

**15º Congresso Brasileiro de Polímeros**  
**27 a 31 de outubro de 2019**

## **REPROCESSAMENTO DO POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE: EFEITO NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS**

**Amanda V. C. Araújo<sup>1</sup>, Hariel M. K. Hubert<sup>2</sup>, Vinícius Martins<sup>3</sup>, Luis H. A. Cândido<sup>4</sup>, Ademir J. Zattera<sup>5</sup> e Lisete C. Scienza<sup>6\*</sup>**

*1 – PPGE3M, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS*

*2- Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS*

*3 – Instituto Federal Sul-Riograndense (IFSUL), Sapucaia do Sul, RS*

*4- Departamento de Design e Expressão Gráfica, UFRGS, Porto Alegre, RS*

*5 – Universidade de Caxias do Sul (UCS), Caxias do Sul, RS*

*6- Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS*

*[Lisete.scienza@ufrgs.br](mailto:Lisete.scienza@ufrgs.br)*

**Resumo:** O Polietileno de Alta Densidade é um dos polímeros termoplásticos mais consumidos, justificado pela versatilidade de suas propriedades físicas e químicas, constituindo uma parte significativa dos resíduos plásticos produzidos, o que torna sua reciclagem uma operação extremamente importante. O presente estudo avalia o efeito de extrusões sucessivas nas propriedades térmicas do HDPE usando técnicas de TGA e DSC. Após cinco ciclos de extrusão, observou-se redução nas temperaturas de degradação nas duas condições de processamento consideradas. Os resultados sugerem que a cisão da cadeia é o mecanismo predominante de degradação.

**Palavras-chave:** PEAD, reprocessamento, extrusão, degradação, propriedades térmicas.

### ***Reprocessing of High Density Polyethylene: Effect on thermal Properties***

**Abstract:** High Density Polyethylene is one of the most consumed thermoplastic polymers, justified by the versatility of its physical and chemical properties, constituting a significant part of the plastic waste produced, which makes its recycling an extremely important operation. The present study evaluates the effect of successive extrusions on the thermal properties of HDPE using TGA and DSC techniques. After five cycles of extrusion, it was observed a reduction in the degradation temperatures in both processing conditions considered. The results suggest chain scission as the predominant mechanism of degradation.

**Keywords:** HDPE, reprocessing, extrusion, degradation, thermal properties..

### **Introdução**

A reciclagem de materiais poliméricos de origem petroquímica tem sido a maneira mais fácil de amenizar o estoque de lixo plástico existente no planeta, bem como a preservação dos recursos naturais. O polietileno está entre os polímeros reciclados por um maior número de empresas recicladoras. [1,2] As indústrias que optam por utilizar polímeros reciclados para a fabricação dos seus produtos ganham em competitividade e produtividade, pois o custo da matéria-prima – no caso o material reciclado, e não a resina virgem – é menor. Entretanto, para que um material reciclado possa ter o seu uso incentivado dentro da indústria de artefatos plásticos e possa servir para as mesmas aplicações onde um material não-reciclado é utilizado, torna-se necessário conhecer suas propriedades (mecânicas, químicas, ópticas e térmicas) e seu limite de

reprocessabilidade (quantidade de vezes que o material sofreu o processo de reciclagem) para que se consiga produzir produtos sem que a qualidade final do produto seja afetada. [3]

Os produtos plásticos são frequentemente afetados pelas propriedades da matéria-prima utilizada, bem como por fatores inerentes ao processo de transformação utilizado, capazes de ocasionar degradação térmica, oxidativa, mecânica e química. A degradação mecânica em polímeros refere-se à cisão de cadeias ocasionada por qualquer tipo de indução mecânica. As macromoléculas são estendidas por cisalhamento na direção do movimento a que são submetidas e a cisão tende a ocorrer no interior da cadeia polimérica. [4-6] Quando um polímero é exposto a temperaturas elevadas ocorre o rompimento de ligações em sua cadeia, gerando radicais livres que catalisam o processo de degradação. A oxidação é um tipo comum de degradação química em polímeros que, por muitas vezes, ocorre na extrusão de polímeros, onde o material em estado fundido encontra-se em elevada temperatura, rompendo algumas ligações de sua cadeia e formando radicais livres, capazes de reagir com o oxigênio atmosférico. [4, 5, 7]

O efeito do processamento na qualidade do produto final torna-se crítico nos processos de reciclagem, quando o polímero é submetido a etapas sucessivas de processamento, submetendo o material a ciclos térmicos e mecânicos em ambiente oxidante, capazes de ocasionar diferentes processos degradativos (individuais ou combinados), os quais afetam, em alguma extensão, várias de suas propriedades. Assim, a degradação durante o processamento em extrusão do PEAD pode ocorrer por um ou mais mecanismos de degradação: cisão de cadeia, ramificação, reticulação e oxidação. [8, 9] Segundo Mendes et al. [10] mais de um mecanismo de degradação pode estar envolvido no processamento do PEAD, havendo a predominância de deles, dependendo da estrutura do material e das condições de processamento.

