

ESTUDO DA CRISTALIZAÇÃO E FUSÃO DE BLENDA DE PET RECICLADO COM PEAD

Raquel Marques dos Santos¹
Yêda Medeiros bastos de Almeida²
Antonio Gilson Barbosa de Lima³

RESUMO

O objetivo desse trabalho foi estudar a cristalização e fusão das misturas de PET virgem (PETV) com o PEAD e PET reciclado (PETR) com o PEAD com diferentes composições (3:1, 1:1 e 1:3). As amostras foram processadas em um misturador interno de laboratório Haake Rheomix 3000 com rotores de alta intensidade tipo *roller* operado à velocidade nominal (N) de 60 rpm por um tempo de processamento (t_p) de 15 minutos, com a parede da câmara de processamento mantida à temperatura constante (T_0) de 265°C. As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas em um instrumento Mettler Toledo DSC-1 utilizando cadinho de alumínio padrão (40 μ L) fechado e perfurado sob atmosfera de nitrogênio de fluxo aproximadamente de 50 mL/min e com amostras de massa 5 a 7 mg. A cristalização do PEAD não é afetada pela presença do tanto do PETV quanto do PETR. No entanto a cristalização do PET tanto virgem quanto reciclado para a blenda contendo 25% (PETV e PETR) com o PEAD é reduzida. Houve uma pequena queda na temperatura de cristalização do PEAD para as blendas contendo 75% de PETV e PETR. E uma queda bastante significativa da temperatura de cristalização para as blendas contendo 25% de PETV e PETR. Houve uma queda drástica da cristalinidade para as blendas contendo o PETR de acordo com o aumento do teor do PEAD na blenda. Os parâmetros de fusão não dependem da composição e se mostraram semelhantes aos componentes puros.

Palavras-chave: Cristalização, Fusão, Blendas, PET, PEAD.

INTRODUÇÃO

O tereftalato de polietileno (PET) é um termoplástico semicristalino largamente utilizado na indústria alimentícia e em embalagens domésticas, no Brasil é a terceira resina polimérica mais consumida sendo também o material pós-consumo mais reciclado (ABIPLAST, 2016). A principal forma de reciclagem do PET é a reciclagem mecânica, onde os resíduos passam por processos como trituração, lavagem, entre outros. O pó resultante da reciclagem mecânica apresenta propriedades inferiores quando comparadas ao PET virgem, pois os efeitos térmicos na reciclagem do polímero induzem à degradação por reações de

¹ Doutoranda do Curso de Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande - PB, raquelmarques_santos@outlook.com;

² Professora Doutora do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco - PE, yeda@ufpe.br;

³ Professor orientador: Doutor, da Universidade Federal de Campina Grande - PB, antonio.gilson@ufcg.edu.br.
Resultados de Projeto de Pesquisa de Doutorado financiado pela Capes.

cisão de cadeia e consequente diminuição do peso molecular do polímero (FAKIROV, 2019; CRUZ *et al.*, 2017).

O polietileno de alta densidade (PEAD) é um material versátil que oferece uma alta relação custo / benefício em comparação com outros polímeros e materiais alternativos, como vidro, metal ou papel. É amplamente utilizado para aplicações de curto prazo, como filmes orientados biaxialmente para embalagens, garrafas moldadas por sopro, sacos de transporte, material de embalagem de alimentos e assim por diante (PEACOCK, 2000; VASILE, CORNELIA e PASCU, 2005; MALPASS, 2010). O polietileno de alta densidade (PEAD), com uma estrutura virtualmente linear, tem densidades na faixa de 0,94 a 0,96 g/cm³ e cristalinidades entre 60% e 80%. Os polietilenos são inertes e atóxicos à maioria dos produtos químicos comuns e devido à sua natureza apolar possuem alta estabilidade química (KISSIN, 2012).

Mistura de polímeros pós-consumo em condições adequadas pode fornecer uma rota alternativa para a comercialização de materiais reciclados com custo/desempenho satisfatórios e potenciais de aplicação em embalagem e nos setores domésticos e de engenharia. Entretanto, até agora, o desenvolvimento de processos eficientes para a reciclagem de misturas de materiais plásticos pós-consumo, por métodos físico-mecânicos, tem sido bastante limitado (PRACELLA *et al.*, 2002).

