

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL  
UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL  
UNIVERSIDAD AXIAS DO SUL  
UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL  
UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL



Trabalho de Conclusão de Curso de  
Engenharia de Materiais

**IDENTIFICAÇÃO DE POLIETILENO EM  
DIFERENTES AMOSTRAS DE POLIPROPILENO  
RECICLADO**

Semestre Letivo [2022/04](#)

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL  
UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL

Nome: Cesar Andrioli

Orientação: Prof. Dr. Ademir José Zattera

Curso: **Engenharia de Materiais**

Centro: **Ciências Exatas e Engenharias**

Campus / Núcleo: **Cidade Universitária**

Cesar Andrioli

**IDENTIFICAÇÃO DE POLIETILENO EM DIFERENTES AMOSTRAS DE  
POLIPROPILENO RECICLADO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como parte dos requisitos para obtenção da aprovação na disciplina de Trabalho de conclusão de curso- Engenharia de Materiais, sob a orientação do prof. Dr. Ademir Jose Zattera e coordenação da prof. Dra. Jadna Catafesta.

**CAXIAS DO SUL**

2022-04

CESAR ANDRIOLI

**IDENTIFICAÇÃO DE POLIETILENO EM DIFERENTES AMOSTRAS DE  
POLIPROPILENO RECICLADO**

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para aprovação no curso de Engenharia de Materiais da Área de Ciências Exatas e Engenharias da Universidade de Caxias do Sul.

Orientador: Dr. Ademir José Zattera

Coordenação: Prof. Dr<sup>a</sup> Jadna Catafesta

Banca Examinadora:

---

Dr. Matheus Poletto

---

Dr<sup>a</sup> Lilian Rossa Beltrami

Ficha catalográfica.

ANDRIOLI, Cesar

Identificação de polietileno em diferentes amostras de polipropileno reciclado / Cesar Andrioli; orientador: Dr. Ademir Jose Zattera, Caxias do Sul: UCS, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, 2022

61 páginas, 30 cm

Trabalho de conclusão de curso de Engenharia de Materiais – Universidade de Caxias do Sul, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia

Inclui referências bibliográficas.

1. Engenharia Mecânica - Conclusão de curso. 2. Reciclagem  
3. Resíduo pós consumo. 4. Resíduo industrial 5. Polipropileno.  
6. Resíduos domésticos. I. Zattera, Ademir José. II. Universidade de Caxias do Sul. Centro de Ciências Exatas e Tecnologia. III Título

## DEDICATÓRIA

Aos meus pais Elisete e Enio, a minha irmã Bruna, a minha esposa Tatiani e ao meu filho Heitor pelo incentivo, compreensão e carinho, não somente na realização deste trabalho, mas por todo o tempo, até a conclusão do curso.

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Ademir José Zattera pela orientação e acompanhamento indispensável na realização deste trabalho.

A todos os professores da UCS que participaram durante minha formação.

Ao técnico da LPol Baltasar Dutra pelo auxílio no processamento das amostras

À empresa Tramontina pela disponibilidade do material e a disposição da utilização do laboratório.

À Universidade de Caxias do Sul por disponibilizar o Laboratório de Tecnologia e Pesquisa para a realização dos ensaios mecânicos, índice de fluidez e HDT.

A todos os colegas e amigos que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.

## EPÍGRAFE

O único lugar onde o sucesso vem antes do trabalho é no dicionário. (Albert Einstein)

## RESUMO

Os polímeros estão sendo colocados como vilão por questões ambientais e nos dias atuais este tema é bastante abordado pelos meios de comunicação, gerando uma conscientização da necessidade dos técnicos que atuam na área de polímeros de gerar alternativas para minimizar o impacto ambiental. A reciclagem e reutilização de materiais poliméricos possui algumas barreiras técnicas para viabilizar o uso comercial de polímeros reciclados. Uma das barreiras que dificultam a utilização industrial de polímeros reciclados é a dificuldade de separação e identificação dos polímeros pelos catadores e empresas do ramo. Desta forma este trabalho está propondo uma metodologia de identificação de contaminantes de polietileno em polipropileno reciclado. O método proposto é um método via infravermelho, associado as análises de DSC, caracterização mecânica e análise térmica. Neste trabalho foram processadas blendas de PP/PE com teores de PE de 10%, 20%, 30% e 40%. A partir destas blendas foi montada uma curva de calibração via infravermelho, onde o coeficiente de ajuste foi de 0,994. As mostras de PP reciclado PPCOLETADO e PCRWISE foram analisadas. A caracterização da amostra de PPCOLETADO via DSC identificou a presença de PE e análise via infravermelho identificou 20% de PE. A caracterização da amostra de PCRWISE via DSC identificou a presença de PE e análise via infravermelho identificou 30% de PE. A partir das análises térmicas e mecânicas foi possível concluir que o PP base da amostra PPCOLETADO é um PP copolímero e da amostra PCRWISE é um PP homopolímero.

**Palavras-chave:** polipropileno, reciclagem, polímeros, pós consumo, sustentabilidade, identificação de contaminantes a base de polietileno.

## ABSTRACT

Polymers are being seen as villains due to environmental issues and nowadays this theme is quite understandable by the media, generating an awareness of the need for technicians who work in the field of polymers to generate alternatives to minimize the environmental impact. The recycling and reuse of polymeric materials has some technical barriers to enable the commercial use of recycled polymers. One of the barriers that hinder the industrial use of recycled polymers is the difficulty in separating and identifying polymers by collectors and companies in the field. Thus, this work is proposing a methodology for identifying polyethylene contaminants in recycled polypropylene. The proposed method is an infrared method, associated with DSC analysis, mechanical characterization and thermal analysis. In this Work, PP/PE blends with PE contents of 10%, 20%, 30% and 40% Were processed. From These blends, a calibration curve was set up via infrared, where the adjustment coefficient was 0,994. The recycled PP samples PPCOLETED and PCRWISE Were analyzed. The characterization of the PPCOLETED sample DSC identified the presence of PE and analysis via infrared identified 20% of PE. Characterization of the PCRWISE sample via DSC identified the presence of PE and infrared analysis identified 30% of PE. From the thermal and mechanical analyses, it was possible to coclude that the base PP of the base PP of the PP COLETED sample is a copolymer PP and of the PCRWISE sample is a homopolymer PP