No presente estudo o PEAD foi submetido a extrusões sucessivas em duas diferentes condições de processamento a fim de avaliar os efeitos do reprocessamento nas propriedades térmicas do polímero.

## Experimental

Poliétileno de Alta Densidade (PEAD) na forma de pellets foi fornecido pela Braskem S.A., com densidade de  $0,951 \text{ g/cm}^3$  e índice de fluidez de  $0,35 \text{ g/10min}$  ( $190 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $5 \text{ kg}$ ) foi submetido cinco ciclos de processamento em duas condições diferentes de extrusão conforme apresentado na Tabela 1.

**Tabela 1.** Informações sobre extrusoras utilizadas no processamento do material

	Processamento 1	Processamento 2
Equipamento	Extrusora Monorroasca	Extrusora Duplarroasca
Marca/Modelo	SEIBT ES35	MH-COR 20-46-LAB
Razão L/D	35	46
Velocidade	36 rpm	200 rpm
Nº de zonas	5	12
Perfil de temperaturas	$90 \text{ }^\circ\text{C}$ a $180 \text{ }^\circ\text{C}$	$80 \text{ }^\circ\text{C}$ a $220 \text{ }^\circ\text{C}$

As análises térmicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas de acordo com ASTM E794, empregando um calorímetro por fluxo de calor da marca Shimadzu, modelo DSC-60, na faixa de temperaturas de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $220 \text{ }^\circ\text{C}$ , com taxa de  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ , sob a atmosfera de nitrogênio (vazão de  $50 \text{ mL/min}$ ). A massa inicial das amostras foi de aproximadamente  $10 \text{ mg}$ .

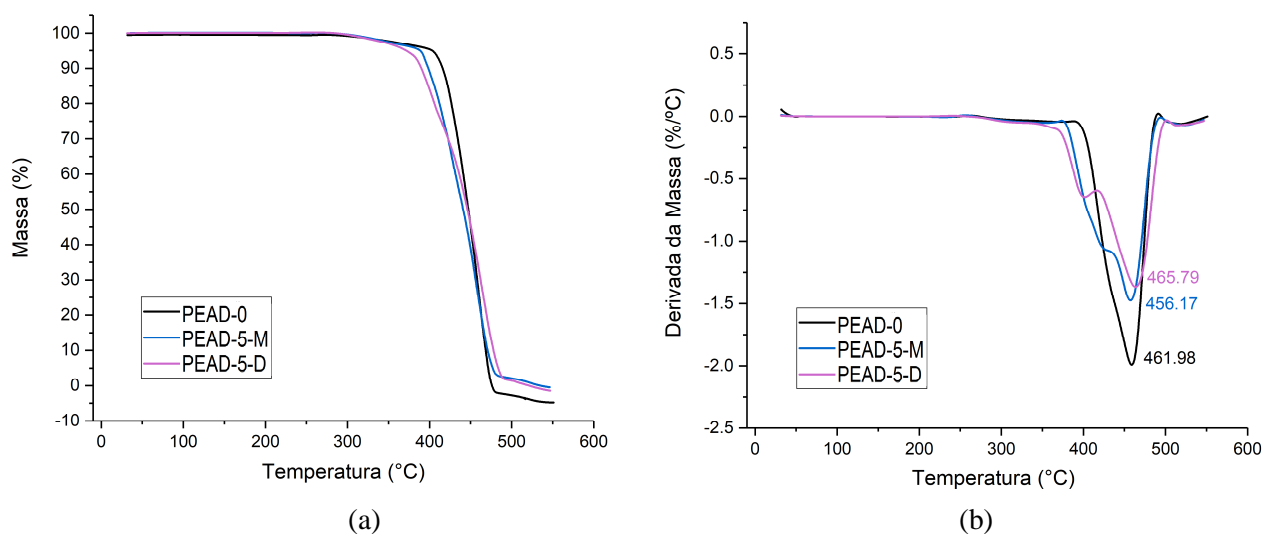
As análises térmicas de termogravimetria foram realizadas de acordo com ASTM E1131, em equipamento da marca Perkin Elmer, modelo Thermogravimetric Analyser TGA 4000, na faixa de

temperaturas 30 °C a 550 °C, com taxa de 20 °C/min, sob atmosfera de ar (vazão de 20 mL/min). A massa inicial das amostras foi de aproximadamente 18 mg.