Politereftalato de etileno (PET) e poliolefinas (PO) como polietileno de alta densidade (PEAD) são os termoplásticos mais largamente utilizados como materiais de embalagem (garrafas, recipientes, filmes, etc.) e por esta razão, misturas de PET/PO representam uma parte significativa dos resíduos pós-consumo. A produção de artefatos a partir destes resíduos é uma tarefa desafiadora, porque os mesmos são imiscíveis entre si (CHIU e HSIAO, 2006). Para tal os dados de cristalização e fusão são importantes para o desenvolvimento de processos que viabilizem a produção de produtos a partir dessa blenda, com o intuito de verificar o procedimento com um polímero simples e bem caracterizado o objetivo desse trabalho foi estudar a cristalização e fusão das misturas de PET virgem (PETV) com o PEAD e PET reciclado (PETR) com o PEAD com diferentes composições (3:1, 1:1 e 1:3).

METODOLOGIA

O polietileno de alta densidade (PEAD) JV060U foi fornecido pela Braskem; de acordo com a folha técnica possui índice de fluidez de 7 dg/min (ASTM D1238, 190°C/2,16 kg) e densidade de 0,957 g/cm³ (BRASKEM, 2017).

O politereftalato de etileno virgem (PETV) Cleartuf Turbo foi fornecido pela M&G Poliéster; de acordo com informações fornecidas pelo fabricante tem viscosidade intrínseca de 0,8 dL/g, densidade de 1,39 g/cm³ e temperatura de fusão cristalina de 246°C (MOSSO e GHISOLFI, 2013). O politereftalato de etileno reciclado pós-consumo (PETR) utilizado neste estudo é proveniente de embalagens de refrigerante (garrafas) incolores do estado da Paraíba e foi fornecido pela empresa DEPET/PB/Brasil na forma de *flakes*.

O PETV e PETR foram secos em estufa antes do processamento a 130°C por 6 horas. O PEAD foi usado como recebido. As amostras foram processadas em um misturador interno de laboratório Haake Rheomix 3000 com rotores de alta intensidade tipo *roller* operado à velocidade nominal (N) de 60 rpm por um tempo de processamento (t_p) de 15 minutos, com a parede da câmara de processamento mantida à temperatura constante (T_0) de 265°C.

Ocasionalmente as blendas são codificadas com dois números, o primeiro trata-se sempre da percentagem de PET e o segundo da percentagem de PEAD. Foram utilizados 25, 50 e 75% de PETV e PETR para a confecção das blendas. O fator de preenchimento, avaliado à temperatura ambiente foi de 70%.

As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas em um instrumento Mettler Toledo DSC-1 utilizando cadinho de alumínio padrão (40 µL) fechado e perfurado sob atmosfera de nitrogênio de fluxo aproximadamente de 50 mL/min e com amostras de massa 5 a 7 mg. Para as amostras de PET e das blendas um programa térmico em três estágios foi implementado: aquecimento de 20°C a 280°C, resfriamento até 20°C e reaquecimento até 280°C. Para as amostras de PEAD um programa térmico semelhante foi escolhido, mas com a temperatura máxima de aquecimento e reaquecimento de 200°C. A razão de aquecimento/resfriamento foi mantida em 10°C/min. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

A temperatura e taxa de mudança de fase e a cristalinidade exibida durante a fusão e cristalização não isotérmica a partir do fundido foram determinadas com auxílio de software desenvolvido no Grupo de Pesquisa (programa INTEGRAL). A metodologia de análise dados empregada é discutida em detalhe em Canedo *et al.* (2016).

DESENVOLVIMENTO

Foram encontrados dois trabalhos na literatura sobre o estudo dessas blendas de PET com PEAD (KALFOGLOU *et al.*, 1995; ÁVILA e DUARTE, 2003). No entanto, nenhum abordou o tema da referente pesquisa.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os parâmetros de cristalização a partir do fundido para o PEAD, PETV, PETR e as blendas, reportados pelo programa INTEGRAL.

