

5SSS232

BIOPOLIETILENO: EFEITO DA RECICLAGEM PRIMÁRIA NAS PROPRIEADES MECÂNICAS

Amanda Vecila Cheffer de Araujo^{1,2}, Hariel Marçal Kops Hubert², Luiz Henrique Alves Cândido³, Vinícius Martins⁴, Ademir José Zattera⁵, Lisete Cristine Scienza^{1,2}

*1*PPGE3M - Escola de Engenharia - Universidade Federal do Rio Grande do Sul;

*2*Laboratório de Materiais e Tecnologias Sustentáveis(LAMATES) -DEMAT - UFRGS

*3*PgDesign - Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LDSM) - UFRGS

*4*Instituto Federal Sul-riograndense-Sapucaia do Sul (IFSul)

*5*Laboratório de Polímeros (LPOL) - Universidade de Caxias do Sul (UCS)

e-mail: amanda.ve@outlook.com.br; lisete.scienza@ufrgs.br

Palavras-chave: PEAD verde; reciclagem, propriedades mecânicas

Resumo

A produção e o descarte desenfreado de materiais poliméricos provenientes do petróleo tem contribuído para o agravamento do efeito estufa e com o crescimento exponencial de resíduo plástico no planeta. As propostas de desenvolvimento sustentável, envolvendo materiais "ecoamigáveis", o consumo consciente, minimizando o descarte e maximizando a reciclagem de materiais poliméricos, tem sido incentivadas pelas indústrias, governantes e consumidores com a finalidade de amenizar o problema ambiental existente. Assim, a produção e uso biopolímeros tem sido estimulada desde que eles são considerados polímeros sustentáveis. A produção destes materiais contribui para a redução de CO₂ na atmosfera e para preservar as reservas de fontes de matéria-prima não renovável, como o petróleo. O polietileno verde é um biopolímero não biodegradável e, portanto, medidas mitigatórias relativas a sua disposição final devem considerar os processos de reciclagem. No entanto, para que um material reciclado sirva para as mesmas aplicações que um material virgem, é necessário conhecer suas propriedades, pois sabe-se que na reciclagem o material pode sofrer algum grau de degradação capaz de afetar suas propriedades, podendo comprometer o seu desempenho quando em uso. O polietileno de alta densidade (PEAD) verde, material deste estudo, é um biopolímero proveniente da cana-de-açúcar brasileira que, por não ser biodegradável, deve ser reciclado da mesma forma que polietileno tradicional de fonte petroquímica, sendo, então, importante conhecer os efeitos ocasionados em suas propriedades quando é submetido à reciclagem mecânica. O objetivo deste estudo foi analisar o efeito do reprocessamento em cinco passagens em extrusora monorroscas (simulando uma situação em processo de reciclagem primária) nas propriedades mecânicas de dureza, resistência à tração e ao impacto. Os resultados mostraram que as alterações nas propriedades mecânicas não foram significativas e não comprometem a resistência deste polímero quando submetido às condições de processamento empregadas.

Abstract

The rampant production and disposal of polymeric materials has contributed to the worsening of the greenhouse effect and the exponential growth of plastic waste on the planet. Proposals for sustainable development, involving "environmentally friendly" materials, conscious consumption, minimizing disposal and maximizing recycling of polymeric materials, have been encouraged by industries, governments and consumers to reduce the existing environmental problem. Thus, the production and use of biopolymers have been stimulated since they are considered sustainable polymers. The production of these materials contributes to the reduction of CO₂ in the atmosphere and preserves the reserves of non-renewable sources of raw materials such as oil. Green polyethylene is a non-biodegradable biopolymer and therefore mitigating measures regarding its final disposal should consider recycling processes. However, for a recycled material to have the same applications as a virgin material, it is necessary to know its properties, since it is known that the material can suffer some degree of degradation during recycling, which affects its properties, compromising its performance in service. High density green polyethylene (HDPE), material of this study, is a biopolymer from Brazilian sugarcane that because it is not biodegradable it must be recycled in the same way as the traditional polyethylene from petrochemical source, becoming important to know the effects caused during mechanical recycling on its properties. The aim of this study was to analyze the effect of five-pass reprocessing on the single screw extruder (simulating a situation in the primary recycling process) on the mechanical properties of hardness, tensile strength and impact. The results showed that the changes in the mechanical properties were not significant and do not compromise the strength of this polymer when subjected to the processing conditions employed.

