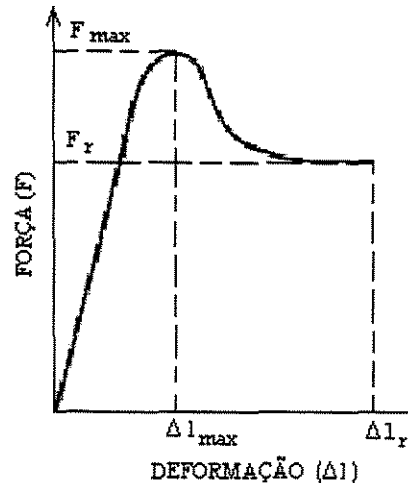


Figura 3.3-1: Curva Força versus Deformação

MÓDULO DE ELASTICIDADE

O módulo de elasticidade nominal deve ser obtido a partir da região linear inicial da curva força versus deformação. O módulo é obtido através da inclinação da região linear. Devem ser escolhidos dois pontos nesta região e o módulo é calculado obtendo a diferença das forças correspondentes aos respectivos pontos e dividido pela área original da seção do corpo de prova. Este valor deve ser dividido pela diferença entre as respectivas deformações e multiplicado pelo comprimento inicial (ABPOL, 1991).

TENSÃO MÁXIMA OU NO ESCOAMENTO

O valor da tensão máxima ou no escoamento (σ_{max}) é obtido dividindo a força (F_{max}) correspondente ao pico de escoamento pela área original da seção transversal (A_0) (ABPOL, 1991).

$$\sigma_{\max} = \frac{F_{\max}}{A_0} \quad (3.3-1)$$

TENSÃO NA RUPTURA

O valor da tensão na ruptura (σ_r) é calculado dividindo a força (F_r) correspondente ao ponto de ruptura pela área original da seção transversal (A_0) (ABPOL, 1991).

$$\sigma_r = \frac{F_r}{A_0} \quad (3.3-2)$$

ELONGAÇÃO NA RUPTURA

A elongação na ruptura (ε_r) deve ser obtida dividindo a distância deformada até o ponto de ruptura (ΔL_r) pelo comprimento inicial (l_0) (ABPOL, 1991).

$$\varepsilon_r = \frac{\Delta L}{l_0} \quad (3.3-3)$$

Os valores de F_{\max} , F_r , ΔL_{\max} e ΔL_r são obtidos a partir da curva do gráfico força versus deformação como mostra a Figura 3.3-1 (ABPOL, 1991).

Dez amostras de cada processamento foram utilizadas para os ensaios de tração.

3.4. Temperatura de Cristalização e Fusão

A Temperatura de Cristalização (T_c) e Temperatura de Fusão (T_m) foram determinadas através de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Módulo DSC 2920 – Sistemas de Análises Térmicas da TA Instruments, sob as seguintes condições:

- Atmosfera de nitrogênio
- Taxa de aquecimento 20°C/min
- Faixa de temperatura 70°C a 200°C

Foram analisadas cinco amostras de cada processamento.

3.5. Espectroscopia de Infravermelho

Para analisar a degradação do polímero foi utilizada a Espectroscopia na região de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), em um equipamento da Perkin Elmer – Espectran 2000, pelo método de transmitância, em uma faixa de comprimento de onda de 370 a 7800 cm^{-1} .

Os filmes para análises no infravermelho foram obtidos com o auxílio de uma prensa Accustamp Modelo 3986, nas condições:

- Temperatura 145°C
- Pressão 5000 psi
- Tempo 1 minuto

Para prensar os filmes utilizaram-se duas placas de aço inox e como antiaderente óleo de silicone Synth da Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda., com as seguintes especificações:

- Densidade/25°C: 0,97
- Ponto de fulgor: 250°C
- Viscosidade: 350 cps

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Resultados de Índice de Fluidez

Na indústria de processamento de termoplásticos o índice de fluidez é um importante parâmetro amplamente usado para caracterizar a propriedade de escoamento das resinas devido a sua fácil medição (LIANG, 1999). Para o PEBD em estudo obtivemos os resultados apresentados na Tabela 4.1-1.

Tabela 4.1-1: Valores de índice de fluidez.

<i>1º</i>	<i>2º</i>	<i>3º</i>	<i>4º</i>	<i>5º</i>
<i>PROCESSAMENTO</i> <i>(g/10 min)</i>	<i>PROCESSAMENTO</i> <i>(g/10 min)</i>	<i>PROCESSAMENTO</i> <i>(g/10 min)</i>	<i>PROCESSAMENTO</i> <i>(g/10 min)</i>	<i>PROCESSAMENTO</i> <i>(g/10 min)</i>
21,0	22,2	21,6	21,0	19,8
21,0	22,2	21,6	21,0	18,6
21,6	22,2	21,6	21,0	18,6
21,6	21,0	21,0	19,8	19,8
20,4	20,4	21,6	20,4	21,6
19,2	19,2	21,0	19,8	19,8
21,6	18,0	20,4	19,8	19,2
21,0	22,2	22,8	18,0	19,8
20,4	21,6	21,0	21,6	19,2
20,4	21,6	21,6	20,4	21,0

Na Tabela 4.1-2 são apresentados os valores médios e respectivos desvios padrão para os reprocessamentos. Para o cálculo do desvio padrão, foi utilizada a função DESVPAD, do software Excel, que fornece uma estimativa do desvio padrão. Esta função foi utilizada em todos os cálculos deste trabalho.

Tabela 4.1-2: Média e desvio padrão do índice de fluidez.

<i>PROCESSAMENTO</i>	<i>MÉDIA (g/10min)</i>	<i>DESVIO PADRÃO</i>
1°	20,8	0,8
2°	21,1	1,5
3°	21,4	0,6
4°	20,3	1,0
5°	19,7	1,0

A Figura 4.1-1 ilustra o comportamento do índice de fluidez do polietileno estudado, apresentando sua média e respectivo desvio padrão.

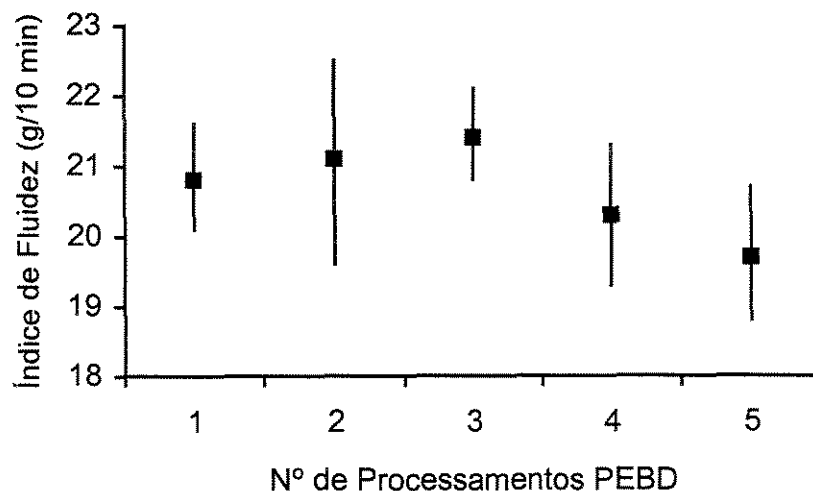


Figura 4.1-1: Variação do Índice de Fluidez em função dos números de processamentos.

Conforme podemos verificar pela Figura 4.1-1, a variação do índice de fluidez foi muito pequena, podendo assim dizer que os valores estão muito próximos. Entretanto podemos notar em um primeiro momento um aumento do índice de fluidez e em seguida uma tendência de queda.

Este aumento inicial do índice de fluidez deve ter como provável causa reações de quebra de cadeias uma vez que a cadeia polimérica é constituída por ligações fracas entre os carbonos terciários, assim os primeiros pontos a sofrerem ruptura são as ramificações. A queda do índice de fluidez visualizada logo em seguida pode ser explicada devido a uma provável reação de reticulação das cadeias poliméricas, aumentando assim os valores de viscosidade e conseqüentemente um decréscimo no índice de fluidez, embora também ocorram em menor grau, reações de quebra de cadeias.

DZESKIEWICZ (1991) em sua pesquisa constatou um decréscimo em viscosidade no polietileno, polipropileno e poliestireno reprocessados em relação ao material virgem, o que significa um aumento no índice de fluidez, assim como ocorreu em nosso estudo.

BRUNNER e POLTERSDORF (1998), ao contrário, encontraram primeiramente um decréscimo do índice de fluidez e posterior aumento.

Talvez isto possa ser explicado devido as diferenças de processamento e um maior ou menor contato com oxigênio, pois a maior disponibilidade de oxigênio leva a uma intensidade maior de degradação, aumentando o índice de fluidez e em um menor contato com o oxigênio predominam as ligações cruzadas diminuindo o índice de fluidez.

Um fato importante é a qualidade dos resultados obtidos, com um desvio padrão inferior a 8%.

4.2. Resultados de Massa Específica

Os valores obtidos de massa específica na temperatura de teste para o PEBD estudado apresentados nas Tabelas 4.2-1 e 4.2-2 e ilustrado na Figura 4.2-1 não sofreram mudanças significativas, permanecendo praticamente constantes depois dos reprocessamentos.

Tabela 4.2-1: Valores de massa específica na temperatura de teste.

<i>1°</i>	<i>2°</i>	<i>3°</i>	<i>4°</i>	<i>5°</i>
<i>PROCESSAMENTO</i>	<i>PROCESSAMENTO</i>	<i>PROCESSAMENTO</i>	<i>PROCESSAMENTO</i>	<i>PROCESSAMENTO</i>
<i>(g/cm³)</i>	<i>(g/cm³)</i>	<i>(g/cm³)</i>	<i>(g/cm³)</i>	<i>(g/cm³)</i>
0,760	0,766	0,769	0,739	0,751
0,763	0,772	0,742	0,757	0,763
0,763	0,766	0,760	0,754	0,767
0,763	0,757	0,745	0,754	0,772
0,763	0,769	0,760	0,751	0,763

Tabela 4.2-2: Média e desvio padrão da massa específica na temperatura de teste.

<i>PROCESSAMENTO</i>	<i>MÉDIA (g/cm³)</i>	<i>DESVIO PADRÃO</i>
<i>1°</i>	0,762	0,001
<i>2°</i>	0,766	0,006
<i>3°</i>	0,756	0,012
<i>4°</i>	0,751	0,007
<i>5°</i>	0,763	0,008

A Figura 4.2-1 apresenta a massa específica do PEBD com suas médias e desvio padrão depois dos reprocessamentos.

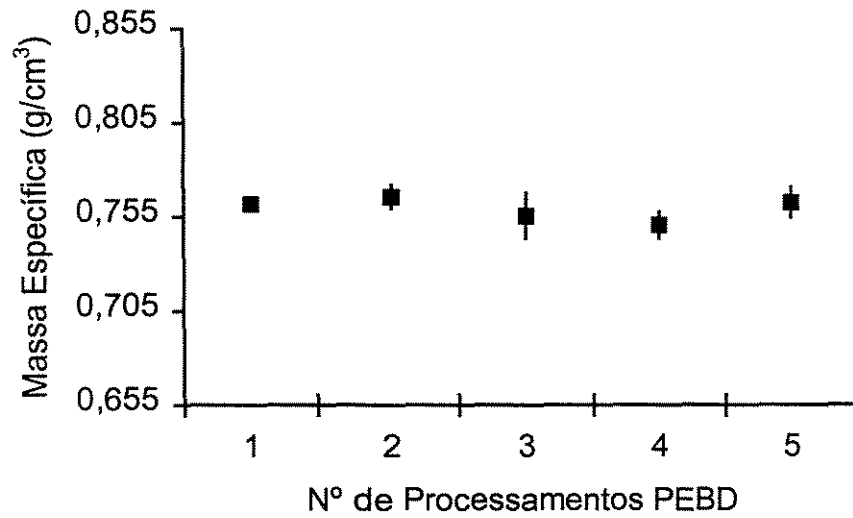


Figura 4.2-1: Variação da Massa Específica em função dos números de processamentos.