**Key – words:** Polypropylene, recycling, polymers, post consumption, sustainability, identification of polyethylene-based contaminates

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação do ciclo de vida de materiais poliméricos.....	21
Figura 2 – Simbologia utilizada para identificação dos materiais poliméricos de acordo com a norma ABNT NBR 13230:2008.....	23
Figura 3 – Representação de tanques com fluido de diferentes densidades para separação dos resíduos poliméricos. ....	24
Figura 4 - Representação de moagem com um moinho de facas.....	26
Figura 5 – Representação de uma linha de extrusão.....	28
Figura 6 - Reação de polimerização do polipropileno. ....	29
Figura 7 – Teor de PE em função da razão para as diferentes misturas testadas....	32
Figura 8 – (a) Visita a Associação dos catadores Serrano em Caxias do Sul (b) Tampas coletadas na Associação dos catadores Serrano em Caxias do Sul. ....	36
Figura 9 – Material coletado sendo preparado (PPCOLETADO). (a) Aglutinador (b) parte interna do aglutinador (c) material sendo triturado (d) material após trituração em bandejas para secagem em estufa.....	37
Figura 10 – Blendas de Polipropileno e Polietileno sendo preparadas. (a) Extrusora (b) material sendo refrigerado em água (c) material sendo picoteado (d) material em bandejas para secagem em estufa.....	38
Figura 11 – Corpos de provas injetados das amostras (a) PPCOLETADO, (b) 90PP10PE, (c) 80PP20PE, (d) 70PP30PE, (e) 60PP40PE, (f) REC.INDUSTRIAL, (g) PCRWISE e (h) PP301VIRGEM. ....	39
Figura 12 – (a) Prensa com aquecimento (b) corpos de prova .....	40
Figura 13 – Curva de degradação realizado pela análise de TGA .....	44
Figura 14 – Curva de DSC para as amostras (a) PPCOLETADO (b) PCRWISE.....	46
Figura 15 – Bandas nas regiões de $1168\text{ cm}^{-1}$ e $716\text{ cm}^{-1}$ das amostras processadas. ....	48
Figura 16 – Curva de calibração com base em medições de misturas conhecidas. .	49
Figura 17 – Gráfico representativo da temperatura de deflexão térmica dos materiais. ....	52
Figura 18 –Resistência ao impacto das amostras.....	53
Figura 19 – Resistência a tração das amostras produzidas em relação aos materiais puros. ....	54

Figura 20 – Módulo elástico das amostras produzidas em relação aos materiais puros. ....55

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Porcentagem (%) estimada de PE em uma blenda conhecida de 50/50.	30
Tabela 2 – Porcentagem inorgânica nas amostras processadas após submetida a temperatura de 900°C. ....	43
Tabela 3 – Temperatura de degradação máxima das amostras analisadas. ....	44
Tabela 4 – Caracterização térmica das análises de DSC das amostras. ....	47
Tabela 5 – Absorbância e o resultado da Razão calculada para as misturas conhecidas. ....	49
Tabela 6 - Absorbância e o resultado da Razão calculada para os materiais com a quantidade de PE desconhecida. ....	50
Tabela 7 – Índice de fluidez das amostras. ....	51

## **LISTA DE QUADROS**

Quadro 1 - Especificação do período do ciclo de vida de alguns produtos.....	20
Quadro 2 – Descrição e identificação das amostras do trabalho.....	34

## SIGLAS, TERMOS E ABREVIações

ABNT	- Associação Brasileira de Normas técnicas;
ASTM	- <i>American Society for Testing and Materials</i> ;
<i>Creep</i>	- Fluência;
DSC	- Calorimetria exploratória diferencial;
<i>Flakes</i>	- Flocos;
FTIR	- Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier;
<i>Grade</i>	- Diferentes tipos de materiais;
<i>HDT</i>	<i>Heat Deflection Temperature</i> ;
IF	- Índice de Fluidez
NBR	- Norma Brasileira;
PCR	- <i>Post-consumer resine</i> ;
PE	- Polietileno;
PP	- Polipropileno;
P+L	- Produção mais limpa;
SPI	- <i>Society of Plastics Industry</i> ;
RMN	Ressonância magnética nuclear;
TCC	- Trabalho de conclusão de curso;
Tg	- Temperatura de transição vítrea;
TGA	- Análise Termogravimétrica;

## LISTAS DE SÍMBOLOS

$\Delta H_f$	Entalpia de fusão da amostra
$\Delta H^\circ$	Entalpia de fusão do mesmo polímero 100% cristalino
$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Gramas por centímetro cúbico
J	Joule
J/g	Joule por grama
MPa	Mega Pascal;
kg	Quilograma;
kgf	Quilograma-força
kN	quilonewton
mm/min	Milímetro por minuto
cm	Centímetro;
$^\circ\text{C}$	Graus Celsius;
$^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$	Graus Celsius por hora
$^\circ\text{C}/\text{min}$	Graus Celsius por minuto;
mL/min	Mililitro por minuto
$X_c$	Grau de cristalinidade
%C	Porcentagem de cristais

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
1.1	JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA .....	19
1.2	OBJETIVO GERAL.....	19
1.3	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	19
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>20</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>33</b>
3.1	MATERIAIS .....	33
3.2	MÉTODOS .....	34
<b>3.2.1</b>	<b>Identificação e formulação dos materiais</b> .....	<b>34</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Equipamentos e parâmetros</b> .....	<b>35</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Procedimento de preparação das amostras</b> .....	<b>35</b>
3.2.3.1	Material Coletado na Recicladora Serrano (PPCOLETADO) .....	35
3.2.3.2	Blendas de PP e PE (90PP10PE, 80PP20PE, 70PP30PE e 60PP40PE) .....	37
3.2.3.3	Preparação das amostras com os materiais PP reciclado industrial, PP reciclado pós consumo, PP H301 virgem, PP CP442 virgem e PEAD virgem (RECINDUSTRIAL, PCRWISE, PP301VIRGEM, PP442VIRGEM e PEVIRGEM) .....	38
<b>3.2.4</b>	<b>Testes e análises</b> .....	<b>39</b>
3.2.4.1	Índice de fluidez (IF) .....	39
3.2.4.2	Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	40
3.2.4.3	Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	40
3.2.4.4	Análise termogravimétrica (TGA) .....	41
3.2.4.5	Resistência à Tração .....	41
3.2.4.6	Temperatura de Deflexão térmica (HDT) .....	41
3.2.4.7	Ensaio de impacto IZOD .....	42
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>43</b>
4.1	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) .....	43
4.2	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) .....	45
4.3	ESPECTROSCÓPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) .....	48
4.4	ÍNDICE DE FLUIDEZ (IF) .....	50
4.5	TEMPERATURA DE DEFLEXÃO TÉRMICA (HDT) .....	52
4.6	ENSAIO DE IMPACTO IZOD .....	53
4.7	RESISTÊNCIA A TRAÇÃO .....	54
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>56</b>