Introdução

Muitas atividades da vida moderna dependem inteiramente de produtos poliméricos devido às suas propriedades e ao seu baixo custo de produção. Polímeros sintéticos tradicionais, como polipropileno e polietileno, foram derivados de petroquímicos não renováveis e têm polímeros que causam preocupações ambientais devido a sua natureza não biodegradável. Estes polímeros não são considerados *ecofriendly*. O uso de matérias-primas não renováveis ocasiona a redução de estoques de combustíveis fósseis, além de propiciar poluição ambiental devido à geração de CO₂ durante sua manufatura e problemas de degradação após serem descartados. O grande consumo dos polímeros de fonte petroquímica enfatiza a necessidade de alternativas sustentáveis oriundas de fontes renováveis de matéria-prima básica (JAIN e TIWARI, 2015). Recentemente a produção e utilização de biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes surge como alternativa sustentável, com base em sua viabilidade técnica e econômica (BRITO et al., 2011; BABU et al., 2013). O Quadro 1 apresenta algumas considerações sobre os polímeros mencionados e a Figura 1 ilustra um esquema para polímeros sustentáveis.

Quadro 1: Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes (BRITO et al., 2015)

DENOMINAÇÃO	DEFINIÇÃO
Biopolímeros (<i>Biobased polymers</i>)	São polímeros produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis, tais como, milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina e outras. Estes polímeros podem ser biodegradáveis ou não biodegradáveis. Ex: Poli-D-glucosamina (quitosana).
Polímeros biodegradáveis (<i>Biodegradable polymers</i>)	São polímeros cuja degradação resulta da ação de microrganismos de ocorrência natural como bactérias, fungos e algas, podendo ser consumidos em semanas ou meses sob condições favoráveis de biodegradação. Estes polímeros podem ser originados de diversas fontes (naturais como milho, sintetizado por bactérias, derivados de fonte animal ou mesmo petróleo). Ex: Ácido polilático (PLA).
Polímeros verdes (<i>Green polymers</i>)	São polímeros que durante sua síntese, processamento ou degradação produzem menor impacto ambiental que os polímeros convencionais. Usualmente estes polímeros são aqueles que originalmente eram provenientes do petróleo e com os avanços tecnológicos também podem ser sintetizados a partir de matéria-prima proveniente de fontes renováveis. Ex: Policaprolactona (PCL).

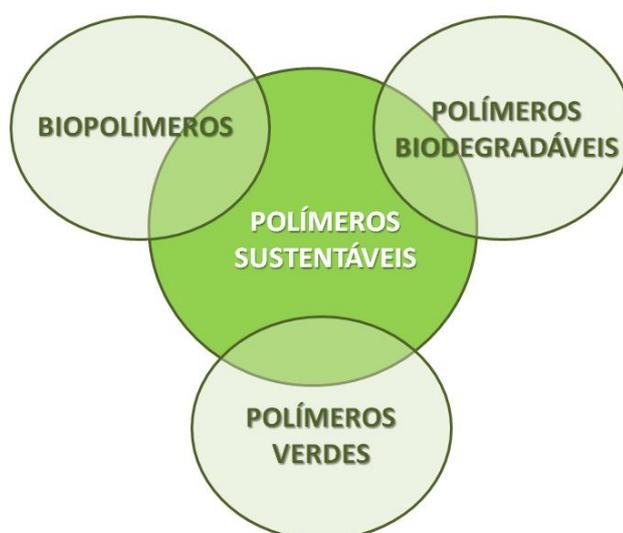


Figura 1: Esquema ilustrando polímeros sustentáveis

Assim, por definição, os polímeros verdes são enquadrados como biopolímeros e, embora polímeros verdes como o biopolietileno (PE verde) e o biopolicloreto de vinila verde (PVC verde) não sejam biodegradáveis, são considerados sustentáveis por períodos relativamente longos pelo fato de serem obtidos de fontes renováveis (ARAÚJO et al., 2016).