4.3. Resultados de Ensaio de Tração

Os ensaios de tração foram conduzidos para se verificar o efeito do reprocessamento nas propriedades mecânicas do polietileno estudado.

Os gráficos de força versus deformação do polietileno são apresentados através das Figuras 4.3-1a, b, c, d, e, para os cinco processamentos.

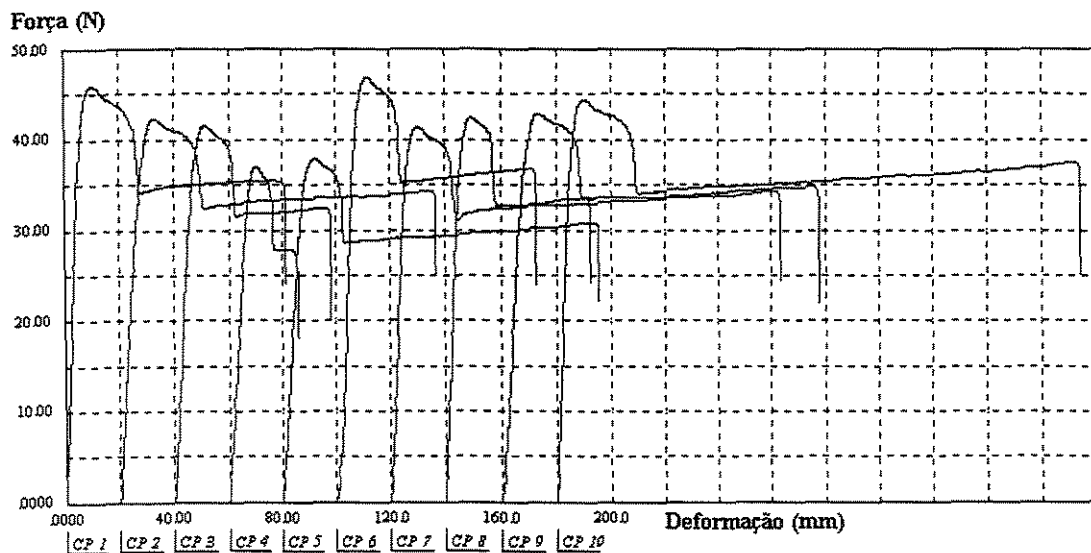


Figura 4.3-1a: Gráfico Força x Deformação para 1º processamento.

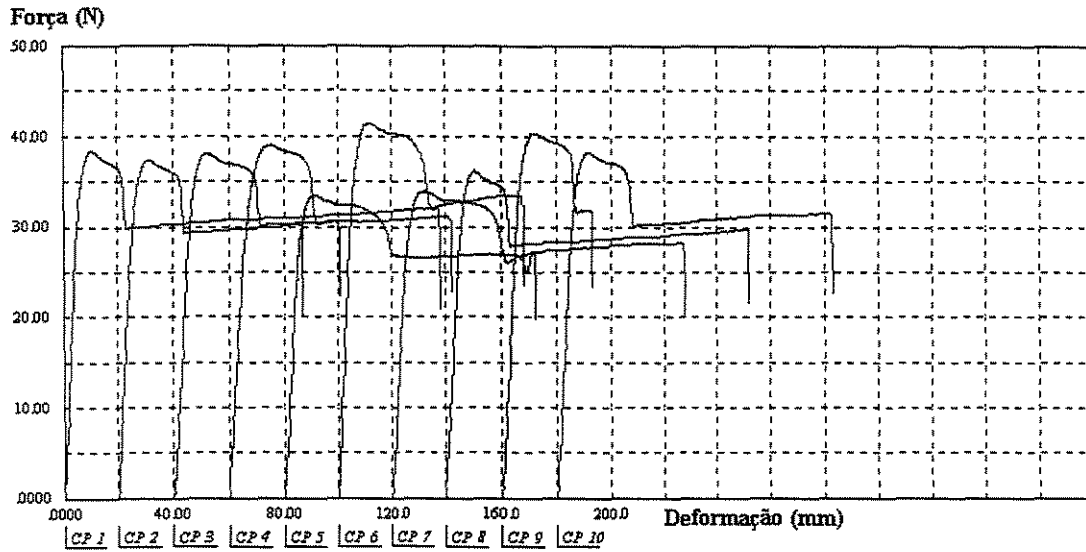


Figura 4.3-1b: Gráfico Força x Deformação para 2º processamento.

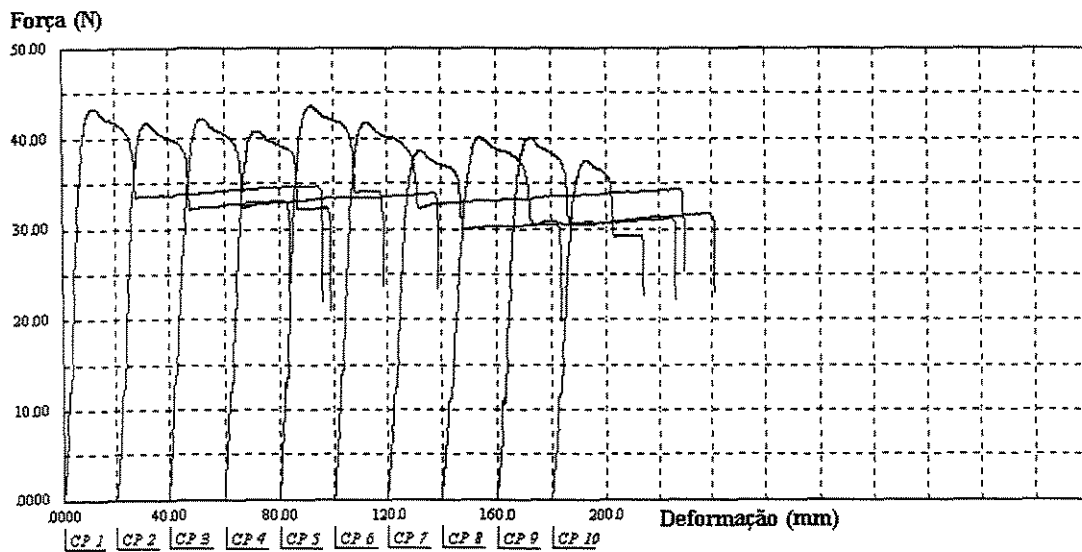


Figura 4.3-1c: Gráfico Força x Deformação para 3º processamento.

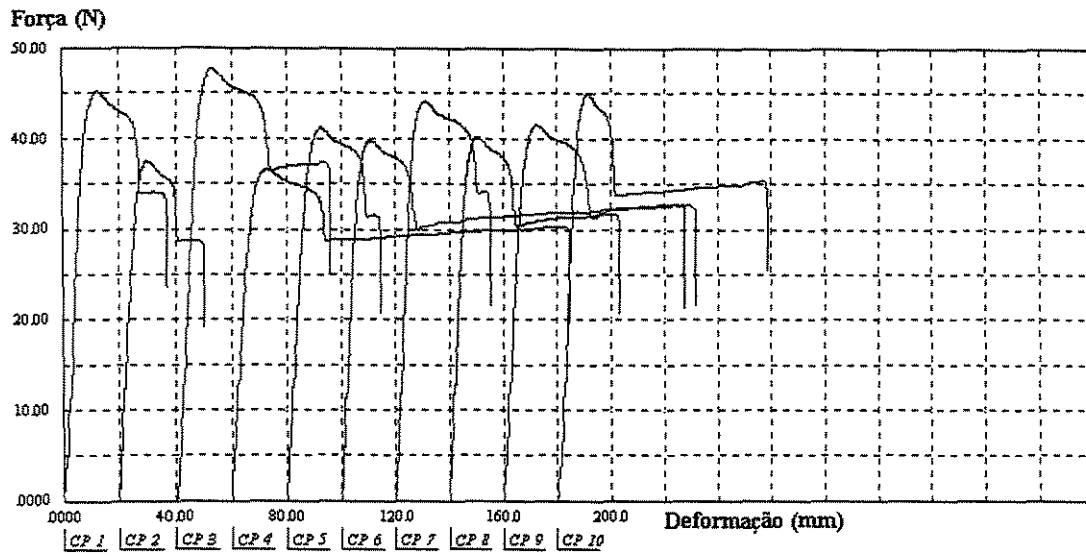


Figura 4.3-1d: Gráfico Força x Deformação para 4º processamento.

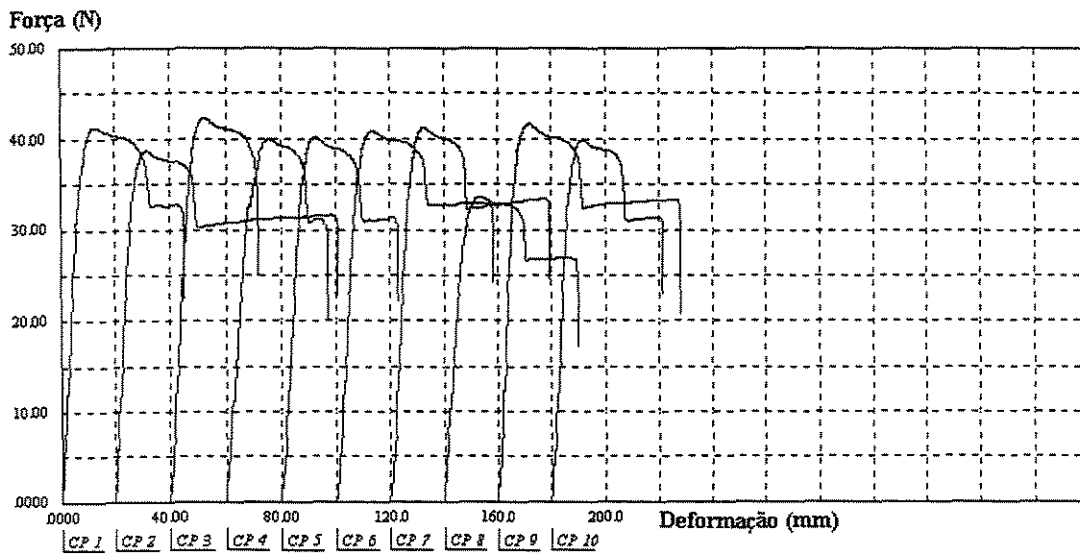


Figura 4.3-1e: Gráfico Força x Deformação para 5º processamento.

Os valores obtidos através do ensaio de tração são mostrados na Tabela 4.3-1.

Tabela 4.3-1: Média e desvio padrão dos ensaios mecânicos.

