

ÁREA TEMÁTICA: GESTÃO AMBIENTAL (Resíduos Sólidos Urbanos)

AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE PEAD UTILIZADO EM SACOLAS DE SUPERMERCADO

Raul Gomes (raul.gomes@ufrgs.br), Natália Fernandes Piovezan (natalia.piovezan@hotmail.com), Ruth Santana (ruth.santana@ufrgs.br)

Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

RESUMO

O PEAD é um dos polímeros mais utilizados em diversos setores da indústria brasileira, principalmente para fabricação de sacola plástica, sendo também um dos materiais que ocupam maior volume como resíduos sólidos em aterros sanitários devido a sua lenta degradação, resultando em problemas ambientais e de saúde pública. Portanto, torna-se necessário o uso de técnicas de reciclagem e estudos quanto às características do PEAD, para que possa ser reutilizado em aplicações que favoreçam diferentes setores da sociedade. Nesse contexto, o objetivo desse estudo é observar o comportamento reológico do PEAD utilizado em sacolas plásticas. Os testes realizados foram Índice de Fluidez (MFI), utilizando diferentes cargas e temperaturas, e Energia de Ativação de Fluxo (E_a). O ensaio de MFI mostrou que o PEAD ficou mais fluído com o aumento da temperatura e carga, alterando drasticamente o tempo de processamento. Já os resultados da E_a mostraram que a energia necessária para que as cadeias se movimentem diminui com o aumento da carga utilizada. Os resultados mostram um grande potencial para reciclagem, já que o PEAD possui boas propriedades mecânicas e aceitou um largo range de temperatura e carga no ensaio.

Palavras-chave: PEAD; Reciclagem; Reologia.

RHEOLOGICAL PROPERTIES EVALUATION OF HDPE USED IN SUPERMARKET BAG'S MANUFACTURE

ABSTRACT

HDPE is one of the most used polymers in Brazilian industry, especially in plastic bag's manufacture. It also occupies great amounts of volume as solid waste at landfills for its slow degradation, resulting in environmental and public health issues. Therefore, recycling techniques and studies about HDPE characteristics are necessary so it can be used again for diverse society applications. In that sense, the purpose of this study is to observe the HDPE rheological behavior. The sample was submitted to Melt Flow Index (MFI) test, using different loads and temperatures, and Flow Activation Energy test. During the MFI assay, the HDPE fluidity grew with the temperature and load growths. As for the Flow Activation Energy, after increasing the load and temperatures, the necessary energy for the fluid to drain was low. The obtained results show a great recycling potential, since the HDPE has good mechanical properties and accepted a wide range of temperature and load in the test.

Keywords: HDPE; Recycling; Rheology.

1. INTRODUÇÃO

O consumo de plásticos em diversos setores da indústria brasileira vem crescendo significativamente, resultando também num crescimento em descarte de resíduos poliméricos. Entre os resíduos sólidos urbanos no Brasil, estima-se que aproximadamente 30% se refere ao Polietileno de Alta Densidade (PEAD), que fica atrás apenas do poli(tereftalato de etileno) (PET),

com 60% (CRUZ; FARAH; BRETAS, 2008). Isso acontece por ser muito utilizado para fabricação de sacolas plásticas, ser de uso rápido e obtido facilmente em redes de supermercados. O descarte inadequado o torna muito presente em aterros sanitários e compromete o meio ambiente e a saúde pública. A degradação, assim como outros polímeros, é muito lenta e ocorre pela cisão das cadeias e inserção de grupos oxidados, como a carbonila, que podem ser substratos consumíveis por microrganismos (ANTUNES et al., 2017). Essa lentidão resulta num grande acúmulo de rejeitos e ocupa grandes espaços por longos períodos, prejudicando a qualidade dos aterros sanitários.

Sob essa perspectiva, torna-se necessário o desenvolvimento de técnicas de reciclagem de PEAD, não apenas para preservação e proteção do meio ambiente, mas também para valorização do material e aumento do seu ciclo de vida. Os termoplásticos têm reprocessamento viável e podem ser reutilizados em outras aplicações como madeira plástica, embalagens flexíveis, indústria automobilística, pavimentação (polímero reciclado misturado com asfalto), plasticultura (lonas), entre outros. A análise das propriedades reológicas de polímeros não é muito comum (CRUZ; FARAH; BRETAS, 2008) e é de extrema importância o conhecimento destas para desenvolvimento de processos de reciclagem que não promovam a degradação da matéria-prima.