A sustentabilidade recai tanto pelo fato de sua matéria-prima não ser proveniente de uma fonte fóssil finita e, portanto, esgotável, como com relação à emissão de CO₂ para a atmosfera, sendo reconhecido por gerar emissão neutra de carbono, contrastando com os polímeros petroquímicos para os quais a extração e o refino do petróleo contribui de forma expressiva para o efeito estufa devido à alta emissão de CO₂ na atmosfera (SUDESH e IWATA, 2008).

O biopolietileno é quimicamente e funcionalmente indistinguível do polietileno proveniente do petróleo, ou seja, apresenta as mesmas características e aplicações. O monômero, eteno, obtido a partir do etanol de fonte natural, como a cana-de-açúcar (Figura 2), possui pureza adequada para qualquer processo de polimerização, empregando os mesmos equipamentos, processos e condições operacionais empregados na polimerização do eteno petroquímico (POSEN et al., 2015; BRITO et al., 2011). Da mesma forma, este produto pode ser transformado em muitos tipos de produtos finais usando as mesmas máquinas empregadas no processamento de produtos plásticos convencionais, não requerendo nenhum tipo de adaptação. No final de sua vida útil (pós-consumo), por ter uma boa estabilidade, o biopolietileno pode ser reciclado ou enviado para sistemas de reciclagem energética. O fato do ciclo de vida do biopolietileno indicar a captura aproximada de 2,5 t de CO₂/t de polímero ao invés da emissão de 2,5 t de CO₂ liberadas por um polietileno de fonte petroquímica tem impulsionado a indústria e o mercado consumidor a demanda por plásticos de origem vegetal (BRITO et al., 2011).

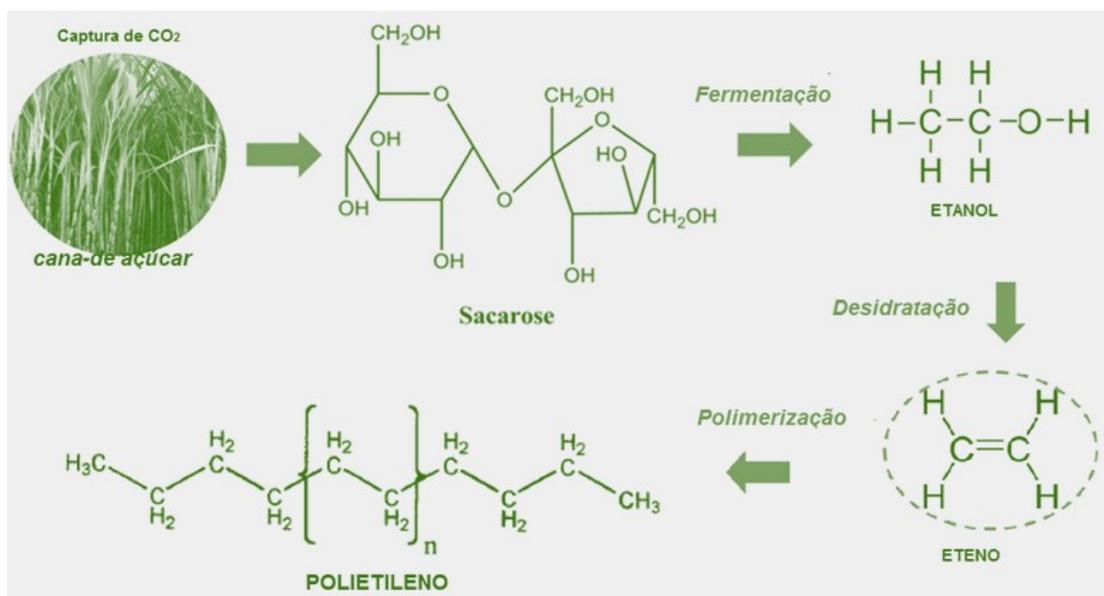


Figura 2: Obtenção do biopolietileno (Adaptado de BRASKEM FAQ, 2017)