<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>57</b>
-------------------------	-----------

## 1 INTRODUÇÃO

Desde a descoberta do fogo, 800 mil anos antes de Cristo, o homem começou a impactar o meio ambiente. O grande avanço da poluição ambiental veio com a concentração da população em grandes cidades somada a produção em massa de bens de consumo (JÚNIOR *et al.*, 2009).

Segundo dados da ABRELPE (ABRELPE, 2021), o aumento de resíduos sólidos urbanos no Brasil foi significativo com o início do COVID-19 no ano de 2020, chegando a aproximadamente 225.965 toneladas diárias, em uma média cada brasileiro gerou 1,07 kg de resíduo por dia. Este dado está relacionado com a mudança logística social, onde as pessoas começaram a trabalhar em casa gerando uma alta procura da alimentação via *delivery* e utilização de materiais descartáveis nas residências.

A destinação correta dos resíduos sólidos urbanos vem sendo estimulada pela conscientização da população da necessidade da diminuição dos impactos ambientais sobre o planeta. A destinação adequada, principalmente para os materiais poliméricos vem sendo questionada pela opinião pública, e em especial a imagem negativa em relação à poluição dos mares. As principais ações em relação a estes materiais são campanhas de conscientização da população para a realização de coleta e o reaproveitamento destes materiais (RODRIGUES *et al.*, 2017).

A coleta e a reciclagem dos materiais poliméricos contribuem para diminuição do impacto ambiental. A diminuição do impacto ao meio ambiente pela coleta de materiais poliméricos ocorre porque há uma diminuição do volume do resíduo sólido destinado aos aterros, prolongando a vida útil dos mesmos. A reciclagem de materiais poliméricos gera um aumento da quantidade de polímeros para as empresas, evitando a necessidade de extração de mais petróleo, com isso se pode evitar o esgotamento de recursos naturais e diminuir na emissão de CO<sub>2</sub>, em função do processo de produção do material polimérico. Os processos de reciclagem dos materiais poliméricos são classificados em três tipos: mecânico, químico e energético. No Brasil, a reciclagem mecânica é utilizada como principal forma de reaproveitamento dos materiais poliméricos devido ao seu menor custo (FRAGA, 2014).

Os processos de reaproveitamento de resíduos poliméricos utilizam dois tipos de resíduos poliméricos, o industrial e o pós consumo (resíduos sólidos urbanos). O resíduo industrial utiliza sobras do processo de transformação dos materiais poliméricos e este processo é conhecido como reciclagem primária. O resíduo polimérico proveniente dos resíduos sólidos urbanos é denominado de pós consumo e esse processo de reaproveitamento é conhecido como reciclagem secundária. As empresas em função da conscientização ambiental da população estão utilizando o resíduo polimérico de pós consumo como objetivo de relacionar sua marca a sustentabilidade (FORLIN; FARIA, 2002).

Ao reciclar os materiais poliméricos, busca-se propriedades similares ao material virgem. Porém, ao reciclar o material pelo método mecânico gera heterogeneidade devido a sua degradação durante as etapas do processo e contaminações de polietileno devido à dificuldade da correta separação dos materiais, conseqüentemente acarretando nas propriedades mecânicas do produto acabado. Desta forma, é necessário avaliar as possíveis aplicações deste material, o que não viabiliza a sua utilização industrial (SPINACÉ; PAOLI, 2005).

Em estudos da utilização de materiais poliméricos pós consumo, apontaram que o polipropileno (PP) foi o terceiro material polimérico mais reciclado em 2021 no Brasil, ficando atrás somente do Politereftalato de etileno (PET) e do Polietileno (PE). O polipropileno pós consumo pode ser destinado para a fabricação de utilidades domésticas, baldes, bacias, lixeiras dentre outros (ABIPLAST, 2022). Neste trabalho, será realizado um estudo para avaliar a utilização de PP pós consumo em uma aplicação industrial em função da boa disponibilidade deste material no mercado.

O objetivo deste trabalho é identificar uma forma de avaliar a porcentagem aproximada de polietileno incorporado no polipropileno reciclado pós consumo, tais como as propriedades mecânicas, reológicas e térmicas, comparativamente ao polipropileno reciclado industrial, a blendas com teor de polietileno conhecida, polietileno virgem e o polipropileno virgem.

Espera-se que os resultados deste trabalho possam gerar vários benefícios quanto a possível utilização do material reciclado pós consumo para fins de reprocesso.

## 1.1 JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA

As empresas processadoras de polímeros atualmente buscam se engajar na política de sustentabilidade ambiental que permeia a sociedade. A reciclagem e reaproveitamento de materiais poliméricos está sendo priorizada pelas empresas e utilizam desta prática para associar a imagem da empresa com a política de sustentabilidade ambiental. Este trabalho tem como objetivo contribuir para desenvolver ferramentas de qualidade para diminuir problemas operacionais na indústria, identificando possíveis contaminantes a base de polietileno que possam prejudicar a qualidade do produto final utilizando material reciclado.

## 1.2 OBJETIVO GERAL

Avaliar métodos de identificação de contaminantes a base de polietileno incorporados em diferentes amostras de polipropileno reciclado.