	<i>Processamento</i>				
	<i>1º</i>	<i>2º</i>	<i>3º</i>	<i>4º</i>	<i>5º</i>
F_{max} (N)	42 ± 3	38 ± 2	41 ± 2	42 ± 4	40 ± 2
F_r (N)	33 ± 3	30 ± 2	32 ± 2	32 ± 2	31 ± 2
σ_{max} (MPa)	11 ± 1	11 ± 1	11 ± 1	12 ± 1	11 ± 0,5
σ_r (MPa)	8 ± 1	8 ± 1	8 ± 0,5	9 ± 0,5	8 ± 0,5
ΔL_{max} (mm)	11 ± 1	12 ± 1	12 ± 1	12 ± 1	12 ± 1
ΔL_r (mm)	98 ± 50	86 ± 33	73 ± 34	66 ± 37	51 ± 15
ϵ_r (%)	172 ± 87	123 ± 47	125 ± 59	103 ± 58	80 ± 23
E (MPa)	109 ± 31	127 ± 11	95 ± 40	127 ± 14	108 ± 25

As propriedades F_{max} , F_r , σ_{max} e σ_r não apresentaram mudanças significativas, apenas algumas oscilações nos valores, comportamento esperado para este tipo de ensaio, mas podemos considerar muito próximos. As Figuras 4.3-2, 4.3-3, 4.3-4 e 4.3-5 ilustram estas propriedades depois dos reprocessamentos.

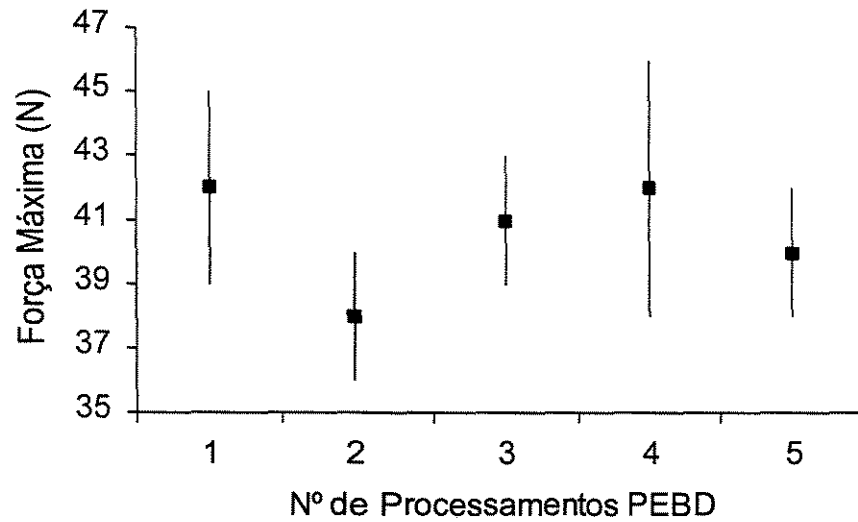


Figura 4.3-2: Comportamento da propriedade Força Máxima durante os processamentos.

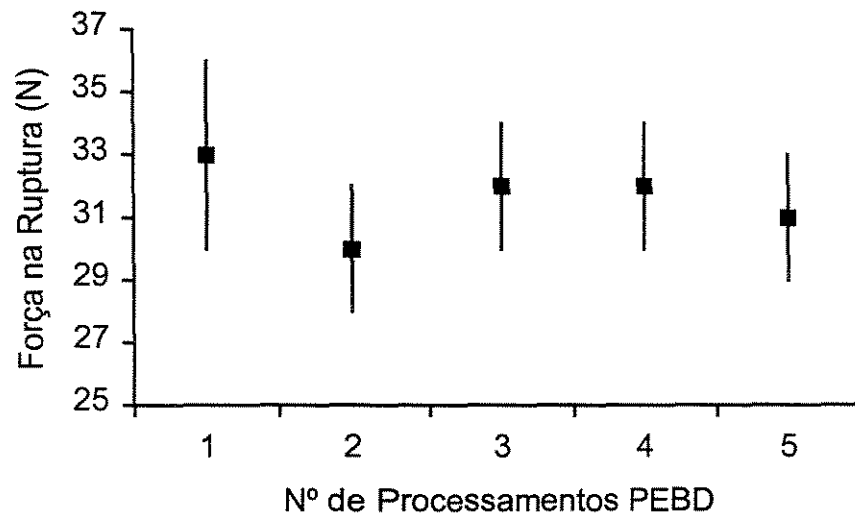


Figura 4.3-3: Comportamento da propriedade Força na Ruptura durante os processamentos.

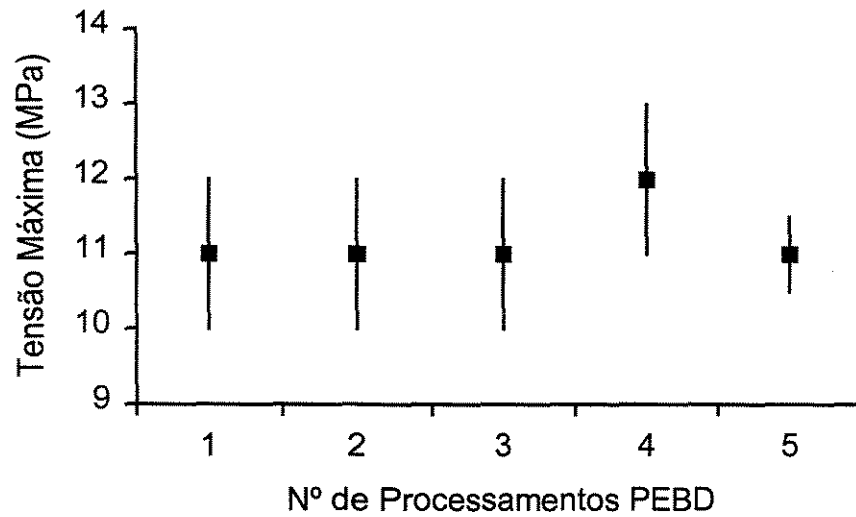


Figura 4.3-4: Comportamento da propriedade Tensão Máxima durante os processamentos.

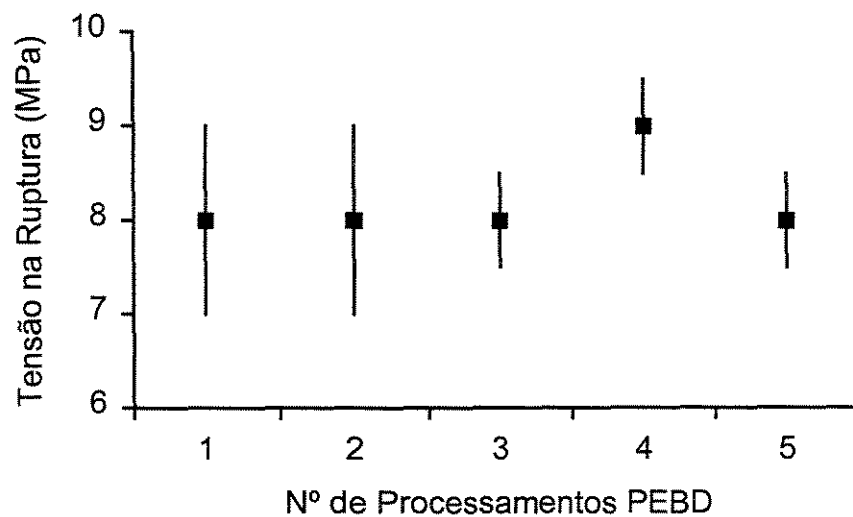


Figura 4.3-5: Comportamento da propriedade Tensão na Ruptura durante os processamentos.

A alongação na ruptura (ϵ_r) é medida para quantificar a degradação de propriedades mecânicas e de processamento (BOLDIZAR et al., 2000).

Dessa maneira podemos verificar através da Figura 4.3-6 que ocorreu degradação nas propriedades mecânicas do polímero estudado, pois apresentou uma acentuada queda de alongação na ruptura.

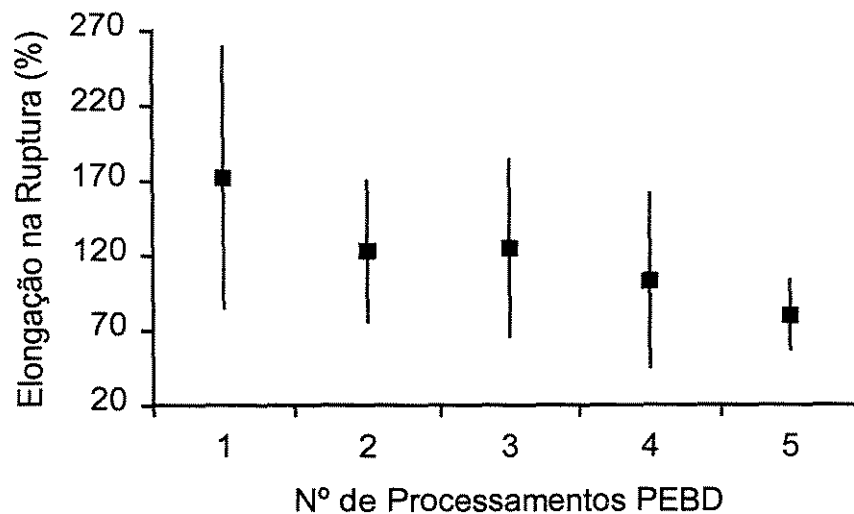


Figura 4.3-6: Comportamento da propriedade Alongação na Ruptura durante os processamentos.

O comportamento do PEBD mostrado na Figura 4.3-7 é esperado pois se a alongação na ruptura apresentou uma queda, a deformação na ruptura também deve apresentar um declínio.

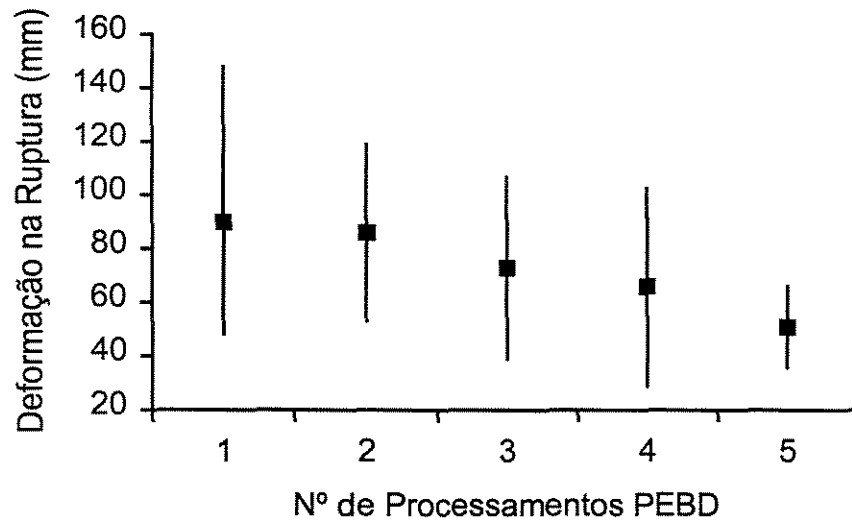


Figura 4.3-7: Comportamento da propriedade Deformação na Ruptura durante os processamentos.

A deformação máxima se manteve praticamente constante como se observa na Figura 4.3-8.