Tabela 1: Parâmetros de cristalização – Blendas. Parâmetros de cristalização ($T_{0,1\%}$ =Temperatura em que 0,1% do polímero cristalizável muda de fase; $T_{50\%}$ =Temperatura em que 50% do polímero cristalizável muda de fase; $T_{99,9\%}$ =Temperatura em que 99,9% do polímero cristalizável muda de fase; T_c =Temperatura pico de cristalização; c_{max} =Taxa máxima de cristalização (avaliada à temperatura T_c ; $\tau_{1/2}$ =Tempo necessário para atingir a cristalinidade relativa de 50%; ΔH_c =Calor latente de cristalização por unidade de massa de polímero cristalizável na amostra; X_c =Cristalinidade (absoluta) do polímero na amostra).

Sistema		$T_{0,1\%}$	$T_{50\%}$	$T_{99,9\%}$	T_c	c_{max}	$\tau_{1/2}$	ΔH_c	ΔX_c
		(°C)				(min ⁻¹)	(min)	(J/g)	(%)
PETV	C1	216,1	204,5	175,0	204,9	1,044	1,18	43,1	30,8
BLV75/25	C1	215,9	206,4	187,6	207,1	1,135	0,98	41,6	29,7
BLV50/50	C1	213,5	202,4	185,7	202,6	0,916	1,13	39,2	28,0
BLV25/75	C1	175,6	150,4	125,9	150,7	0,471	2,52	24,9	36,1
BLV75/25	C2	119,2	114,4	93,2	107,8	1,418	0,50	159,1	54,3
BLV50/50	C2	119,3	115,9	98,0	116,8	1,888	0,40	164,6	56,2
BLV25/75	C2	119,7	116,5	102,6	117,6	2,051	0,39	172,6	58,9
PEAD	C2	119,6	115,5	95,6	117,5	1,486	0,48	172,9	59,0
PETR	C1	215,9	205,7	184,2	205,5	1,109	1,05	44,6	31,8
BLR75/25	C1	215,9	205,4	189,4	205,4	1,042	1,07	41,8	29,9
BLR50/50	C1	212,3	197,6	180,4	197,2	0,729	1,48	26,3	18,8
BLR25/75	C1	177,4	164,9	152,8	165,0	0,702	1,25	2,9	2,0
BLR75/25	C2	119,8	114,2	90,5	106,4	1,476	0,58	164,7	56,2
BLR50/50	C2	120,4	117,2	99,0	118,2	2,269	0,37	166,6	56,9
BLR25/75	C2	120,0	116,2	94,2	117,5	1,582	0,46	168,5	57,5
PEAD	C2	119,6	115,5	95,6	117,5	1,486	0,48	172,9	59,0

As Figura 1 e 2 mostram a cristalinidade relativa e a taxa de cristalização, respectivamente, como funções da temperatura.