## 1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar e desenvolver um método de determinação do teor de contaminantes à base de polietileno em matriz de polipropileno, utilizando o método de infravermelho.;
- Avaliar e desenvolver um método de determinação do teor de contaminantes à base de polietileno em matriz de polipropileno, utilizando o método de DSC.;
- Avaliar e associar a influência do teor de polietileno em matriz de polipropileno nas propriedades mecânicas e térmicas (HDT) do PP reciclado.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

O marco do início da produção de polímeros sintéticos em grande escala ocorreu em 1912, onde Leo Baekeland realizou a mistura de fenol e formaldeído gerando a resina fenólica, não se tinha grande preocupação no descarte e na reciclagem destes materiais (CANEVAROLO JR., 2010). Outro marco histórico com impacto na produção de polímeros ocorreu em maio de 1989 em Paris, onde iniciou-se uma movimentação definida por P+L (produção mais limpa) em reunião da organização *United Nations Environment Programme* (UNEP). A principal abordagem da reunião da UNEP foi de exigir que todas as fases do processo e do ciclo de vida do produto sejam tratadas e controladas a fim de não impactar no meio ambiente a curto e a longo prazo (NETO *et al.*, 2015).

Dentro desta abordagem de produção mais limpa, os resíduos poliméricos são classificados pelo seu ciclo de vida, ou seja, o ciclo de vida de um material representa o tempo em que o produto é produzido até o seu descarte. Para materiais de ciclo curto o tempo estimado do produto é de um ano, ciclo médio de um a cinco anos e ciclo longo acima de cinco anos. No Quadro 1 está relacionando alguns produtos com seu ciclo de vida (ABIPLAST, 2022).

Quadro 1 - Especificação do período do ciclo de vida de alguns produtos.

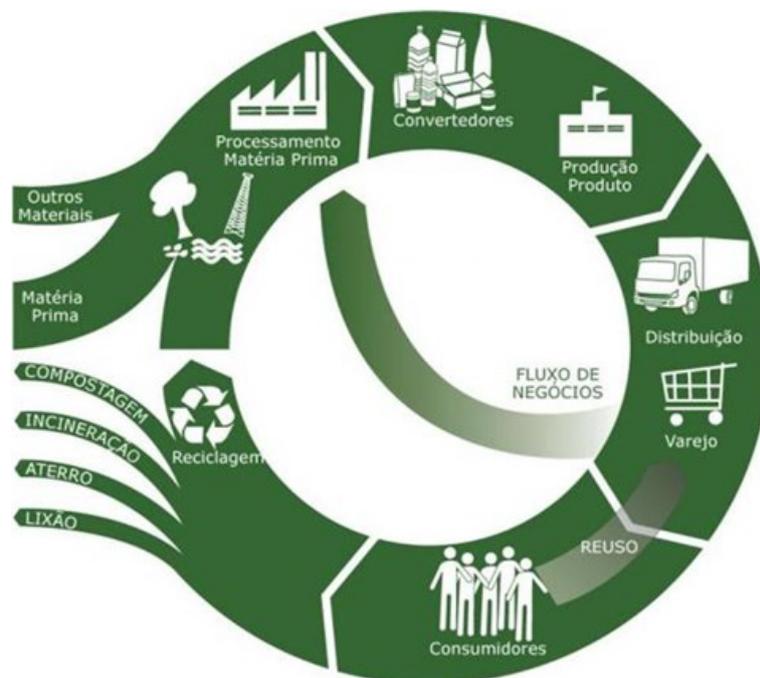
<b>Ciclo de vida</b>	<b>Período</b>	<b>Produtos</b>
<b>Ciclo curto</b>	1 ano	Embalagens (alimentos, bebidas, perfumes, higiene, limpeza descartáveis, farmacêuticos)
<b>Ciclo médio</b>	1 a 5 anos	Artigos de comércio em atacado de varejo, agricultura, papel, celulose, têxtil e vestuário
<b>Ciclo longo</b>	Acima de 5 anos	Construção civil, automóvel, autopeças, máquina e equipamento, móveis, eletrônicos

Fonte: adaptado da ABEPLAST (2022)

Dentro do tema da preocupação com o ciclo de vida e destino final dos produtos poliméricos, a Europa também demonstra uma grande preocupação em relação ao reaproveitamento dos resíduos poliméricos, acreditando que os polímeros são sustentáveis e essenciais na vida das pessoas impactando positivamente no seu dia a dia e no planeta. Com isso, a Europa pretende aumentar o investimento no reaproveitamento de resíduos, de 2,6 bilhões de euros para 7,2 bilhões de euros até 2030 (PLASTIC EUROPE, 2021).

Existem vários estudos que avaliam a diminuição do impacto dos materiais poliméricos ao meio ambiente buscam fortalecer a economia circular dos polímeros através da reciclagem de materiais poliméricos. Segundo Fraga (2014), a reciclagem é definida como um processo de transformação de resíduos sólidos que envolve a alteração de suas propriedades físicas, físico-químicas ou biológicas, com objetivo de transformar o polímero em novos produtos ou energia (FRAGA, 2014). A Figura 1 está demonstrando a representação do ciclo de vida de materiais poliméricos.

Figura 1 - Representação do ciclo de vida de materiais poliméricos.



Fonte: Braskem (2013)

Segundo dados levantados pelo site *Sustainability* (2021), a Alemanha é o país que mais recicla materiais poliméricos no mundo, chegando a marca de 70 %

de reciclagem de seus resíduos poliméricos, seguido pela Inglaterra e Coreia do Sul. O Brasil reciclou 23,1% dos resíduos poliméricos no ano de 2021 ficando na décima colocação (ABIPLAST, 2022). Lembrando que os países usam diferentes parâmetros de medidas para relatar a quantidade de polímeros que reciclam, por isso nem sempre é fácil comparar entre taxa relatada de cada país (VEOLIA, 2018).

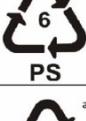
Ao verificar os levantamentos do Brasil e dos demais países do mundo, observa-se que embalagens estão no topo de resíduos poliméricos encontrados nos pontos de coletas (resíduos com ciclo de vida curta), seguido de resíduos poliméricos utilizados na construção civil. Dentro deste circuito, os maiores consumidores de resinas provenientes de resíduos pós consumo são as indústrias que produzem produtos de ciclo de vida longo com 41,5% de utilização, em seguida vem as indústrias que produzem produtos de ciclo curto com 39,6% de utilização, a indústria que produz produtos com ciclo médio utiliza polímeros de resíduos pós consumo com a utilização de 18,9% (ABIPLAST, 2022).