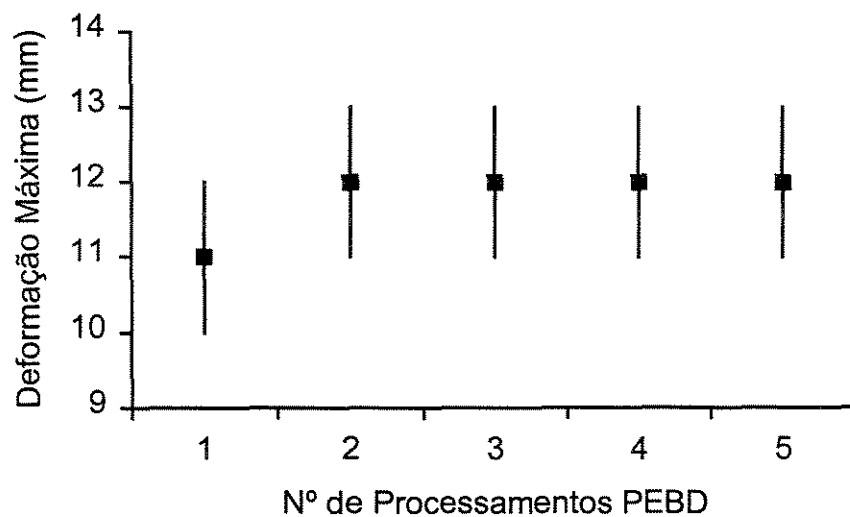


Figura 4.3-8: Comportamento da propriedade Deformação Máxima durante os processamentos.

O módulo de elasticidade apresentou valores oscilantes e não seguiu tendência de queda tampouco de aumento. Isto é mostrado através da Figura 4.3-9.

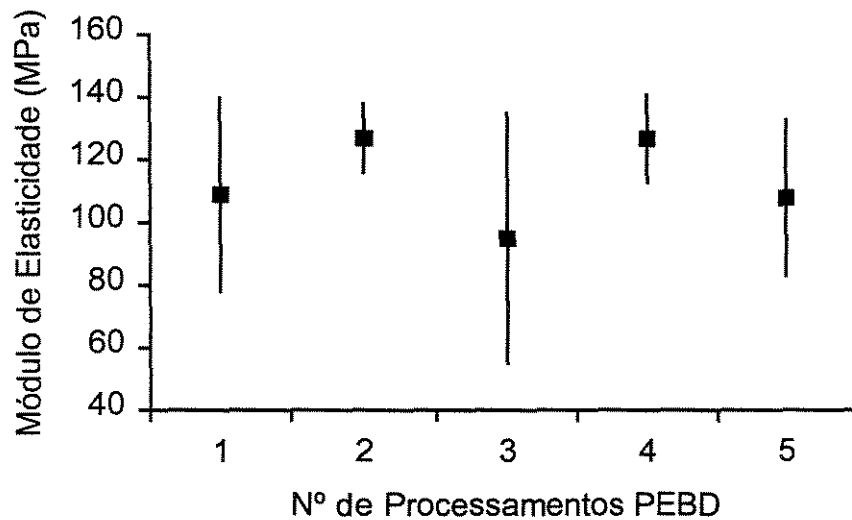


Figura 4.3-9: Comportamento do Módulo de Elasticidade durante os processamentos.

Desta forma podemos afirmar que o material, do ponto de vista de propriedades mecânicas, pode ser reutilizado, mas tomando os devidos cuidados de forma que a exigência quanto a Elongação e Deformação na Ruptura sejam atendidas.

4.4. Resultados de Temperatura de Cristalização e Fusão

Através do DSC obtivemos valores de temperatura de cristalização, temperatura de fusão, entalpia de cristalização e entalpia de fusão para o polietileno de baixa densidade.

As curvas do DSC para o polietileno virgem e os cinco processamentos são mostradas nas Figuras 4.4-1a, b, c, d, e, f.

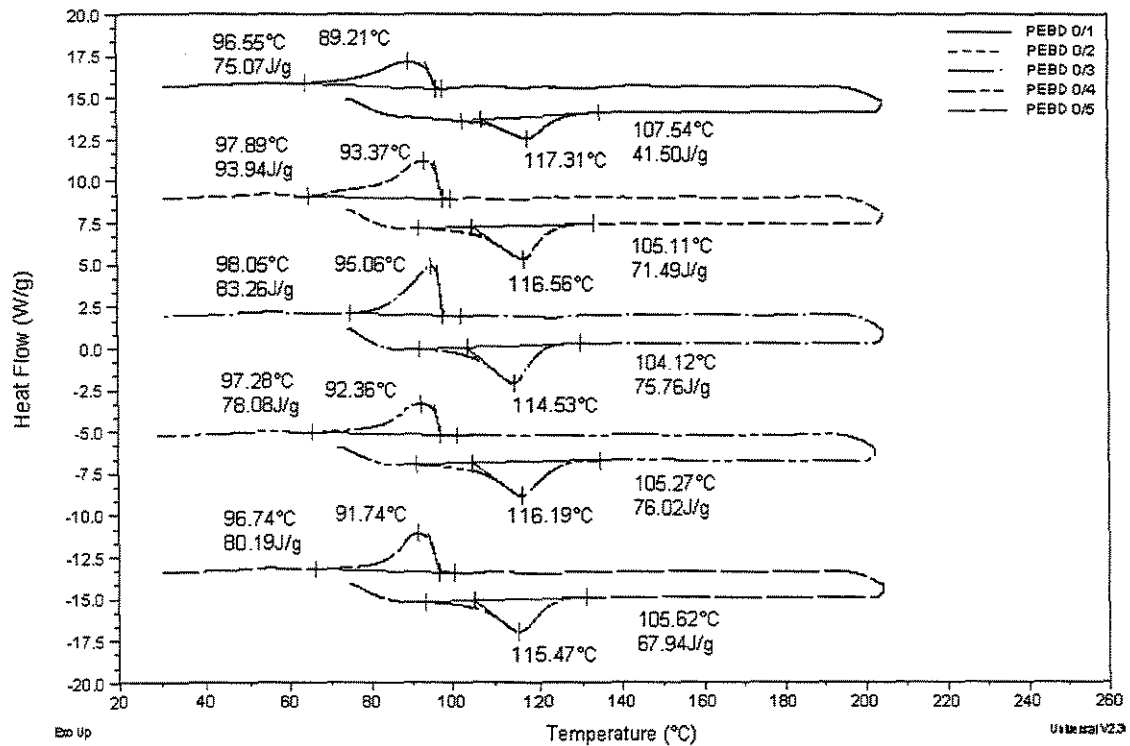


Figura 4.4-1a: Curvas DSC para o PEBD virgem.

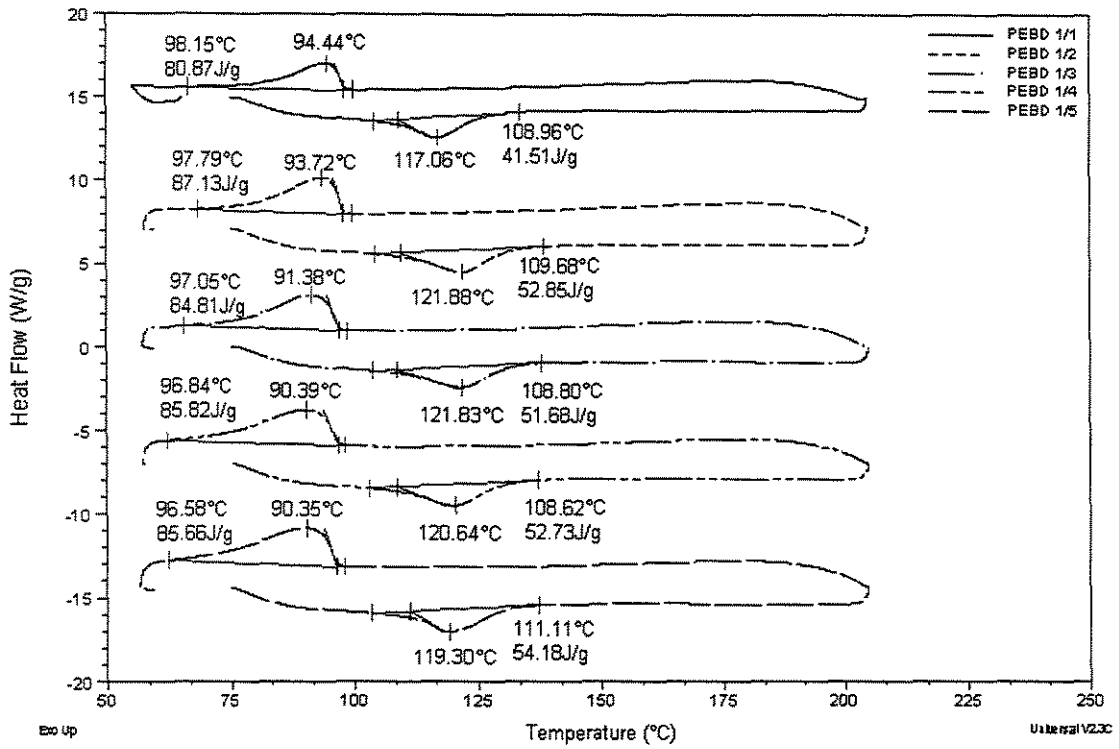


Figura 4.4-1b: Curvas DSC para 1º processamento.

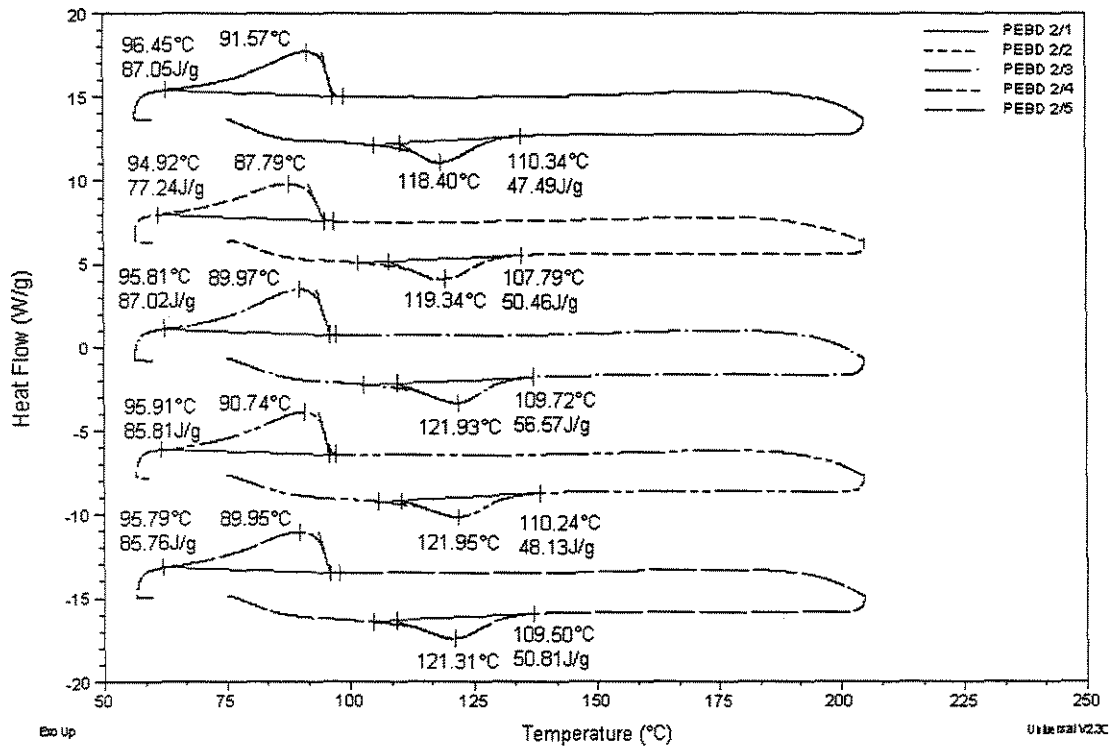


Figura 4.4-1c: Curvas DSC para 2º processamento.