Como o biopolietileno não é um polímero biodegradável, de forma análoga a vários outros polímeros comuns, deve ter a sua disposição final minimizada, de modo que processos de reciclagem são amplamente empregados no caso do polietileno. A Figura 3 apresenta quatro sistemas de reciclagem classificados baseados em níveis operacionais. A reciclagem primária, na qual está baseado o presente estudo, envolve a reciclagem de resíduos provenientes da linha de produção (aparas, peças defeituosas, rebarbas, cortes e canais de injeção).

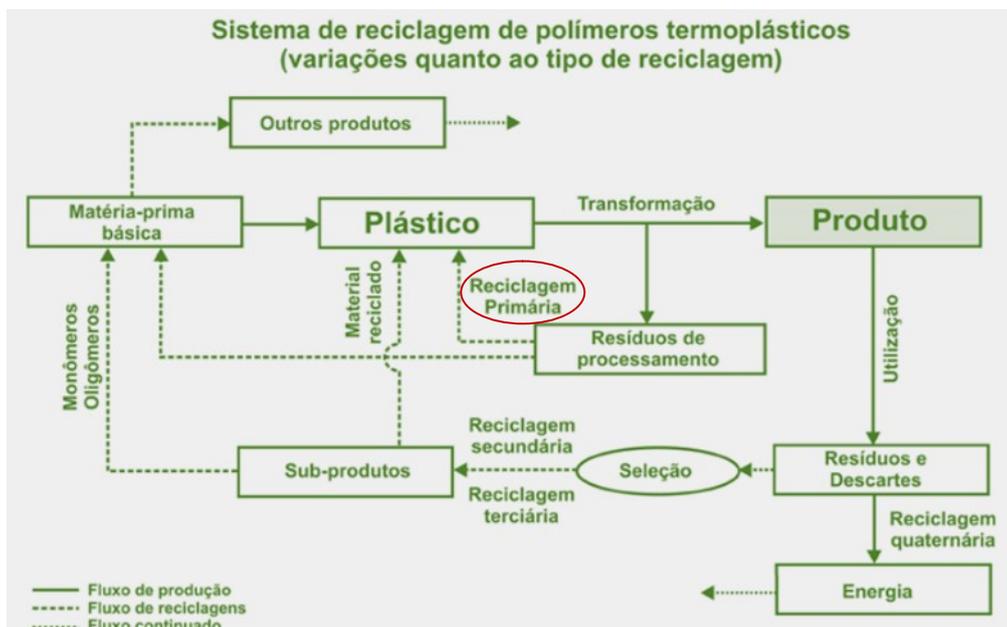


Figura 3: Sistema de reciclagem de polímeros termoplásticos (CERQUEIRA, 2010)

Toda operação de transformação na qual um polímero é submetido envolve, individualmente ou de forma combinada, temperatura, pressão e esforços mecânicos, capazes ocasionar a degradação do material polimérico. A degradação é o conjunto de reações que envolvem a quebra de ligações primárias da cadeia principal do polímero e que ocasiona geralmente mudanças na estrutura química e alteração na massa molar do material e conseqüentemente mudanças nas suas propriedades. Com a finalidade de analisar a degradação ocasionada no material por sucessivos ciclos de reprocessamento, que ocorre durante a reciclagem primária de materiais poliméricos, submeteu-se polietileno verde de alta densidade (PEAD verde) a cinco ciclos de processamento em extrusão, sendo, após injetados, avaliadas as alterações nas propriedades mecânicas.

Experimental

Material

Foi utilizado polietileno de alta densidade verde (PEAD verde), originado do etanol proveniente da cana-de-açúcar, produzido pela Braskem S.A- Unidade de Triunfo RS por processo Ziegler-Natta e fornecido na forma de *pellets*.