## 2.1. CLASSIFICAÇÃO DAS EMBALAGENS E MÉTODOS DE SEPARAÇÃO

Devido a uma dificuldade dos recicladores em identificar o tipo de polímero utilizada para a fabricação dos resíduos poliméricos no ano de 1988 nos Estados Unidos, a Sociedade das Indústrias de Plástico – *Society of Plastics Industry, Inc* (SPI) solicitou dos fabricantes uma forma de identificar qual o polímero utilizado nos resíduos poliméricos. Com isso, foi criado um sistema de códigos para facilitar a separação dos resíduos poliméricos que se encontravam juntos aos resíduos sólidos urbanos na época (COLTRO; GASPARINO; QUEIROZ, 2008).

A iniciativa da SPI de identificar os resíduos poliméricos na América, serviu como base para a produção da norma ABNT NBR 13230:1994 – “Simbologia indicativa de reciclabilidade e identificação de materiais plástico”, onde hoje se encontra na revisão realizada em 2008. (COLTRO; GASPARINO; QUEIROZ, 2008) Os símbolos são constituídos de um triângulo de três setas com um número no meio, sendo que cada número representa um polímero. Em alguns casos é adicionado o nome do polímero abaixo do triângulo de setas. (ABNT). Os símbolos de materiais poliméricos estão demonstrados na Figura 2.

Figura 2 – Simbologia utilizada para identificação dos materiais poliméricos de acordo com a norma ABNT NBR 13230:2008.

Símbolo	Resina termoplástica	Abreviatura em português	Abreviatura em inglês
 PET	Poli(tereftalato de etileno)	PET	PET
 PEAD	Poli(etileno de alta densidade)	PEAD	HDPE
 PVC	Poli(cloreto de vinila)	PVC	V
 PEBD	Poli(etileno de baixa densidade)	PEBD	LDPE
	Poli(etileno de baixa densidade linear)	PEBDL	LLDPE
 PP	Polipropileno	PP	PP
 PS	Poliestireno	PS	PS
 OUTROS	Outras resinas	Outros	Other

Fonte: ABNT (2008)

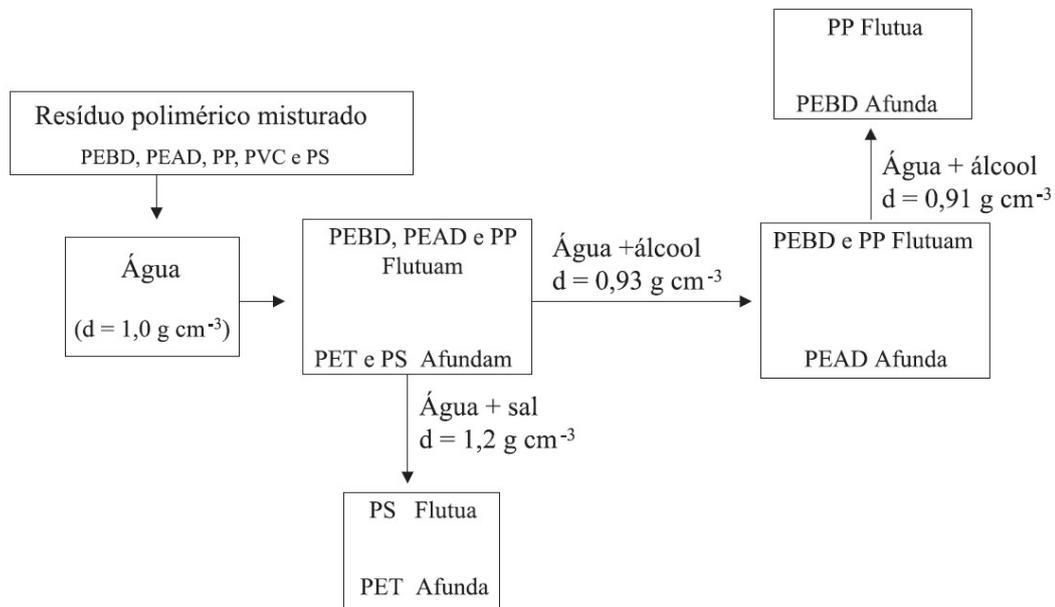
A simbologia foi criada para ajudar na identificação dos resíduos poliméricos, no entanto, muitos produtos e componentes que não apresentam a identificação através da simbologia, dificultando a identificação destes materiais pelos separadores. Além da simbologia, também existe outras maneiras de identificar os materiais dos resíduos poliméricos. O teste mais sofisticado para identificação dos resíduos poliméricos é a espectroscopia Raman associada com a análise multivariada ou espectroscopia na região do infravermelho, porém, são equipamentos e técnicas que necessitam alto investimento. Por outro lado, existem testes simples como o teste de chama, separação por tipo de produto e por diferença de densidade (SPINACÉ; PAOLI, 2005).

Os testes de identificação de resíduos poliméricos mais simples citados acima são mais usuais pelas separadoras devido a não haver grandes investimentos. A separação por tipo de produto hoje em dia não é mais tão assertiva, devido a grande evolução da indústria em busca de novos materiais para determinado produto, sendo assim, os materiais poliméricos são trocados ao longo do tempo pelas empresas (SPINACÉ; PAOLI, 2005).

Um dos métodos mais usuais é a separação por diferença de densidade. O método é constituído em adicionar os resíduos poliméricos em tanques com fluidos

de diferentes densidades de água e/ou soluções alcoólicas ou salinas (SPINACÉ; PAOLI, 2005). O fluxograma de blocos com as etapas de separação está demonstrado na Figura 3.

Figura 3 – Representação de tanques com fluido de diferentes densidades para separação dos resíduos poliméricos.



Fonte: SPINACÉ;PAOLI (2005)

## 2.2. CLASSIFICAÇÃO E TIPOS DE RECICLAGEM

Os resíduos poliméricos podem ser reciclados por três formas: mecânica, química e energética. Dentro destes três tipos de reciclagem há uma divisão em quatro categorias que são constituídas por reciclagem primária, secundária, terciária e quaternária (RODRIGUES *et al.*, 2017).

### 2.2.1. Reciclagem química (terciária)

Método de reciclagem classificada como terciária, utiliza como material de processo, resíduos poliméricos pós consumo. A reciclagem química é utilizada principalmente em países da Europa e Ásia e tem como objetivo a despolimerização controlada dos Polímeros por meio de processos químicos e biológicos (FRAGA, 2014).