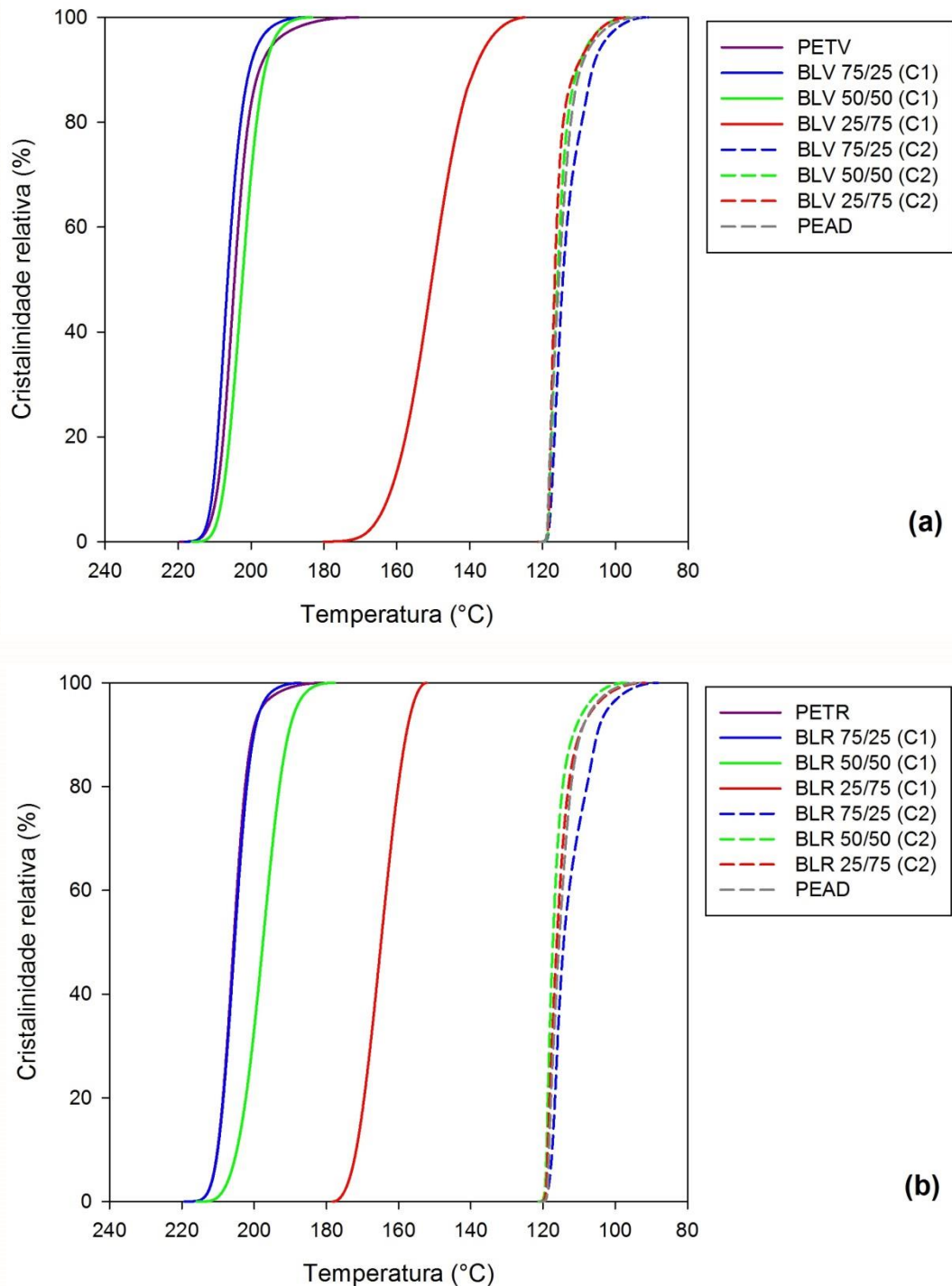
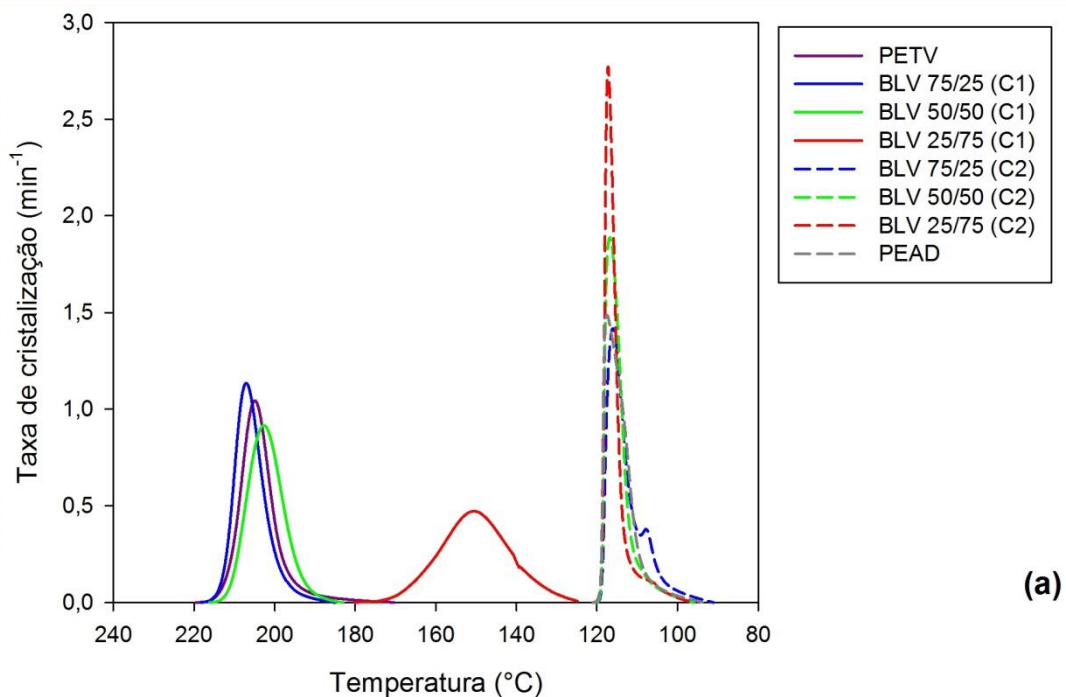