Dentre as propriedades reológicas, destacam-se o Índice de Fluidez (MFI) e Energia de Ativação de Fluxo (E_a) que foram utilizadas neste trabalho porque estão diretamente ligadas ao efeito de carga e temperatura no escoamento de polímeros, variáveis que estão presentes no processamento de termoplásticos.

O MFI é um método rápido e simples para determinação indireta de massa molecular e propriedades dependentes desse fator (AZMI et al., 2019). Ele quantifica a massa de polímero que escoar por um orifício de dimensões padronizadas em 10 minutos sob condições específicas de temperatura e carga. Polímeros de menor massa molecular, geralmente, apresentarão um comportamento mais fluído e, por consequência, maior MFI e o contrário ocorre quando a massa molecular aumenta. Sendo assim, o MFI governa o tipo de processamento, pois a não observância desse parâmetro pode gerar degradação na matéria prima por aquecimento e cisalhamento inadequados ou excessivos. Exemplo dessa situação é a necessidade de maior MFI para processo de injeção e menor MFI para processo de extrusão (BARLETTA; PUOPOLO, 2019).

A Energia de Ativação de Fluxo Viscoso mostra o quão sensível a viscosidade é às mudanças de temperatura e de taxa de cisalhamento e representa a energia mínima que um segmento de cadeia precisa para ocupar uma nova posição quando aquecida e cisalhada (LOU; LEI; WU, 2019). Ela pode ser obtida através da aplicação da Equação de Arrhenius em um grupo de ensaios de índice de fluidez em temperaturas acima da T_g do polímero (GLASSTONE; LAIDLER; EYRING, 1941).

Neste trabalho, busca-se avaliar o índice de fluidez e energia de ativação em PEAD utilizada para fabricação de sacolas plásticas e verificar sua reciclabilidade.

2. OBJETIVO

O objetivo deste estudo é observar o comportamento reológico do PEAD utilizado em sacolas plásticas em diferentes temperaturas e cargas através do ensaio de Índice de Fluidez e da determinação da Energia de Ativação de Fluxo.

3. METODOLOGIA

3.1. Materiais

A amostra de PEAD, do grade GM9450F, foi fornecida pela Braskem (Triunfo, RS) e trata-se de um produto para produção de filmes com alta tenacidade e resistência ao impacto, cujas aplicações são sacolas, bobinas picotadas, reembalagens, mantas geodésicas e sacos em geral, sendo geralmente processada por Extrusão-Sopro (BRASKEM, 2014).

3.2. Índice de Fluidez (MFI)

O ensaio foi realizado no equipamento CEAST Modular MeltFlow, modelo 7026.000 e foi baseado na norma oficial ASTM D1238 (ASTM INTERNATIONAL, 2013). As condições utilizadas para cada amostra estão descritas na Tabela 1. O MFI foi calculado com base na Equação (1) e o erro padrão foi calculado com uso da Equação (2).

$$MFI \left(\frac{g}{10min} \right) = \frac{massa(g) \times 10}{tempo\ de\ corte\ (min)} \quad (1)$$

$$Erro = \frac{desvio\ padrão}{\sqrt{n-1}} \quad (2)$$

Tabela 1. Condições do Ensaio de Índice de Fluidez

| Temperatura (°C) | Carga (kg) | Tempo de Residência (s) | Tempo de Corte (s) |
|------------------|------------|-------------------------|--------------------|
| 190 | 10 | 240 | 60 |
| 190 | 21,6 | 240 | 60 |
| 210 | 10 | 240 | 30 |
| 210 | 21,6 | 240 | 30 |
| 230 | 10 | 240 | 30 |
| 230 | 21,6 | 240 | 30 |

3.3. Energia e Ativação de Fluxo Viscoso (E_a)

Os Índices de Fluidez encontrados em diferentes temperaturas foram utilizados para cálculo da Energia de Ativação de Fluxo, modelada pela equação de Arrhenius (3) e foi construída a partir da curva $1/T$ versus \ln MFI.

$$MFI = Ae^{-E_a/RT} \Leftrightarrow \ln \ln (A) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (3)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Índice de Fluidez (MFI)

A Tabela 2 mostra os resultados obtidos no ensaio de MFI. O PEAD demonstrou resultado coerente com sua Ficha Técnica. (BRASKEM, 2014). O uso de carga de 21,6 kg, combinado ao aumento de temperatura até 230°C, aumentou a fluidez e gerou resultado com maior erro. As condições aplicadas no ensaio de carga 21,6 kg não permitiram a obtenção de repetições suficientes para obter menor erro. Na Figura 1 é possível comparar o comportamento reológico do PEAD em diferentes cargas e temperaturas.