A reciclagem química é constituída por quatro métodos: despolimerização, gasificação, hidrólise e pirólise (BERWANGER., 2021).

### 2.2.2. Reciclagem energética (quaternária)

A reciclagem energética é um processo muito utilizado em países da Ásia. Este processo consiste em fazer uso de seu calor energético através da combustão completa do polímero pela incineração dos resíduos poliméricos (SPINACÉ; PAOLI, 2005).

O processo de incineração dos resíduos poliméricos não é a forma de reciclagem mais recomendada, portanto, há pontos positivos e negativos na reciclagem energética. Um ponto positivo para a reciclagem energética dos resíduos poliméricos é que não é necessário a separação dos resíduos pelo tipo de material. Outro ponto positivo é o calor energético que os polímeros apresentam, ficando semelhante ao óleo diesel. Por outro lado, as dificuldades relacionadas ao custo e a tecnologia do processo, também deverá haver um sistema de antipoluição das instalações da empresa (FRAGA, 2014).

### 2.2.3. Reciclagem mecânica (primária e secundária)

A reciclagem mecânica é dividida em duas categorias: primária e secundária (SPINACÉ; PAOLI, 2005).

A reciclagem primária inicia ainda mesmo dentro da indústria transformadora. Conhecido como resíduo industrial oriundo de sobras do processamento ou de retrabalho como canais de injeção, rebarbas, peças com defeitos, purga de máquinas, entre outros, são moídos e incorporados novamente no processo misturado em pequenas porcentagens no material virgem. Estes resíduos não são considerados um problema ao meio ambiente, pois a reutilização destes resíduos está bem incorporada na ideia das indústrias para redução de custos (FRAGA, 2014).

A reciclagem secundária é caracterizada por utilizar resíduos poliméricos pós consumo, ou seja, materiais que chegam ao consumidor e são descartados por terem chegado ao fim de sua vida útil. Normalmente estes resíduos poliméricos são provenientes de embalagens. Estes tipos de materiais reciclados apresentam propriedades inferiores quando comparados com o material virgem e os materiais de reciclado industrial. A redução das propriedades está relacionada com as contaminações e as misturas dos materiais que acontecem no material pós consumo

devido a não haver um controle tão eficaz, no entanto, existem aditivos que podem ser incorporados junto ao polímero para melhorar suas propriedades (FRAGA, 2014).

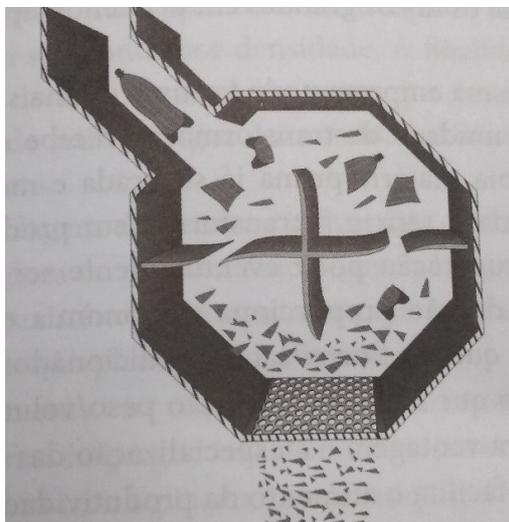
Este tipo de reciclagem apresenta vantagens ao meio ambiente, reutilizando materiais que já foram processados e descartados, evitando que estes resíduos acabem em aterros (SPINACÉ; PAOLI, 2005).

A reciclagem mecânica consiste nas etapas de separação, moagem, lavagem, enxague, secagem, aglutinação em algumas situações e transformação (ZANIN, 2015).

Após a separação adequada dos materiais, os mesmos são submetidos ao processo de moagem. O processo de moagem dos resíduos poliméricos tem como objetivo diminuir o tamanho do material para aproximadamente 1cm, que por sua vez são chamados de flocos (*flakes*) (ZANIN, 2015).

A moagem é realizada pelo auxílio de moinhos, que podem ser de bolas, martelos ou de facas. Na maioria das vezes o moinho utilizado para moagem dos resíduos é o de facas. O moinho de facas é constituído por um compartimento com lâminas afiadas normalmente com o gume virado para cima e outras em movimento com o gume virado para baixo. Na parte inferior do equipamento há uma grade que funciona como peneira, ou seja, quando o material está com as dimensões de acordo, irá passar pela tela e ser coletada para a próxima etapa (ZANIN, 2015). Na Figura 4 está demonstrando uma representação de moagem com um moinho de facas.

Figura 4 - Representação de moagem com um moinho de facas.



Fonte: ZANIN (2015)

A lavagem dos flocos acontece normalmente em grandes tanques de metal ou de alvenaria, e tem como objetivo remover contaminantes do polímero como areia, terra, papéis, outros materiais e demais materiais orgânicos. Para a lavagem dos flocos é utilizado água, no entanto, dependendo o grau de sujidade dos resíduos poliméricos também pode ser utilizado soluções detergente e/ ou solução aquosa de hidróxido de sódio (soda cáustica). Outros parâmetros adicionados para uma limpeza mais pesada são a adição de aquecimento e agitação do banho (ZANIN, 2015).

O enxague é utilizado indispensavelmente quando os flocos forem submetidos a lavagem com presença de produtos químicos (sabões, detergentes e soda cáustica), removendo resquícios que podem gerar problemas durante a secagem (ZANIN, 2015).

Se os produtos químicos não forem removidos dos “*flakes*”, poderá haver reação química predominantemente superficial durante o aquecimento gerado na secagem, degradando o material e afetando diretamente nas propriedades do produto final. A não remoção dos produtos químicos dos “*flakes*” também pode funcionar como lubrificantes, prejudicando a etapa após a secagem. E por fim pode contaminar o produto em contato com o polímero reciclado. Sendo assim, o enxague com posterior secagem é fundamental para obter propriedades desejadas do material reciclado (ZANIN, 2015).

Após todos estes processos, é realizado a aditivação e transformação. A aditivação é a incorporação de aditivos para melhorar algumas propriedades do produto final. Já a transformação, é realizada pelo processo de extrusão gerando um produto pronto ou transformando em filamentos com posterior corte para grânulos (FRAGA, 2014).