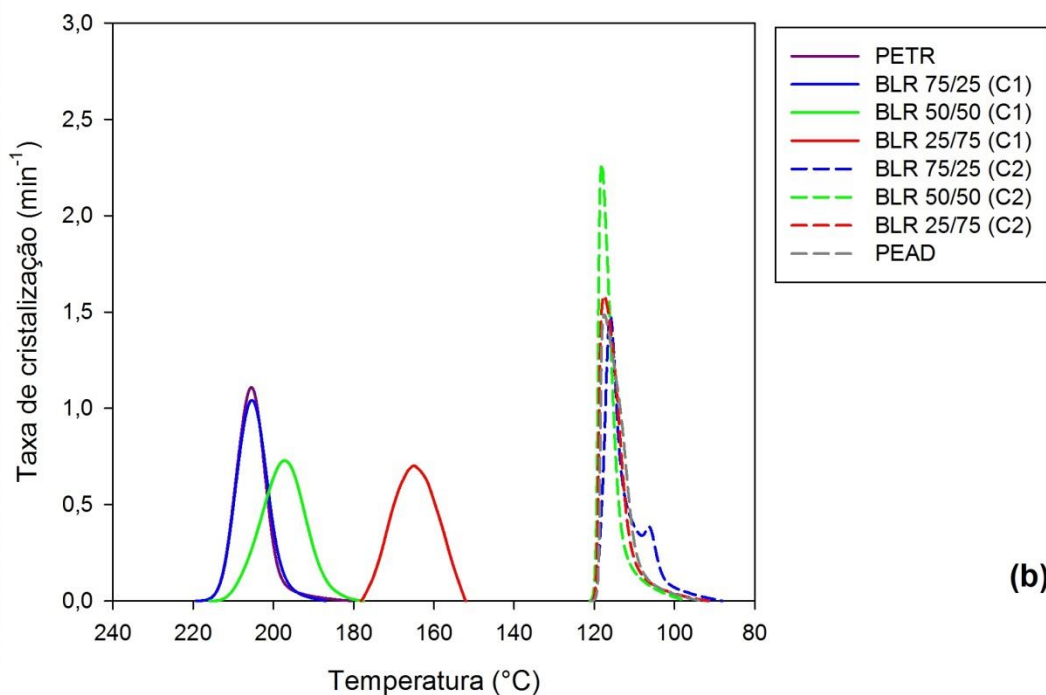