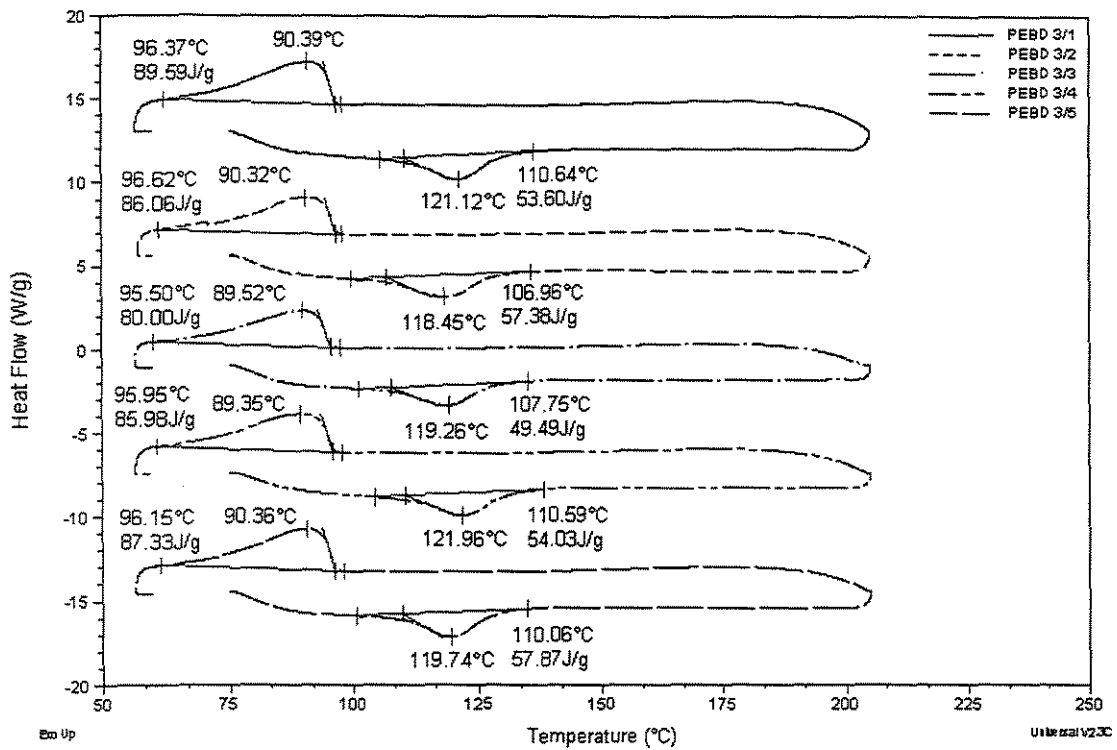


Figura 4.4-1d: Curvas DSC para 3º processamento.

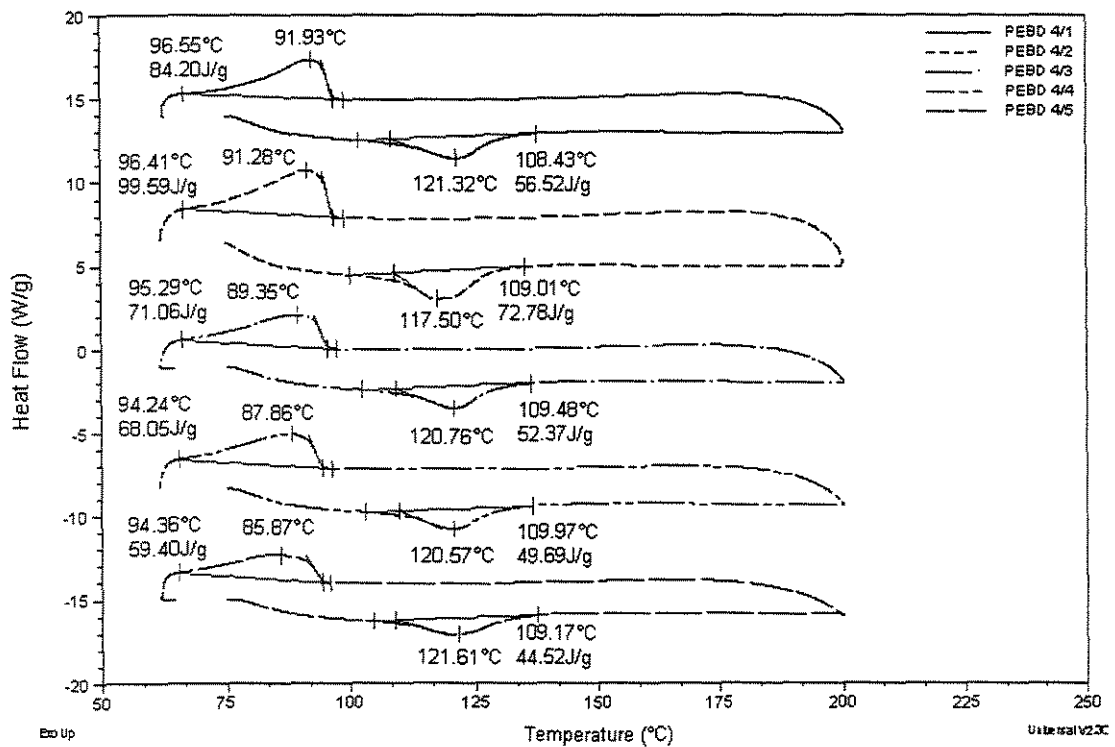


Figura 4.4-1e: Curvas DSC para 4º processamento.

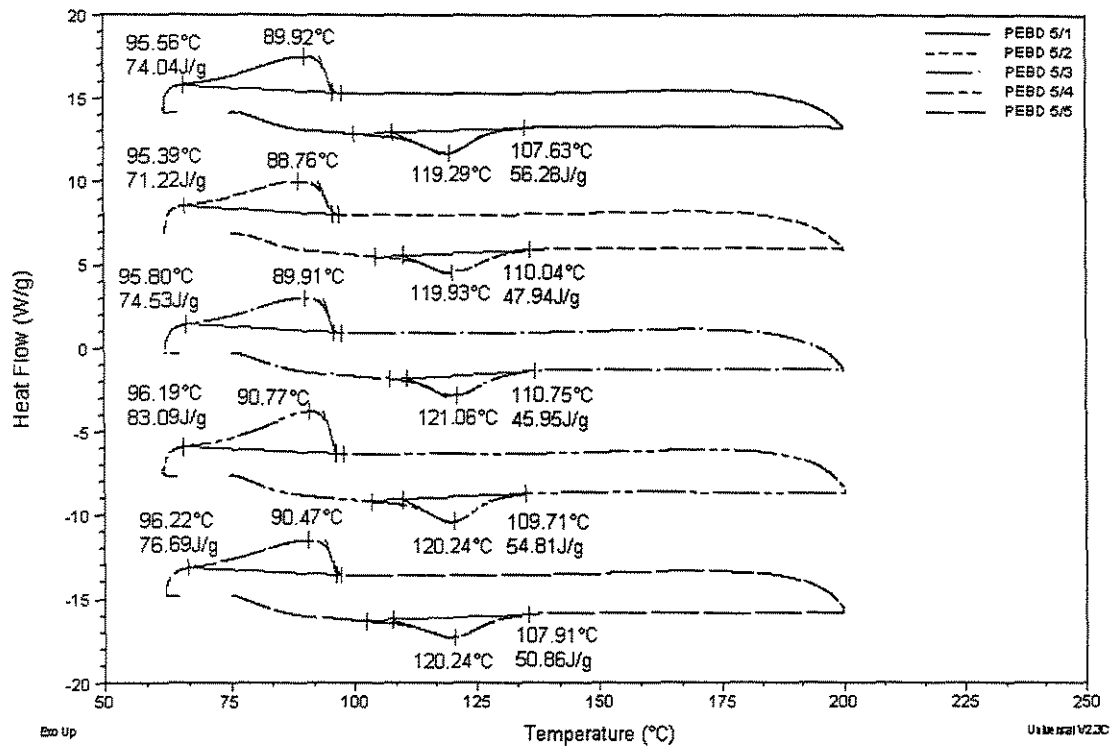


Figura 4.4-1f: Curvas DSC para 5º processamento.

Os valores de T_c e T_m não apresentaram mudanças significativas e estes são mostrados nas Tabelas 4.4-1, 4.4-2, 4.4-3 e 4.4-4.

As Figuras 4.4-2 e 4.4-3 ilustram o perfil das temperaturas de cristalização e fusão do PEBD depois dos reprocessamentos.

Tabela 4.4-1: Valores de temperatura de cristalização.

<i>0 (VIRGEM)</i>	<i>PROCESSAMENTO</i>				
	<i>1°</i>	<i>2°</i>	<i>3°</i>	<i>4°</i>	<i>5°</i>
<i>(°C)</i>	<i>(°C)</i>	<i>(°C)</i>	<i>(°C)</i>	<i>(°C)</i>	<i>(°C)</i>
89,2	94,4	91,6	90,4	91,9	89,9
93,4	93,7	87,8	90,3	91,3	88,8
95,1	91,4	90,0	89,5	89,3	89,9
92,4	90,4	90,7	89,3	87,9	90,8
91,7	90,4	90,0	90,3	85,9	90,5

Tabela 4.4-2: Média e desvio padrão da temperatura de cristalização.