Os grânulos são produzidos pelo processo de extrusão da seguinte forma:

- Os “*flakes*” são adicionados no funil de alimentação caindo por gravidade num cilindro de aquecimento;
- No cilindro de aquecimento há um eixo estilo parafuso conhecido como rosca. O equipamento pode ter uma ou duas roscas, isso depende do grau de homogeneidade que deseja no produto final (grânulos). Processos de extrusão com duplarroscas apresentam maior homogeneidade quando misturado diferentes tipos de materiais.
- As roscas apresentam vários elementos ao longo de sua extensão,

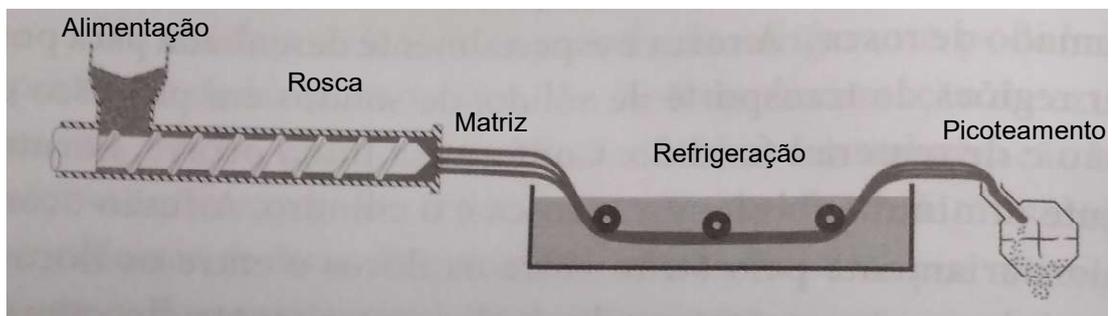
classificando como estágio onde o há o transporte do material. Primeiramente o transporte do sólido, em seguida do sólido em processo de fusão e pôr fim do material fundido. A fusão do material acontece devido ao cisalhamento gerado entre as paredes do equipamento e da superfície da rosca. As paredes do equipamento são aquecidas para manter o material fundido.

- Na extremidade da extrusora (saída), há uma matriz. O material fundido é empurrado para a matriz pela rosca.

- O material é resfriado e picotado para obtenção de grânulos (ZANIN, 2015).

Na Figura 5 está demonstrando a representação de uma linha de extrusão.

Figura 5 – Representação de uma linha de extrusão.



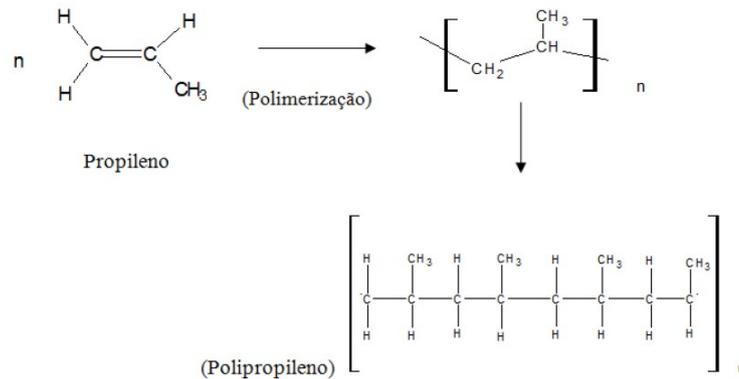
Fonte: ZANIN (2015)

Após a obtenção dos grânulos, o material pode ser destinado aos mais variados processo de obtenção de um produto final, como no processo de injeção, rotomolagem, sopro, calandragem, termoformagem, entre outros (RAUWENDAAL, 2014).

### 2.3. POLIPROPILENO RECICLADO

O polipropileno foi descoberto em 1954 por G. Natta na Itália e é classificado como termoplástico e apresenta sua estrutura semicristalina. O polipropileno é da classe das poliolefinas originado pelo monômero propeno ou propileno ( $C_3H_6$ ) (NUNES, 2015). Na Figura 6 está demonstrando a reação de polimerização do polipropileno.

Figura 6 - Reação de polimerização do polipropileno.



Fonte: RODRIGUES (2017)

O polipropileno apresenta propriedades mecânicas, químicas e elétricas, somado a produção em grande escala devido ao seu baixo custo, o mesmo pode ser utilizado para fabricação de vários produtos como: baldes, cadeiras, tampas, potes, cabos para utensílios, seringas, carenagem de eletrodomésticos, filmes para embalagem, cordas, redes para pesca, entre outros (NUNES, 2015).

Com a grande demanda na utilização do polipropileno, conseqüentemente há uma grande quantidade de descarte de materiais produzido pelo polímero. Por se tratar de um termoplástico há a possibilidade de reciclar. Durante o uso do produto final ou em sua reciclagem, o polipropileno poderá apresentar alterações em suas propriedades decorrente de algumas variações estruturais, ocasionadas pela cisão da cadeia principal, reação de reticulação, alteração na estrutura química, eliminação dos aditivos presentes, oxidação e degradação térmica durante o ciclo de aquecimento (COLONETTI et al., 2017).

Na reciclagem mecânica do polipropileno poderá ocorrer a degradação do material, conseqüentemente perdendo suas propriedades originais. O indicativo de variação do índice de fluidez do material polimérico demonstra uma forma de degradação por reticulação em relação a cisão da cadeia molecular do polímero (REMÉDIO, 1999).

Devido a uma dificuldade na identificação dos resíduos poliméricos no processo de triagem e a utilização de diversos materiais para a fabricação das embalagens, espera-se que uma pequena fração de polietileno esteja presente no polipropileno. Para determinadas aplicações, é de suma importância haver um controle da mistura destes materiais, pois dependendo da quantidade de polietileno incorporada no polipropileno, também poderá alterar suas propriedades mecânicas

(LARSEN; OLAFSEN; ALCOCK, 2021).

Existem estudos de vários autores referente a caracterização destes materiais de forma qualitativa utilizando métodos de FTIR, DSC, RMN e fração em gel. No entanto, a maioria dos estudos indicam que os métodos de FTIR e DSC são mais convenientes para esta avaliação, além de serem instrumentos comuns encontrados em laboratórios e ser análises consideravelmente rápidas (LARSEN; OLAFSEN; ALCOCK, 2021).