Processamento e corpos-de-prova

O PEAD verde foi submetido a 5 passagens em uma extrusora monorroscas SEIBT DS35 (L/D 35), na temperatura de 180°C e velocidade de 36 rpm, na Oficina de Design e Arquitetura da UFRGS. O material extrusado na forma de espaguete foi submerso em calha com água à temperatura ambiente, os filamentos foram cortados em picotador, adquirindo forma de *pellets*. Para a confecção dos corpos-de-prova para os ensaios mecânicos, os polímeros foram previamente secos em estufa a 80°C por 2 h e obtidos por injeção a 180°C e 60 rpm em uma injetora da marca Himaco Hidráulicos modelo LHS 150-80, no Laboratório de Polímeros (LPOL) da UCS.

Os corpos-de-prova para o ensaio de tração seguiram a norma ASTM D 638 para o tipo 1, tendo as medidas mostradas na Figura 4. A confecção dos corpos-de-prova do ensaio de impacto seguiu a norma ASTM D256, tendo as seguintes medidas: Espessura= 3,17 mm; Largura= 12,7 mm; Comprimento= 64 mm e Entalhe= 2,5 mm; 45°.

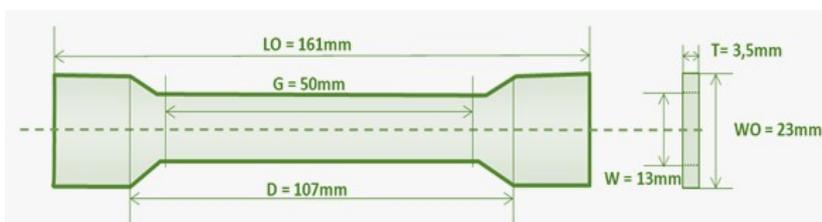


Figura 4: Corpo-de-prova para Ensaio de Tração conforme ASTM D 638

Ensaio mecânico

O ensaio de tração foi realizado no LPOL/UCS, conforme a ASTM D 638, em máquina universal de ensaios da marca EMIC modelo DL 2000 com célula de carga Trd 26, ajustada para aplicar uma carga sobre o corpo de prova com uma velocidade de 10 mm/min. Foram ensaiados sete corpos-de-prova para cada amostra. As medidas de dureza Shore tipo D foram obtidas no Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) da UFRGS em durômetro, da marca Bareiss, modelo BS 61 II, utilizando mola com força de 44450 mN e pressão de contato de 5000 g, conforme ASTM D2240. O ensaio de impacto tipo Izod com entalhe foi realizado no LPOL/UCS conforme ASTM D 256, com 8 repetições para cada amostra, em equipamento da marca CEAST, modelo Resil 25, com pêndulo de 2 J na velocidade de 3,46 m/s.

Resultados

As propriedades mecânicas determinam a resposta dos materiais às solicitações mecânicas externas, sendo esta resposta manifestada pela capacidade de desenvolverem deformações reversíveis ou irreversíveis e resistirem à ruptura. A análise das propriedades mecânicas é uma das considerações essenciais para a seleção, projeto e desenvolvimento de um produto polimérico. Uma vez que o processamento é capaz de ocasionar variações estruturais nos polímeros, a análise do efeito nas propriedades mecânicas torna-se essencial, em especial, quando o material é submetido a ciclos consecutivos de processamento, o que é muito comum na reciclagem primária.

As curvas do ensaio de tração são apresentadas na Figura 5 para ilustrar o comportamento mecânico do polímero virgem e após 1 e 5 passagens na extrusora, sendo os resultados numéricos apresentados na Tabela 1. Considerando o desvio-padrão dos resultados, observou-se que os materiais reprocessados comportaram-se de forma semelhante ao polímero virgem. Pelos valores apresentados na Tabela 1, é possível observar que a variação de dureza superficial é muito pequena, pois o polímero virgem foi de aproximadamente 56, enquanto que o material processado ficou em torno de 61. Conforme a ASTM D2240 que classifica o PEAD, os valores encontrados na escala Shore D caracterizam os termoplásticos rígidos e estão de acordo com o que é esperado para o PEAD.