<i>PROCESSAMENTO</i>	<i>MÉDIA (°C)</i>	<i>DESVIO PADRÃO</i>
<i>0 (VIRGEM)</i>	92,3	2,2
<i>1°</i>	92,1	1,9
<i>2°</i>	90,0	1,4
<i>3°</i>	90,0	0,5
<i>4°</i>	89,3	2,5
<i>5°</i>	90,0	0,8

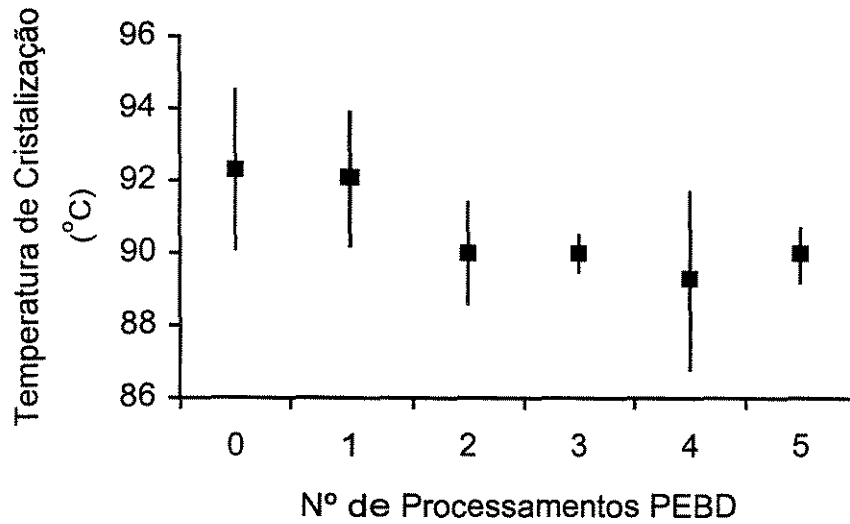


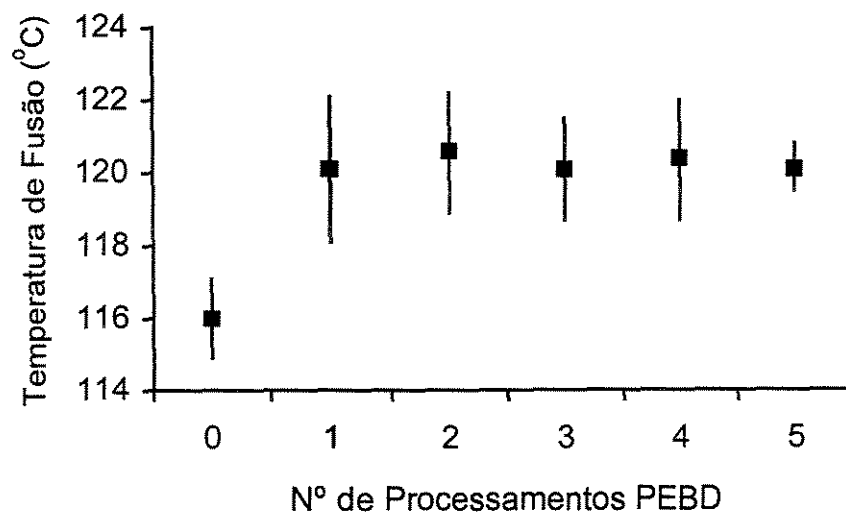
Figura 4.1-2: Variação da Temperatura de Cristalização em função dos números de processamentos.

Tabela 4.4-3: Valores de temperatura de fusão.

0 (VIRGEM)	PROCESSAMENTO				
	1°	2°	3°	4°	5°
(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
117,3	117,1	118,4	121,1	121,3	119,3
116,6	121,9	119,3	118,5	117,5	119,9
114,5	121,8	121,9	119,3	120,8	121,1
116,2	120,6	122,0	122,0	120,5	120,2
115,5	119,3	121,3	119,7	121,6	120,2

Tabela 4.4-4: Média e desvio padrão da temperatura de fusão para o PEBD.

<i>PROCESSAMENTO</i>	<i>MÉDIA (°C)</i>	<i>DESVIO PADRÃO</i>
0 (VIRGEM)	116,0	1,1
1°	120,1	2,0
2°	120,6	1,6
3°	120,1	1,4
4°	120,4	1,7
5°	120,1	0,7

**Figura 4.4-3:** Variação da Temperatura de Fusão em função dos números de processamentos.

Podemos verificar que do PEBD virgem para o primeiro processamento, houve um aumento da Temperatura de Fusão, podendo indicar um possível decréscimo das ramificações de cadeias curtas, conforme indicado por BILLMAYER, JR. (1984). Talvez este comportamento indique que realmente houve uma disputa de quebra de cadeias e reticulação.

4.4.1. Valores de Entalpia de Cristalização e Fusão

Os valores de entalpia de cristalização e entalpia de fusão são mostrados nas Tabelas 4.4-5, 4.4-6, 4.4-7 e 4.4-8.

As Figuras 4.4-4 e 4.4-5 ilustram o perfil das entalpias de cristalização e fusão do PEBD depois dos processamentos.

Tabela 4.4-5: Valores de entalpia de cristalização.

<i>0 (Virgem)</i>	<i>PROCESSAMENTO</i>				
	<i>1°</i>	<i>2°</i>	<i>3°</i>	<i>4°</i>	<i>5°</i>
<i>(J/g)</i>	<i>(J/g)</i>	<i>(J/g)</i>	<i>(J/g)</i>	<i>(J/g)</i>	<i>(J/g)</i>
75,1	80,9	87,1	89,6	84,2	74,0
93,9	87,1	77,2	86,1	99,6	71,2
83,3	84,8	87,0	80,0	71,1	74,5
78,1	85,8	85,8	86,0	68,1	83,1
80,2	85,7	85,8	87,8	59,4	76,7

Tabela 4.4-6: Média e desvio padrão da entalpia de cristalização.

<i>PROCESSAMENTO</i>	<i>MÉDIA (J/g)</i>	<i>DESVIO PADRÃO</i>
0 (Virgem)	79,2	3,5
1°	84,9	2,4
2°	86,4	0,7
3°	85,8	3,6
4°	66,2	6,1
5°	74,1	2,3

Através de análise estatística alguns valores de entalpia de cristalização foram desconsiderados no cálculo da média e desvio padrão devido a alta discrepância.

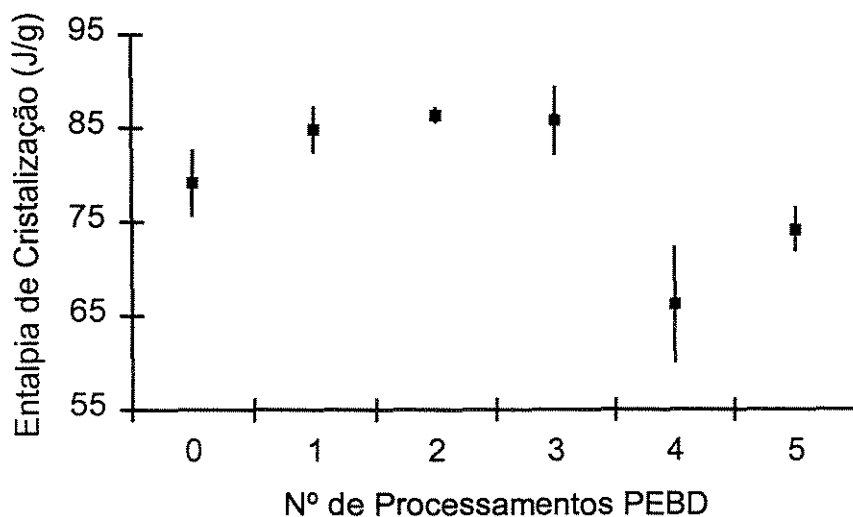
**Figura 4.4-4:** Variação da Entalpia de Cristalização em função dos números de processamentos.

Tabela 4.4-7: Valores de entalpia de fusão.

0 (Virgem)	PROCESSAMENTO				
	1°	2°	3°	4°	5°
(J/g)	(J/g)	(J/g)	(J/g)	(J/g)	(J/g)
41,5	41,5	47,5	53,6	56,5	56,9
71,5	52,9	50,5	57,4	72,8	47,9
75,8	51,7	56,6	49,5	52,4	46,0
76,0	52,7	48,1	54,0	49,7	54,8
67,9	54,2	59,8	57,9	44,5	50,9

Tabela 4.4-8: Média e desvio padrão da entalpia de fusão.

PROCESSAMENTO	MÉDIA (J/g)	DESVIO PADRÃO
0 (Virgem)	72,8	3,8
1°	50,6	5,2
2°	50,7	3,6
3°	54,5	3,4
4°	50,8	5,0
5°	51,2	4,4

Como no caso anterior alguns valores de entalpia de fusão foram desconsiderados devido à alta discrepância.

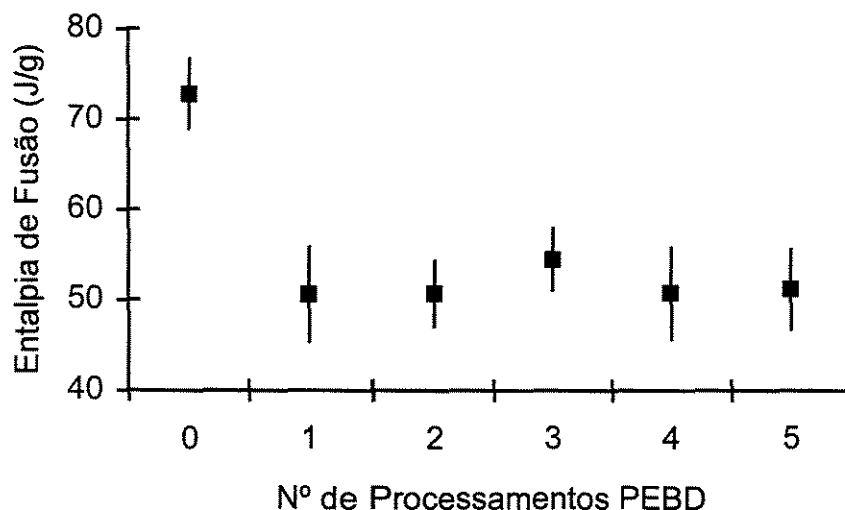


Figura 4.4-5: Variação de Entalpia de Fusão em função dos números de processamentos.

4.4.2. Cristalinidade

A cristalinidade pode ser obtida através da relação $\Delta H_u / \Delta H_{u100}$ onde ΔH_{u100} é a entalpia de fusão do polímero (hipoteticamente) completamente cristalizado (FATOU, 1993), e ΔH_u a entalpia de fusão do polímero estudado.

Encontramos este dado de entalpia de fusão do polímero completamente cristalizado na literatura e seu valor é 277,1 J/g (BRANDRUP e IMMERGUT, 1975).

A Figura 4.4-6 apresenta os valores de cristalinidade encontrados para o PEBD.

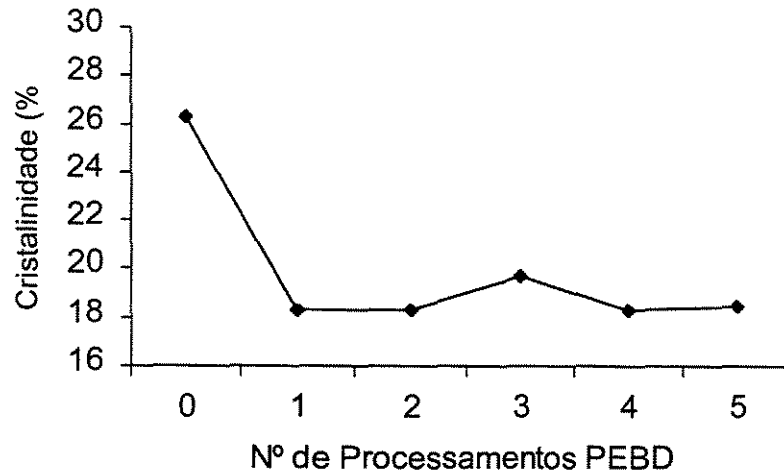


Figura 4.4-6: Variação da Cristalinidade em função dos números de processamentos.

Na literatura são atribuídos valores de cristalinidade para o PEBD em torno de 50-60%, mas para o polietileno estudado encontramos valores de cristalinidade muito abaixo, como podemos verificar através da Figura 4.4-6. A cristalinidade do PEBD estudado apresentou um comportamento inesperado, pois com o aumento da temperatura de fusão do material virgem para o primeiro processamento, esperava-se que a cristalinidade apresentasse um aumento em seu valor e ocorre justamente o oposto.