A Figura 2 mostra imagens dos filamentos cortados no Ensaio de índice de Fluidez. Não foram observados defeitos, mas a diferença da fluidez quando alterada a carga aplicada é altamente perceptível, principalmente pela deformação causada pela retração no resfriamento (formato curvo desenvolvido). O inchamento observado, embora não relatado nesse trabalho, se manteve constante. O método utilizado para medição não foi adequado porque o paquímetro deformava a amostra durante a medição.

Tabela 2. Resultados de MFI para todos os ensaios

| Temperatura (°C) | Carga (kg) | MFI (g/10min) | Erro padrão |
|------------------|------------|---------------|-------------|
| 190 | 10 | 1,56 | ±0,01 |
| 210 | 10 | 2,00 | ±0,01 |
| 230 | 10 | 2,69 | ±0,03 |
| 190 | 21,6 | 9,36 | ±0,737 |
| 210 | 21,6 | 12,865 | ±0,629 |
| 230 | 21,6 | 16,53 | ±1,009 |

Figura 1. Índice de Fluidez do PEAD para diferentes cargas e Temperaturas

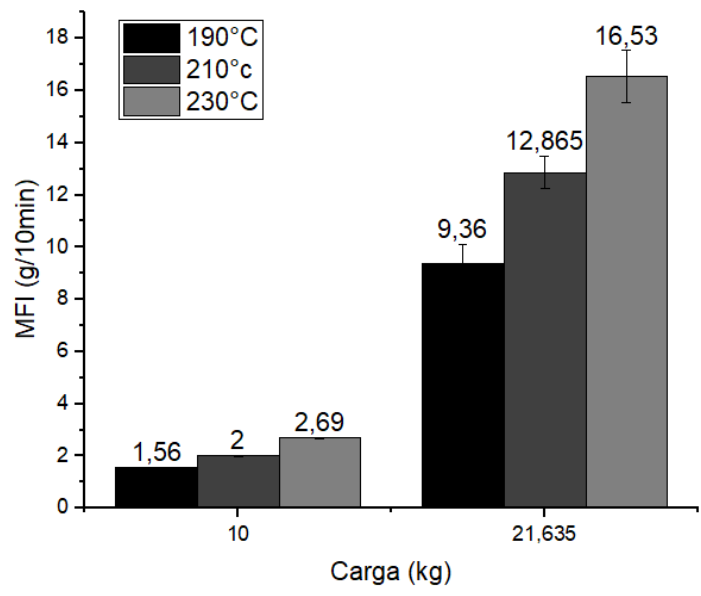
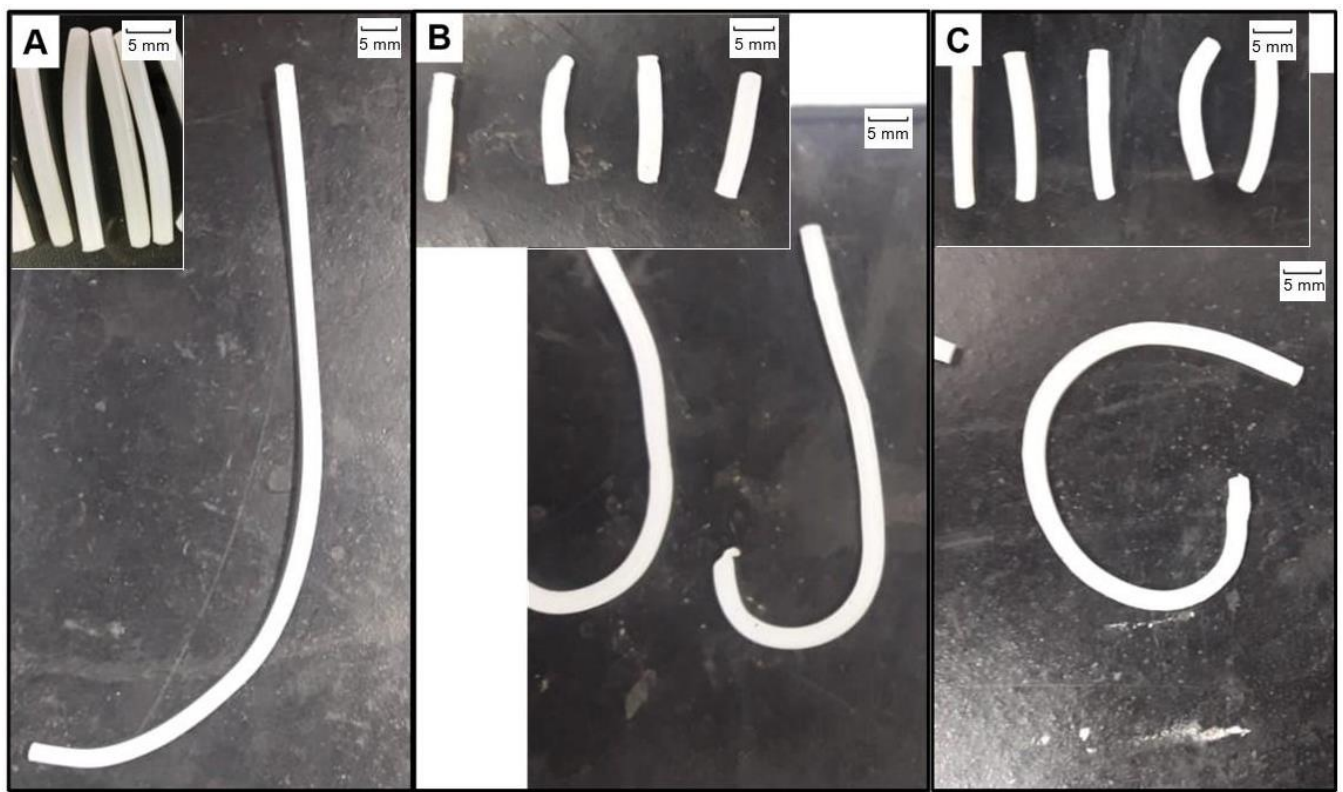