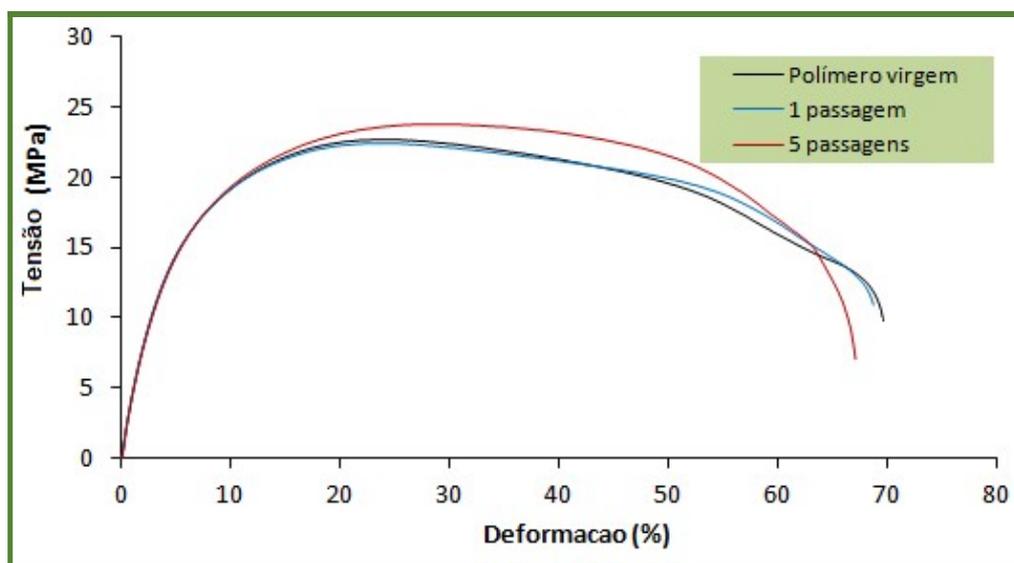


Figura 5: Curva tensão x deformação para o PEAD verde, virgem e após 1 e 5 passagens em extrusora monorrosca, submetido ao ensaio de resistência à tração

Tabela 1: Valores obtidos nos ensaios de resistência à tração e no ensaio de dureza

Amostra	Tensão Máxima (Mpa)	Deformação na Tensão Máxima (%)	Tensão na Ruptura (Mpa)	Deformação na Ruptura (%)	Módulo de Elasticidade (Mpa)	Dureza Shore D
Polímero virgem	22,70±0,49	23,77±0,59	8,79 ± 1,44	68,16±5,11	475± 9,04	56±0,45
1 passagem	22,85±0,64	23,64±0,85	9,58 ± 0,74	68,86±8,60	483±11,64	61±1,22
5 passagens	23,79±0,28	28,88±0,61	7,08 ± 1,58	66,87±4,07	465±12,23	61±0,71

A Figura 6 apresenta em gráfico de barras os valores médios encontrados para os ensaios de resistência ao impacto. Uma pequena redução é observada após a 1ª passagem na extrusora, mas considerando-se o desvio padrão é possível inferir que as alterações sofridas pelo polímero até 5 passagens não afetou sua resistência ao impacto.