4.5. Resultados de Espectroscopia de Infravermelho

A Figura 4.5-1 apresenta o espectro de infravermelho do polietileno de baixa densidade virgem e os cinco processamentos.

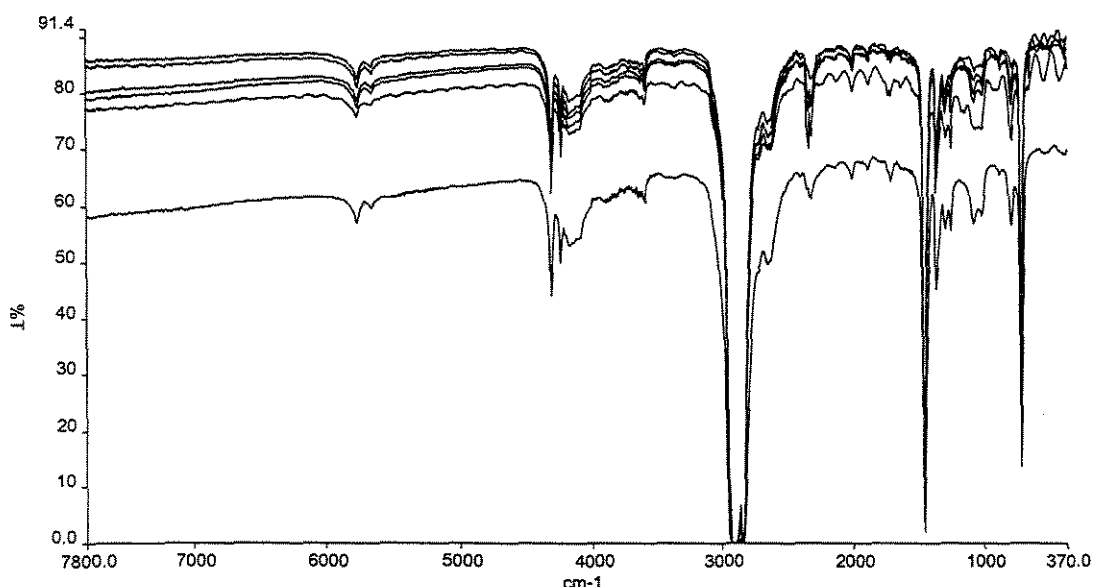


Figura 4.5-1: Espectro de infravermelho do PEBD virgem e reprocessado.

A natureza dos picos é revelada como sendo de deformação axial assimétrica e simétrica de grupos CH_2 a aproximadamente 2927 e 2848 cm^{-1} respectivamente. Deformação angular de grupos CH_2 a \approx 1472 e 1463 cm^{-1} e deformação angular de grupos $(\text{CH}_2)_n$ a 720 cm^{-1} . Apresenta também alguns picos característicos de grupos CH_3 a aproximadamente 1377 cm^{-1} (SCHRADER, 1995).

Estes picos são melhor visualizados através da Figura 4.5-2, onde o espectro do polietileno (virgem e reprocessados) são

apresentados em uma faixa de comprimento de onda de 370 a 4000 cm^{-1} .

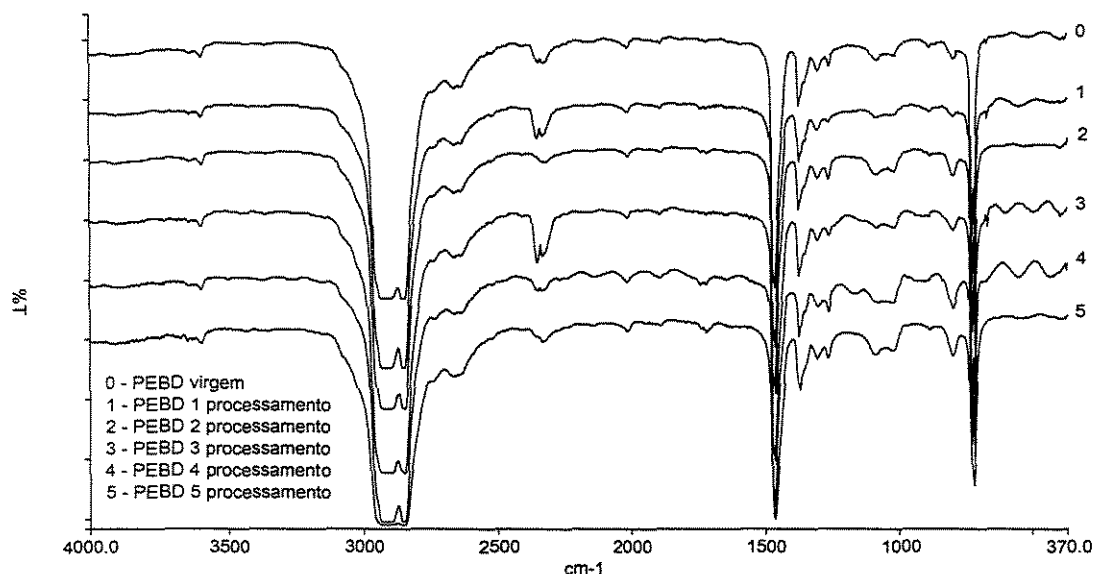


Figura 4.5-2: Espectro de infravermelho do PEBD na faixa de comprimento de onda de 370 a 4000 cm^{-1} .

Aparentemente não existe uma diferença muito significativa nas curvas do polietileno de baixa densidade virgem e os cinco processamentos, mas fazendo-se uma ampliação da região atribuída a grupos carbonila (absorção a $\approx 1720 \text{ cm}^{-1}$) oriundos da oxidação do polietileno, podemos verificar através da Figura 4.5-3 que as curvas 4 e 5 apresentam uma alteração nos picos sendo a curva 5 de maior alteração. Esta alteração pode indicar uma possível degradação do material polimérico, comprovando o que já havíamos observado através do aumento do índice de fluidez e do decréscimo de alongação na ruptura (ϵ_r).

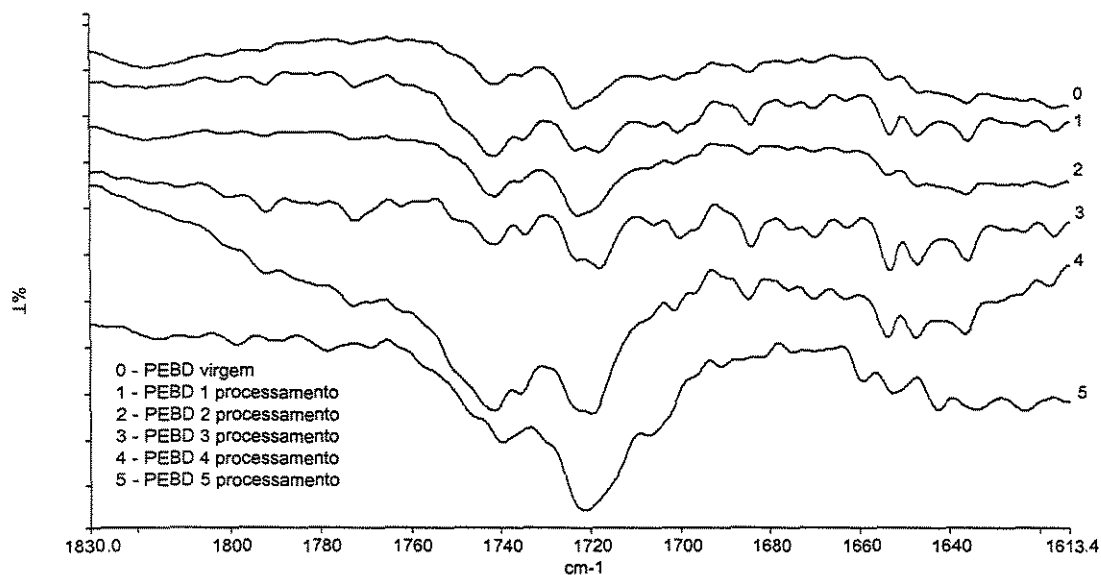


Figura 4.5-3: Espectro de infravermelho do PEHD na região de absorção de grupos carbonila ($\approx 1720 \text{ cm}^{-1}$).

4.5.1. Índice de Carbonila

O cálculo do índice de carbonila nos ajuda a verificar se realmente houve a degradação do material polimérico. Quanto maior o aumento do índice de carbonila, maior é a degradação do polímero.

O índice de carbonila é calculado como sendo a razão da área de absorção na região de 1720 cm^{-1} (C=O) e a área de absorção da banda de referência (WALDMAN e DE PAOLI, 1997).

$$IC_{PEHD} = \frac{A_{1720}}{A_{Ref.}} \quad (4.5-1)$$

Em nosso estudo utilizamos como referências para o polietileno de baixa densidade a região de 720 cm^{-1} e 1463 cm^{-1} , de modo a assegurar uma melhor determinação deste índice.

Os valores encontrados do índice de carbonila são reportados nas Tabelas 4.5-1 e 4.5-2.

As Figuras 4.5-4 e 4.5-5 ilustram melhor o comportamento do índice de carbonila.

Tabela 4.5-1: Média e desvio padrão do índice de carbonila utilizando como área de referência o pico de 720 cm^{-1} .

<i>PROCESSAMENTO</i>	<i>MÉDIA (%)</i>	<i>DESVIO PADRÃO</i>
0 (Virgem)	0,0035	0,0003
1°	0,0040	0,0007
2°	0,0066	0,0013
3°	0,0054	0,0002
4°	0,0082	0,0010
5°	0,0085	0,0002

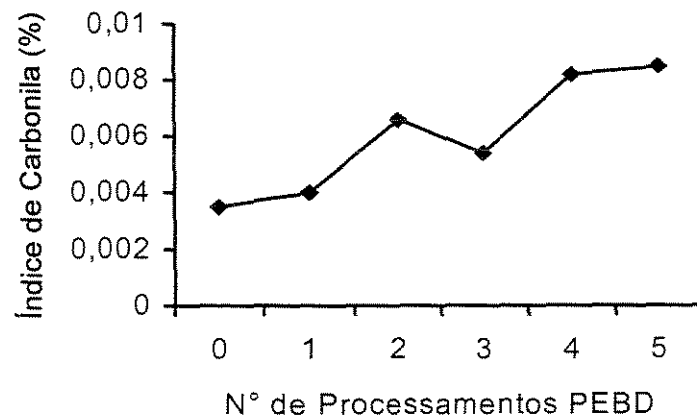


Figura 4.5-4: Variação do Índice de Carbonila utilizando como referência a área do pico 720 cm^{-1} .

Tabela 4.5-2: Média e desvio padrão do índice de carbonila utilizando como referência área do pico 1463 cm^{-1} .