Figura 1: Cristalinidade relativa a partir do fundido – durante o resfriamento – para a blendas PET/PEAD sem com PET virgem (a) e reciclado (b) correspondentes à cristalização do PET (evento C1, linhas cheias) e do PEAD (evento C2, linhas de traços).



(a)



(b)

Figura 2: Taxa de cristalização a partir do fundido – durante o resfriamento – para as blends PET/PEAD preparadas com PET virgem (a) e reciclado (b) correspondentes à cristalização do PET (evento C1, linhas cheias) e do PEAD (evento C2, linhas de traços).

As Figuras 3 e 4 ilustram graficamente a dependência da temperatura de cristalização e da cristalinidade do PEAD e do PET com o tipo e teor de PET nas blends.

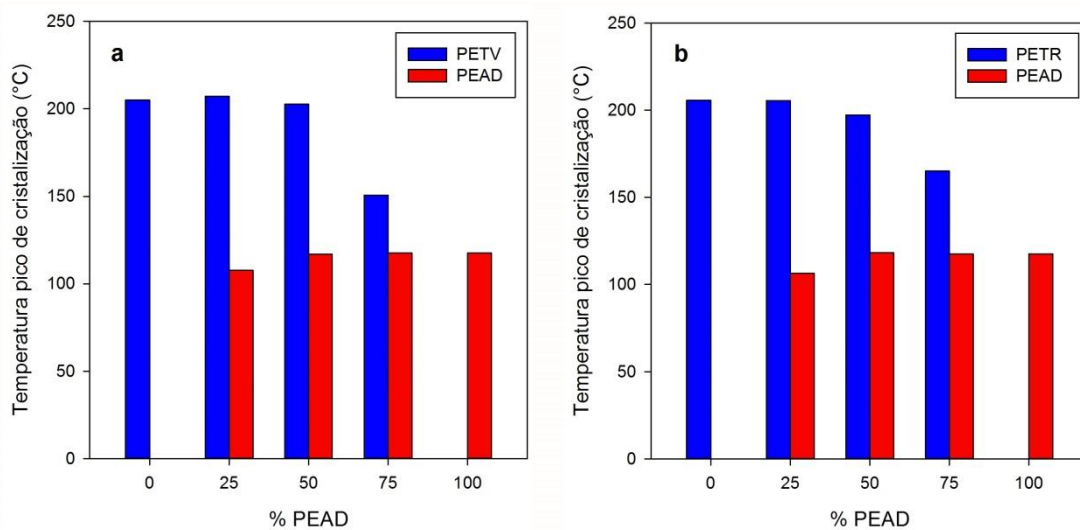


Figura 3: Temperatura do pico de cristalização do PET e do PEAD nas blendas PET/PEAD preparadas com PET virgem (a) e reciclado (b).

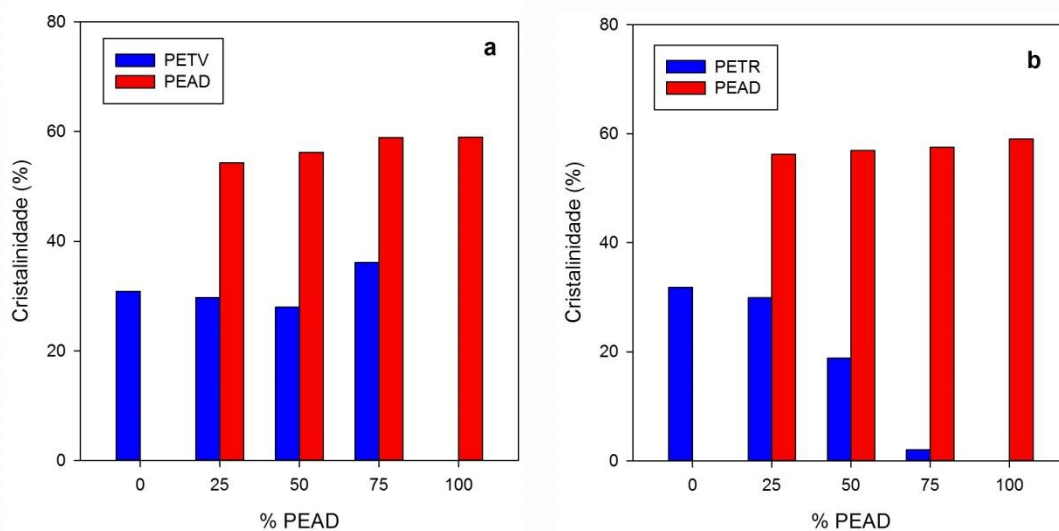


Figura 4: Cristalinidade do PET e do PEAD nas blendas PET/PEAD preparadas com PET virgem (a) e reciclado (b).