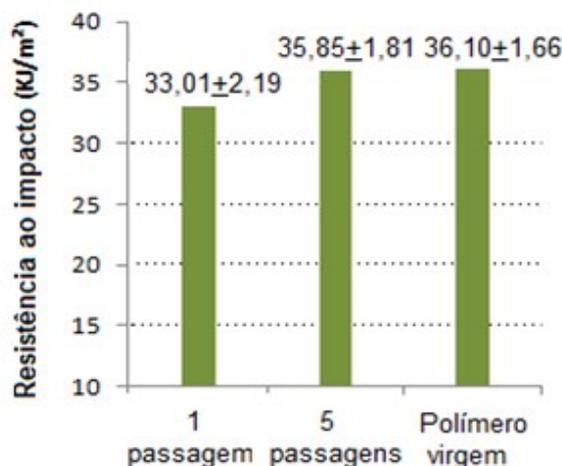


Figura 6: Gráfico de barras para o ensaio de resistência ao impacto

Considerando a 1ª e a 5ª passagem na extrusora, o comportamento constatado a partir dos ensaios de tração e impacto indicou que as alterações estruturais no polímero ocorreram por diferentes mecanismos de degradação. Segundo Mendes et al. (2011), durante a extrusão há a ocorrência simultânea e competitiva de dois mecanismos de degradação, o de quebra (*chain scission*) e o de reticulação da cadeia polimérica (*crosslinking*), sendo um deles predominante sob determinadas condições e número de ciclos de reprocessamento. A quebra da cadeia origina moléculas de menor peso molecular, o que facilita sua habilidade em empacotar e formar regiões cristalinas. O aumento constatado do módulo de elasticidade e redução da resistência ao impacto evidencia ruptura da cadeia principal (mecanismo de cisão de cadeia), observado para a 1ª passagem. Extrusões sucessivas promoveram a alteração do mecanismo predominante de degradação para a reticulação, onde ligações cruzadas entre as cadeias ocasionaram redução da cristalinidade com consequências no aumento da resistência ao impacto e da deformação durante a tração.

Os resultados indicaram que as alterações estruturais ocorridas durante o processamento, da forma como foi conduzido no presente estudo, não ocasionaram alterações substanciais nas propriedades mecânicas do PEAD verde em até 5 ciclos de extrusões sucessivas a ponto de comprometer o seu processamento e/ou aplicação futura.

Conclusão

As condições de extrusão propostas na metodologia deste estudo não comprometeram o desempenho mecânico destes materiais em até cinco ciclos de extrusão, sugerindo que o PEAD Verde reciclado é um material com qualidades mecânicas semelhantes à resina virgem.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Braskem S.A. e as instituições CNPq, CAPES, UFRGS, UCS e IFSul pelo apoio recebido.

Referências

- Araújo, A.V.C., Martins, V., Zattera, A.J., Candido, L.H.A., Scienza, L.C. 2016. Plástico verde e sustentabilidade, *In: Anais do III Simpósio sobre Sistemas Sustentáveis*, 20 e 21 de outubro de 2016, Porto Alegre.
- Babu, R.P., O'Connor, K., Seeram, R. 2013. Current progress on bio-based polymers and their future trends. *Progress in Biomaterials*, 2(8), p. 1-16.
- Braskem. FAQ Plástico Verde. 2017. Disponível em: < http://www.braskem.com.br/site.aspx/FAQ_PeVerde > Acesso em 21 de Junho de 2017.



Brito, G.F., Agraw, P., Araújo, E.M., Mélo, T.J.A. 2011. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 6, p. 127-139.

Cerqueira, V. 2010. Reciclagem de polímeros: Questões sócio-ambientais em relação ao desenvolvimento de produtos. *In: Anais do 9º Congresso de Pesquisa e Desenvolvimento em Design*, 13 a 16 de outubro de 2010, São Paulo.

Jain, R.; Tiwari, A. 2015. Biosynthesis of planet friendly bioplastics using renewable carbon source. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 13, p. 01-05.

Mendes, A.A.; Cunha, A.M.; Bernardo, C.A. 2011. Study of the Degradation mechanisms of polyethylene during reprocessing. *Polymer Degradation and Stability*, 96, p. 1125-1133.

Posen, I.D., Griffin, W.M., Matthews, H.S., Azevedo, I.L. 2015. Changing the renewable fuel standard to a renewable material standard: Biopolyethylene case study. *Environmental Science & Technology*, 49, p. 93-102.

Sudesh, K., Iwata, T. 2008. Sustainability of biobased and biodegradable plastics. *Clean*, 36(5-6), p. 433-442.