## Resultados e Discussão

A análise termogravimétrica foi realizada com o objetivo de conhecer as alterações que o aquecimento até a degradação total do material ocasionaria, considerando as condições de extrusão das amostras, e também verificar algum indicativo de processo físico-químico oriundo de degradação ocasionada pelos reprocessamentos e condições de extrusão. Na Fig. 1 (a) e (b) são mostradas as curvas TG e DTG, respectivamente, para o PEAD virgem e após 5 ciclos de extrusão, e as temperaturas para 5% de degradação e de pico estão apresentadas na Tabela 2.

As amostras apresentaram perda de massa inferior a 99% até próximo a 300 °C. A partir dessa temperatura, observa-se uma diminuição acentuada de sua massa inicial até cerca de 480 °C. As temperaturas de máxima degradação ficaram próximas a 460 °C para o polímero virgem e para a amostra processada na duplarrosca, e em torno de 455 °C para a amostra processada na monorrosca. O pequeno ombro observado para as amostras reprocessadas indica uma reação de degradação ocorrendo mais lentamente, seguida por outra que ocorre rapidamente numa temperatura mais elevada, indicando uma distribuição de massa molecular mais heterogênea em relação ao polímero virgem. Os resultados de TGA revelam que a degradação ocorrida no PEAD após 5 ciclos de extrusão variou as temperaturas características ( $T_{5\%}$  and  $T_{max}$ ) para menores valores comparadas ao PEAD virgem, indicando redução em sua estabilidade térmica.

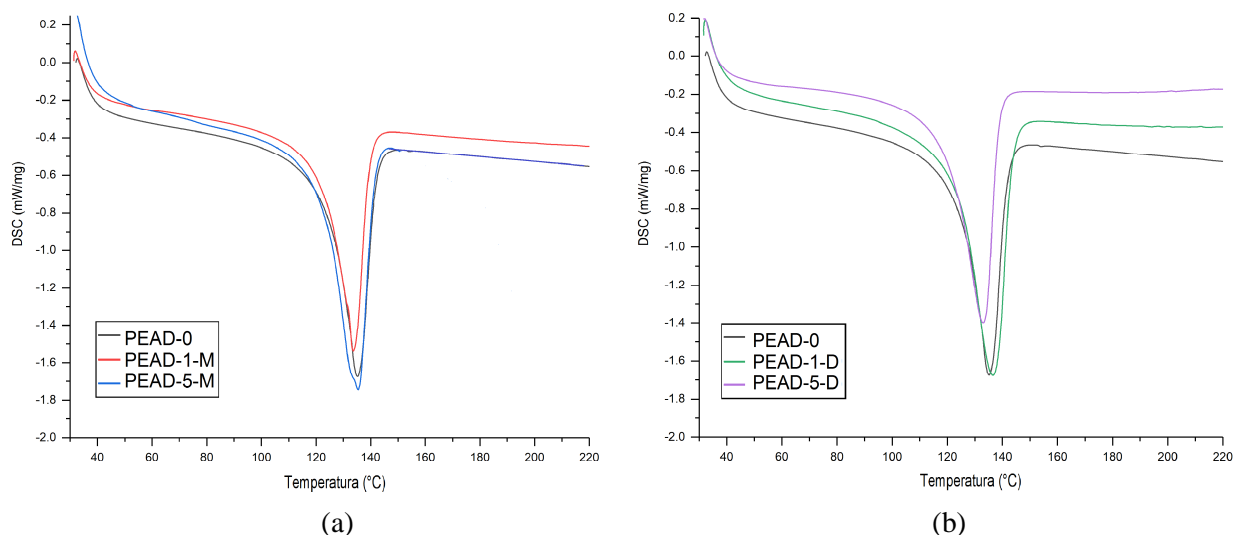


**Figura 1.** Curvas de (a) TG e (b) DTG para o PEAD virgem (PEAD-0) e após 5 ciclos de processamento em extrusora monorrosca (PEAD-5-M) e duplarrosca (PEAD-5-D)

**Tabela 2.** Temperaturas de 5% ( $T_{5\%}$ ) e de máxima ( $T_{max}$ ) degradação do PEAD

Amostra	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{max}$ (°C)
PEAD-0	400	466
PEAD-5-M	387	456
PEAD-5-D	365	462

As curvas de DSC para o PEAD virgem e reprocessado estão apresentadas na Fig. 2 e Tabela 3.