Figura 2. Imagens dos filamentos obtidos no ensaio de índice de Fluidez.

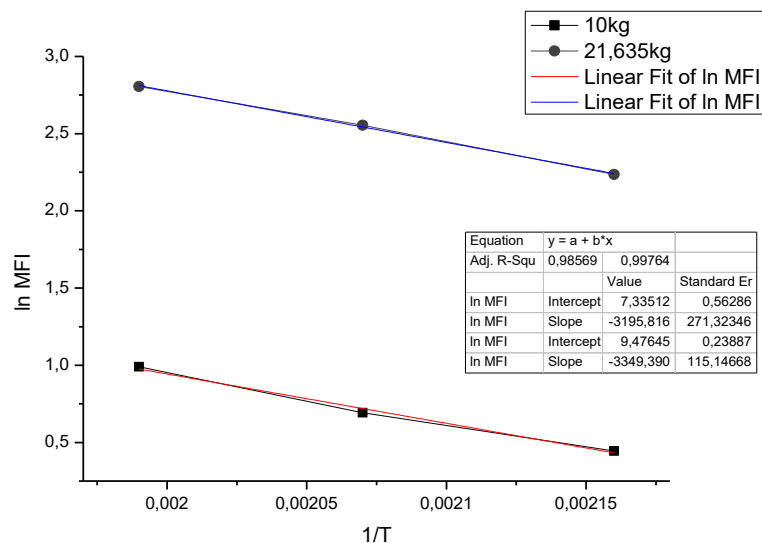


(A) $T=190^{\circ}\text{C}$, na imagem superior foi utilizada carga de 10kg e na inferior 21,6kg; (B) $T=210^{\circ}\text{C}$, na imagem superior foi utilizada carga de 10kg e na inferior 21,6kg; (C) $T=230^{\circ}\text{C}$, na imagem superior foi utilizada carga de 10kg e na inferior 21,6kg

4.2. Energia de Ativação de Fluxo Viscoso (E_a)

A Figura 3 mostra o gráfico $\ln \text{MFI} \times T^{-1}$, utilizado para determinação da E_a através da Equação de Arrhenius (3). Foi obtido Coeficiente de Correlação Linear (R^2) superior a 0,980 em ambas as curvas, mostrando que o fenômeno se adequa ao modelo aplicado.