Assumindo que as blendas PET/PEAD sejam imiscíveis, a morfologia das mesmas deve ser levada em consideração na interpretação dos resultados obtidos. Espera-se uma dispersão de partículas de PEAD numa matriz de PET nas blendas contendo 75% PET e 25% PEAD; nas blendas com 75 % PEAD e 25% PET a fase contínua é provavelmente PEAD e fase dispersa PET. Nada pode ser afirmado *a priori* nas blendas com 50% de cada componente.

As Figuras 1 e 2 sugerem que as diferenças em morfologia não afetaram a

cristalização de PEAD, mas sim a cristalização de PET – pelo menos no caso em que teor de PET (virgem ou reciclado) é reduzido 25%.

O PEAD cristaliza em pico agudo e moderadamente assimétrico (evento **C2**). A presença, o tipo (PETV ou PETR) e o teor de PET não afetam significativamente a cristalização de PEAD. A temperatura de cristalização do PEAD diminui de 118°C (PEAD puro) para 108°C (blenda com 75% PETV) ou 106°C (blenda com 75% PETR): uma moderada queda de 10 a 12°C. A cristalinidade é ainda menos afetada, ficando na faixa de 54 a 59% em todos os casos.

O PET cristaliza em pico mais largo e simétrico do que o PEAD (evento **C1**) a temperaturas em torno de 200°C quando o teor de PEAD e de 0 a 50%, caindo para 150°C nas blendas com 25% PETV e 165°C na blenda com 25% PETR: uma queda bastante significativa de 35 a 50°C. A cristalinidade se mantém em torno de 30% nas blendas com PETV, mas sofre uma queda progressiva com o aumento do teor de PEAD nas blendas com PETR, chegando a 2% de cristalinidade na blenda com 75% PEAD.

A Tabela 2 apresenta os parâmetros de fusão no reaquecimento para o PEAD, PETV, PETR e as blendas, reportados pelo programa INTEGRAL.

Tabela 2: Parâmetros de fusão – Blendas.

Sistema		$T_{0,1\%}$	$T_{50\%}$	$T_{99,9\%}$	T_{pf}	c_{max}	$\tau_{1/2}$	ΔH_m	ΔX_m
		(°C)				(min ⁻¹)	(min)	(J/g)	(%)
PETV	F1	219,2	246,3	259,9	251,6	0,593	2,72	38,3	27,4
BLV75/25	F1	225,1	249,0	261,2	251,2	0,697	2,39	39,5	28,3
BLV50/50	F1	220,6	247,7	261,2	252,5	0,635	2,72	37,7	26,9
BLV25/75	F1	220,9	246,9	260,5	251,9	0,583	2,62	38,0	27,1
BLV75/25	F2	80,3	128,5	136,9	130,4	1,067	4,86	169,1	57,7
BLV50/50	F2	103,8	129,9	136,7	131,8	1,179	2,64	173,0	59,1
BLV25/75	F2	76,1	127,6	135,3	130,4	1,057	5,18	192,8	65,8
PEAD	F2	97,8	130,9	139,9	132,4	0,911	3,37	184,1	62,8

Tabela 2: Parâmetros de fusão – Blendas (continuação).

Sistema		$T_{0,1\%}$	$T_{50\%}$	$T_{99,9\%}$	T_{pf}	c_{max}	$\tau_{1/2}$	ΔH_m	ΔX_m
		(°C)				(min ⁻¹)	(min)	(J/g)	(%)
PETR	F1	221,2	247,5	260,6	252,2	0,644	2,64	40,2	28,7
BLR75/25	F1	218,6	246,5	260,0	251,3	0,635	2,80	39,0	27,9
BLR50/50	F1	228,0	248,8	260,8	251,4	0,764	2,09	34,8	24,9
BLR25/75	F1	223,1	249,0	261,8	251,6	0,682	2,59	43,8	31,3
BLR75/25	F2	107,0	127,8	133,8	129,7	1,410	2,11	160,9	54,9
BLR50/50	F2	86,2	129,2	136,0	131,2	1,237	4,33	188,5	64,3
BLR25/75	F2	85,5	130,1	138,7	131,9	0,963	4,51	187,1	63,8
PEAD	F2	97,8	130,9	139,9	132,4	0,911	3,37	184,1	62,8