<i>PROCESSAMENTO</i>	<i>MÉDIA (%)</i>	<i>DESVIO PADRÃO</i>
0 (Virgem)	0,0014	0,0002
1°	0,0016	0,0003
2°	0,0027	0,0005
3°	0,0022	0,0001
4°	0,0031	0,0004
5°	0,0035	0,0002

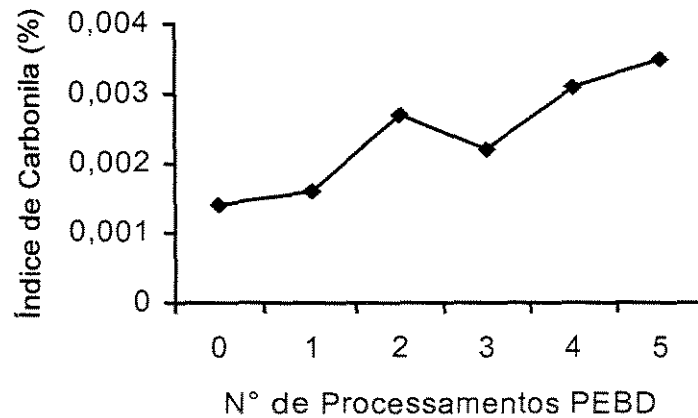


Figura 4.5-5: Variação do Índice de Carbonila utilizando como referência a área do pico 1463 cm^{-1} .

Podemos observar através das Figuras 4.5-4 e 4.5-5 que o índice de carbonila encontrado para o polietileno de baixa densidade apresentou uma tendência de elevação, comprovando que houve degradação do material estudado, como havíamos observado através

dos resultados das propriedades de alongação na ruptura e índice de fluidez.

Observamos também que o comportamento do índice de carbonila foi semelhante para as duas referências utilizadas.

A Figura 4.5-6 ilustra este comportamento.

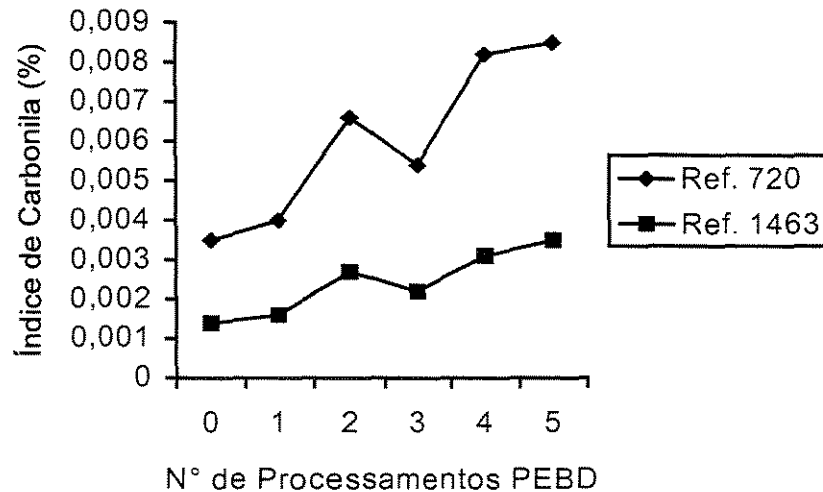


Figura 4.5-6: Comparação entre o comportamento do Índice de Carbonila para as duas referências utilizadas.

Nas demais regiões do espectro de infravermelho as curvas apresentaram-se praticamente constantes, sem a presença de novos picos.

5. CONCLUSÕES

O polietileno de baixa densidade estudado apresentou algumas variações em suas propriedades reológicas e mecânicas, como mudanças no Índice de Fluidez e uma acentuada queda na Elongação na Ruptura.

Conforme ocorreram os processamentos, verificou-se uma degradação do polímero, provavelmente com alteração de suas ramificações, acarretando um aumento e posterior decréscimo no Índice de Fluidez.

A propriedade que melhor representou a degradação do material polimérico foi a elongação na ruptura, sendo esta uma variação praticamente linear.

Como pode ser observado pela totalidade dos resultados obtidos e tendo em vista que o principal mercado consumidor de material plástico reciclado são as indústrias de artefatos, que utilizam o material na produção de baldes, garrafas de água sanitária, cabides, etc., o uso do polietileno de baixa densidade reciclado é viável, contribuindo assim com a redução de resíduos plásticos e proporcionando um menor impacto ambiental.

Os resultados obtidos indicam que seja realizada uma maior utilização percentual do material reciclado juntamente com o material virgem, uma vez que para nosso estudo utilizamos somente polímero 100% reciclado.

6. SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

A seguir listaremos algumas sugestões que acreditamos ser importantes para a realização de futuros trabalhos.

1- Utilizar uma extrusora para obtenção do material a ser processado.

2- Pesquisar qual a porcentagem de material reciclado que poderá ser misturado ao material virgem.

3- Verificar a utilização de aditivos/estabilizadores.

4- Realizar uma análise técnico-econômica da reciclagem, levando em conta as condições brasileiras.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-BARY, E. M., ISMAIL, M. N., YEHIA, A. A., ABDEL-HAKIM, A. A. Recycling of polyethylene films used in greenhouses – development of multilayer plastic films. *Polymer Degradation and Stability*, v. 62, p. 111-115, 1998.

AL-SAMMERRAI, D., AL-NIDAWY, N. K. Polyethylene: synthesis, properties, and uses. In: CHEREMISINOFF, N. P. Handbook of Polymer Science and Technology. New York: Marcel Dekker, Inc., 1989. V. 2, cap. 11, p. 341-365.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard Test Method for Flow Rates Thermoplastics by Extrusion Plastometer ASTM D 1238*. 1994.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard Test Method for Tensile properties of Plastics ASTM D 638*. 1995.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE POLÍMEROS – ABPOL. Caracterização de Materiais Poliméricos, Parte I – Ensaio Mecânicos sob Tração. *Manual de Instruções*. São Carlos, 1991.

BILLMEYER JR., F. W. Hydrocarbon Plastics and Elastomers. In: *Textbook of Polymer Science*. 3. ed., John Wiley & Sons, Inc., 1984. Cap. 13, p. 361-380.

BOLDIZAR, A., JANSSON, A., GEVERT, T., MOLLER, K. Simulated recycling of post-consumer high density polyethylene material. *Polymer Degradation and Stability*, v. 68, p. 317-319, 2000.

BRANDRUP, J., IMMERGUT, E. H. *Polymer Handbook*. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1975. p. v-16.

BRUNNER, D., POLTERSDORF, B. Property changes brought about by multiple processing. *Kunststoffe plast europe*, Duisburg, v. 1, p. 90-93, Jan., 1998.

CEMPRE – COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM.

Disponível na Internet:

<<http://www.cempre.org.br/fichas/ficha7.html>>, 2000.

CLIFTON, D., FLANIGAN, K. Y., FLINN, B. D., BORDIA, R. K. Effect of recycling on the processing parameters and properties of post-consumer thermoplastics. *Processing and Manufacturing*. Proceedings of ICCM-10, Whistler, B. C., v. 3, p. 349-356, Aug., 1995.

COTTS, D. B., REYES, Z. Polymers in the spacecraft environment. In: *Electrically Conductive Organic Polymers for Advanced Applications*. New Jersey: Noyes Data Corporation, 1986. P. 18-19.

DANIELS, C. A. *Polymers: Structure and Properties*. Pennsylvania: Technomic Publishing Company, Inc., 1989.

- DINTCHEVA, N. T., JILOV, N., LA MANTIA, F. P. Recycling of plastics from packaging. *Polymer Degradation and Stability*, v. 57, p. 191-203, Oct., 1996.
- DUCHIN, F., LANGE, G. M. Prospects for the recycling of plastics in the United States. *Structural Change and Economic Dynamics*, v. 9, p. 307-331, 1998.
- DZESKIEWICZ, A. The effects of generations of regrind on the mechanical and rheological properties of some select resins. *Annual Technical Conference – ANTEC*, p. 2558-2560, 1991.
- FATOU, J. G. Morphology and Crystallization in Polyolefins. In: VASILE, C., SEYMOUR, R. B. *Handbook of Polyolefins: synthesis and properties*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1993. Cap. 8, p. 155-227.
- HANNIG, N., RADDATZ, E. Properties and Applications of Recycled PE-HD. In: BRANDRUP, J., BITTNER, M., MICHAELI, W., MENGES, G. *Recycling and Recovery of Plastics*. Hanser Publishers, 1996. Cap. 7, p. 571-587.
- INTERSCIENCE. Disponível na Internet:
<<http://www.plastivida.org.br/bibliote/pdf/Recicla-SP.pdf>>, 1999.
- JETTEN, L. Properties and Applications of Recycled PE-LD/ PE-LLD. In: BRANDRUP, J., BITTNER, M., MICHAELI, W., MENGES, G. *Recycling and Recovery of Plastics*. Hanser Publishers, 1996. Cap. 7, p. 588-598.

KRESSER, T. O. J. *Polyolefin Plastics*. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1969.

LEWIS, C. L., BUSER, M. A. Effect of reprocessing pre- consumer polyethylene in an injection molding environment. *Annual Technical Conference – ANTEC*, p. 3162-3165, 1997.

LIANG, J. Z., LI, R. K. Y., TJONG, S. C. Effects of pressure and temperature on the melt density and the melt flow rate of LDPE and glass bead-filled LDPE composite. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 91, p. 167-171, 1999.

MANCINI, S. D., ZANIN, M. Recyclability of PET from virgin resin. *Materials Research*, v. 2, n.1, p. 33-38, 1999.

MANO, E. B., MENDES, L. C. *Introdução à Polímeros*. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 1999. 191p.

MILES, D. C. Poliolefinas. In: *Tecnologia dos Polímeros*. Tradução Caetano Belliboni. São Paulo: Editora Polígono S.A, 1975. P. 165-200.

MI-3 Manual de Instruções. *DSM Instrumentação Científica Ltda*. São Paulo.

OPP PETROQUÍMICA S.A. Disponível na Internet:

<<http://www.opp.com.br/opp/produtos/resinas/pebdl/conteudo.htm>>, 2001.

- PINETTI, L. Italian recyclers in the year two. *Macplas International*, p. 30-35, Otc.,1993, apud JETTEN, L. Properties and Applications of Recycled PE-LD/ PE-LLD. In: BRANDRUP, J., BITTNER, M., MICHAELI, W., MENGES, G. *Recycling and Recovery of Plastics*. Hanser Publishers, 1996. Cap. 7, p. 588-598.
- ROSA, DERVAL DOS SANTOS. *Modificação de polietileno de baixa densidade, polipropileno isotático e suas blendas, por radiação gama*. Campinas, 1991. 132p. Tese (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas.
- SCHRADER, B. Vibrational spectroscopy of different classes and states of compounds – Organic substances. In: *Infrared and Raman Spectroscopy: methods and applications*. SCHRADER, B. Weinheim: VCH, 1995. P. 189-222.
- SEYMOUR, R. B. History of Polyolefins. In: VASILE, C., SEYMOUR, R. B. *Handbook of Polyolefins: synthesis and properties*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1993. Cap. 1, p. 1-7.
- SEYMOR, R. B., VASILE, C., RUSU, M. Applications of Polyolefins. In: VASILE, C., SEYMOUR, R. B. *Handbook of Polyolefins: synthesis and properties*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1993. Cap. 31, p. 1007-1023.
- VAZ, J. C., CABRAL, C. C. *Coleta Seletiva e Reciclagem*. Disponível na Internet: <http://federativo.bndes.gov.br/f_lrfiscal_dicas.htm>, publicado originalmente como Dicas nº1 em 1993.

WALDMAN, W. R., DE PAOLI, M. A. Thermo-mechanical degradation of polypropylene, low-density polyethylene and their 1:1 blend. *Polymer Degradation and Stability*, v. 60, p. 301-308, 1998.