**Figura 2.** Termogramas de DSC para o PEAD virgem (PN-0) e após 1 e 5 ciclos de processamento em extrusora (a) monorrosca e (b) duplarrosca.

A Tabela 3 apresenta os valores utilizados para determinar o início e término do pico de fusão do material ( $T_{\text{onset}}$  e  $T_{\text{endset}}$ , respectivamente), o ponto de fusão do material ( $T_f$ ), a entalpia ( $H_{f1}$ ). Constatou-se que as amostras de PEAD reprocessado não apresentaram significativa alteração no seu ponto de fusão ( $T_f$ ) em comparação ao polímero virgem. Contudo, o início da degradação ( $T_{\text{onset}}$ ) diminuiu de forma mais acentuada para o processamento na duplarrosca. O decréscimo na temperatura inicial de degradação está associado à presença de cadeias poliméricas mais curtas. O aumento da entalpia de fusão é um indicativo do aumento do grau de cristalinidade do polímero.

**Tabela 3.** Dados de DSC obtidos a partir do 1º ciclo de aquecimento

Amostra	$T_{\text{onset}}$ (°C)	$T_f$ (°C)	$T_{\text{endset}}$ (°C)	$\Delta H_{f1}$ (J/g)
PEAD-0	126	135	141	88,12
PEAD-1-M	128	133	139	78,98
PEAD-5-M	122	135	141	114,93
PEAD-1-D	123	136	143	132,13
PEAD-5-D	119	133	138	109,36

Os resultados da análise térmica por TGA e DSC apontam para um mecanismo de degradação predominante baseado na cisão de cadeia. Estes resultados corroboram com os estudos de Pinheiro et al. [11] que concluíram ser este o mecanismo de degradação preferencial de polietilenos obtidos a partir do catalisador Ziegler-natta, como o caso do polímero em estudo.

## Conclusões

Os resultados mostraram que a degradação de um material polimérico depende das condições de processamento a que estão submetidos. O PEAD demonstrou redução na sua estabilidade térmica após cinco ciclos de processamento em extrusora, sendo este efeito mais pronunciado para a condição mais severa (Processamento 2). A análise de TGA indicou a presença de cadeias mais curtas e as curvas de DTG sugeriram a presença de reações secundárias, indicando uma distribuição de massa molecular mais heterogênea do polímero reprocessado em relação ao

virgem. A análise de DSC mostrou aumento no grau de cristalinidade. Estes dados sugerem que o mecanismo de degradação predominante, em ambas as condições de processamento empregadas, é o de cisão de cadeia.

## **Agradecimentos**

Os autores são gratos ao CNPq, UFRGS, UCS e BRASKEM pelo apoio dado a esta pesquisa.

## **Referências**

1. E.L. Canto. Plástico: bem supérfluo ou mal necessário, Moderna, São Paulo, 1995.
2. M.A. Spinacé, M.A.A. De Paoli. Química Nova, 2005, 28, 65.
3. G.D. Mores. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.
4. C.A. Coaquira. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos, 2004.
5. C. Rauwendaal. *Polymer Extrusion*. 4ª Edição. Hanser Publishers, Munich, 2001.
6. E. Damolin. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.
7. M. Rabello. *Aditivação de Polímeros*. Artliber Editora, São Paulo, 2000.
8. M.A. De Paoli. *Degradação e Estabilização de Polímeros*. 2ª Edição. OnLine: Chemkeys, 2008.
9. A.A. Cuadri, J.E. Martin-Alfonso. *Polym. Degrad. Stab.*, 2017, 141, 11.
10. A.A. Mendes; A.M. Cunha; C.A Bernardo. *Polym. Degrad. Stab.*, 2011, 96, 1125.
11. L. Pinheiro, M. Chinelatto, s. Canevarollo. *Polym. Degrad. Stab.*, 2006, 91, 2324.