Os parâmetros de fusão de cada componente na blenda são independentes da composição e semelhantes aos dos componentes puros. A temperatura do pico de fusão do PET (evento **F1**) é $251,7 \pm 0,5$ °C e sua cristalinidade $27,8 \pm 1,8$ %. A temperatura do pico de fusão do PET (evento **F2**) é $131,3 \pm 1,0$ °C e sua cristalinidade $61,4 \pm 3,8$ %. Os desvios padrão calculados são da ordem da incerteza experimental esperada.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A cristalização do PEAD não é afetada pela presença do tanto do PETV quanto do PETR. No entanto a cristalização do PET tanto virgem quanto reciclado para a blenda contendo 25% (PETV e PETR) com o PEAD é reduzida.

Houve uma pequena queda na temperatura de cristalização do PEAD para as blendas contendo 75% de PETV e PETR. E uma queda bastante significativa da temperatura de cristalização para as blendas contendo 25% de PETV e PETR.

A cristalinidade das blendas contendo o PETV em todas as blendas se mantém constante, porém houve uma queda drástica para as blendas contendo o PETR de acordo com o aumento do teor do PEAD na blenda.

Os parâmetros de fusão não dependem da composição e se mostraram semelhantes aos componentes puros.

AGRADECIMENTOS

Em memória ao Professor Doutor Eduardo Luis Canedo.

Aos meus orientadores Antonio Gilson e Yêda Medeiros.

A UFPE pelos equipamentos e análises.

A UFCG pela oportunidade de estudo

A CAPES pela concessão da bolsa.

REFERÊNCIAS

ABIPLAST, Associação Brasileira da Indústria do Plástico. Perfil 2016.

ÁVILA, A. F.; DUARTE, M. V. A Mechanical analysis on recycled PET/HDPE composites. *Polymer Degradation and Stability*, 80, 373-382, 2003.

BRASKEM; High Density Polyethylene JV060U Data Sheet, 2017.

CANEDO, E. L.; WELLEN, R. M. R.; ALMEIDA, Y. M. B. Cristalização de Polímeros. Tratamento de Dados e Modelagem Macrocínética. ANP-PRH28/UFPE: Recife, 2016.

CHIU, H. -T.; HSIAO, -Y. K. Compatibilization of poly (ethylene terephthalate)/polypropylene blends with maleic anhydride grafted polyethylene-octene elastomer. *Journal of Polymer Research* **13**, 153-160 (2006).

CRUZ, S.A.; SCURACCHIO, C.H.; FITARONI, L.B.; OLIVEIR, C. *Polymer Testing*. 60, 236–241, 2017.

FAKIROV, S. *Prog. Polym.* 89, 1–18, Sci. 2019.

KALFOGLOU, N. K.; SKAFIDAS, D. S.; KALLITSIS, J. K.; LAMBERT, J. C.; STAPPEN, L. V. der. Comparison of compatibilizer effectiveness for PET/HDPE blends. *Polymer*. Vol. 36, No. 23, pp. 4453-4462, 1995.

KISSIN, Y. V. *Polyethylene: end-use properties and their physical meaning*. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2012. ISBN 1569905215.

MOSSO e GHISOLFI (M&G). *Polyethylente Terephthalate (PET) Cleartuf® Turbo II Data Sheet*, 2013.

MALPASS, D. B. *Introduction to industrial polyethylene: properties, catalysts, and processes*. John Wiley & Sons, 2010. ISBN 1118031792.

PEACOCK, A. *Handbook of polyethylene: structures: properties, and applications*. CRC Press, 2000. ISBN 0824795466.

PRACELLA, M.; ROLLA, L. D. Chionna, A. Galeski, Compatibilization and properties of poly (ethylene terephthalate)/polyethylene blends based on recycled materials. *Macromolecular Chemistry and Physics* **203**, 1473-1485 (2002).

VASILE, C.; DARIE, R.; SDROBIS, A.; PASLARU, E.; PRICOPE, G.; BAKLAVARIDIS, A.; MUNTEANU, S.; ZUBURTIKUDIS, I. Effectiveness of chitosan as antimicrobial agent in LDPE/CS composite films as minced poultry meat packaging materials. *Cellul Chem Technol*, v. 48, p. 325-336, 2014.