Figura 3. Obtenção das curvas e modelagem da Energia de Ativação de Fluxo do PEAD



A Energia de Ativação de Fluxo é um parâmetro que pode ser associado à susceptibilidade térmica do polímero, fornecendo informações importantes sobre o fluxo e viscosidade do material em serviço (NASCIMENTO et al., 2008). Foi quantificada a E_a para o PEAD sob carga de 10 kg e 21,6 kg e os resultados obtidos foram $27,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $26,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente, sendo similares ao relatado por outros autores para o mesmo material, na faixa de $27,1$ a $28,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (PEREIRA; SANTANA, 2017).

Além disso, os resultados mostram que o aumento de carga aplicada diminui a energia necessária para que o fluido escoe, provavelmente causado pela ação mecânica de deslizamento de moléculas impulsionado pela carga e com isso, diminui levemente a sensibilidade da viscosidade à taxa de cisalhamento (LOU; LEI; WU, 2019). Se fosse observada uma grande alteração nesse parâmetro, poderia indicar o início da degradação do material, já que o cisalhamento pode romper as cadeias e os novos segmentos se movimentam com mais facilidade.

5. CONCLUSÃO

O ensaio de fluidez, feito através de diferentes cargas, mostrou aumento na fluidez do PEAD e menor viscosidade com o aumento de carga e de temperatura, inclusive resultando em erro muito maior com a utilização da carga 21,6 kg em comparação com as cargas menores.

Já a energia de ativação de fluxo viscoso mostra que o aumento de carga aplicada, de 10 kg para 21,635 kg, combinado com o aumento da temperatura utilizada, diminui a energia que é preciso para o fluido escoar.

Os resultados obtidos mostram que o PEAD para sacolas plásticas é passível de reciclagem, e embora este trabalho não tenha estudado taxas de cisalhamento específicas, o material se mostrou bastante versátil para diversas combinações de temperatura e carga pois não apresentou grande variação na Energia de ativação de fluxo.

1. REFERÊNCIAS

ANTUNES, Marcela C. et al. Abiotic thermo-oxidative degradation of high density polyethylene: Effect of manganese stearate concentration. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 143, p. 95–103, 2017.

ASTM INTERNATIONAL. **Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer** West Conshohocken, PA ASTM International, , 2013.

AZMI, A. et al. Melt flow index of low-density polyethylene determination based on molecular weight and branching properties. In: JOURNAL OF PHYSICS: CONFERENCE SERIES 2019, **Anais...** : Institute of Physics Publishing, 2019.

BARLETTA, M.; PUOPOLO, M. Thermo-Mechanical Properties of Injection Molded Components Manufactured by Engineered Biodegradable Blends. **Journal of Polymers and the Environment**, [s. l.], v. 27, n. 10, p. 2105–2118, 2019.

BRASKEM. **Polietileno de Alta Densidade GM9450F**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.braskem.com.br/cms/Principal/produto/download?id=QuFN9yY5CJs=&folhadados=true>>.

CRUZ, Sandra A.; FARAH, Marcelo; BRETAS, Maria Zanin Rosário E. S. Avaliação das Propriedades Reológicas de Blendas de PEAD Virgem/PEAD Reciclado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, [s. l.], v. 18, n. 2, p. 144–151, 2008. Disponível em: <<https://revistapolimeros.org.br/article/10.1590/S0104-14282008000200012/pdf/polimeros-18-2-144.pdf>>. Acesso em: 15 fev. 2020.

GLASSTONE, S.; LAIDLER, KJ; EYRING, H. The theory of rate processes; the kinetics of chemical reactions, viscosity, diffusion and electrochemical phenomena. [s. l.], 1941. Disponível em: <<http://www.sidalc.net/cgi-bin/wxis.exe/?IsisScript=agrone.xis&method=post&formato=2&cantidad=1&expresion=mfn=007480>>. Acesso em: 16 fev. 2020.

LOU, Yan; LEI, Qunan; WU, Gang. Research on polymer viscous flow activation energy and non-newtonian index model based on feature size. **Advances in Polymer Technology**, [s. l.], v. 2019, 2019.

NASCIMENTO, Daniel et al. Energia de Ativação de Fluxo e a Correlação com as Propriedades dos Ligantes Asfálticos. In: 19º ENCONTRO DE ASFALTO 2008, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Combustíveis, 2008.

PEREIRA, E.; SANTANA, R. M. .. Análise do desempenho do PEAD reciclado proveniente de borras de purga. **Plástico Industrial**, [s. l.], v. 222, 2017. Disponível em: <http://www.arandanet.com.br/revista/pi/materia/2017/02/25/analise_de_desempenho.html>. Acesso em: 13 dez. 2019.