Segundo Dai (2021), o método de identificação de polietileno no polipropileno através da análise de FTIR é mais precisa e eficaz. Dai (2021) também verificou que a análise de DSC não é eficaz para identificar misturas com porcentagens de polietileno abaixo de 8%, somente misturas com mais de 10% de polietileno no polipropileno. A diferença entre a análise de FTIR em relação a de DSC chegou a variar de 2,2% a 18% (DAI *et al.*, 2021).

Larsen, Olafsen e Alcock (2021) em seu estudo, também identificou que a análise de FTIR é o método mais assertivo para identificar as proporções da blenda através da coleta do resultado da absorvância de bandas específicas. Na Tabela 1 apresenta-se a proporção de PE em uma blenda conhecida de 50/50 para os quatro métodos testados, onde a análise de FTIR se mostrou mais assertiva (LARSEN; OLAFSEN; ALCOCK, 2021).

Tabela 1 – Porcentagem (%) estimada de PE em uma blenda conhecida de 50/50.

Material	DSC	FTIR	NMR	Fração em gel
Blenda conhecida PP/PE – 50/50	55	52	46	44
Reciclado pós consumo	5	3	3	5

Fonte: Adaptado de LARSEN (2021)

Para o método de identificar a proporção estimada de um material em uma blenda é necessário realizar uma curva de calibração com várias misturas de PP\PE conhecidas, levando em conta que em resíduos poliméricos pós consumo poderá haver diversos grades de PP (Homopolímero, Copolímero, Randômico) e de PE (alta, média e baixa densidade). Sendo assim, o autor testou misturas de diferentes

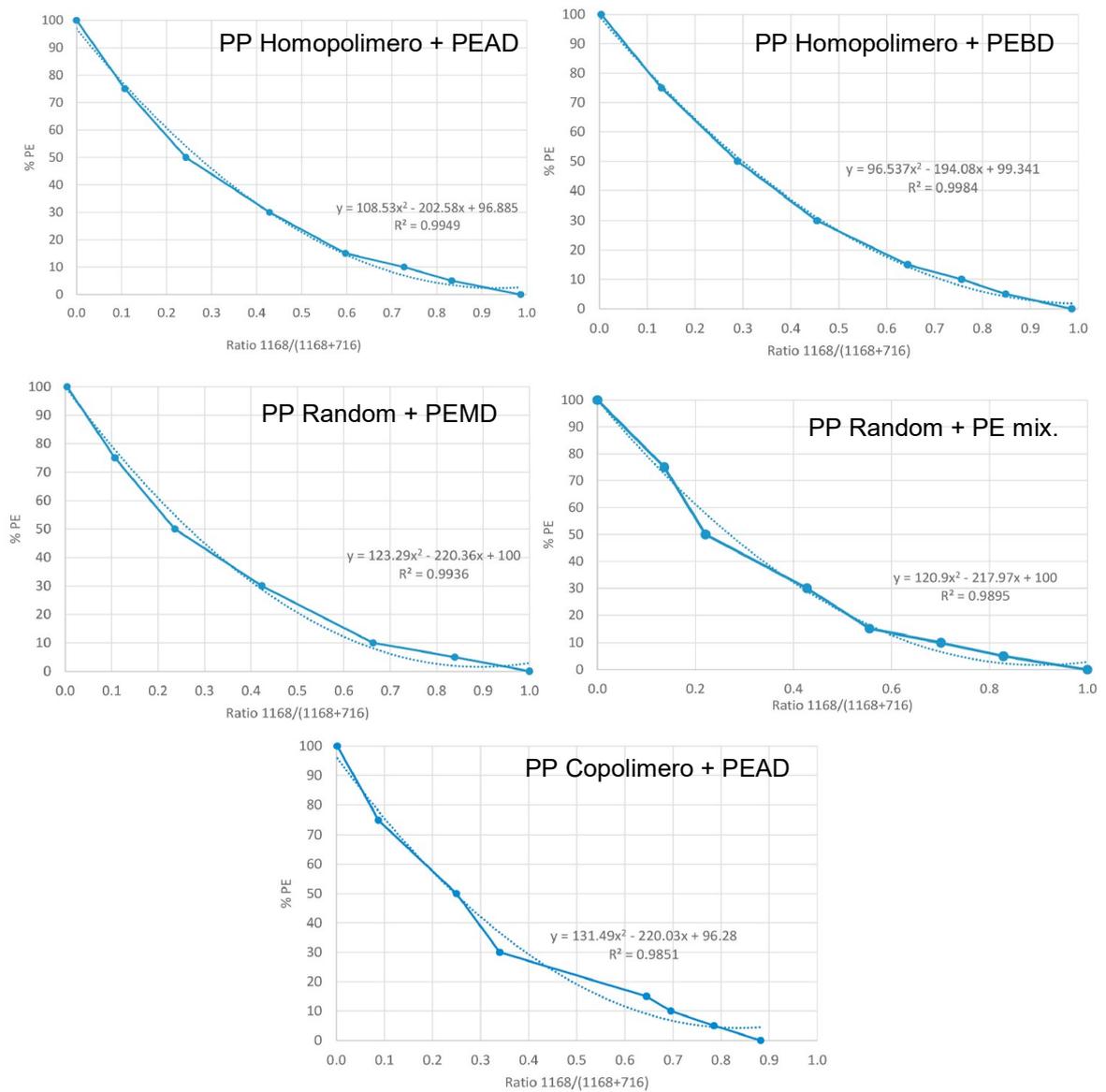
tipos de materiais em seu estudo.

Segundo Larsen (2021), a absorvância das bandas em  $1168\text{ cm}^{-1}$  e  $716\text{ cm}^{-1}$  são mais confiáveis para realizar a curva de calibração de uma blenda conhecida, seguindo a seguinte razão:

$$\text{Razão} = 1168\text{ cm}^{-1} / (1168\text{ cm}^{-1} + 716\text{ cm}^{-1}) \quad (1)$$

O ajuste da curva em função da razão para todas as diferentes séries de misturas apresenta coerência. Obteve-se também, um coeficiente de correlação próximo a um, mostrando uma concordância nos resultados. Na Figura 7 está demonstrando o ajuste da curva em relação a razão com o coeficiente de correlação próximo a um para as cinco misturas testadas por Larsen (2021).

Figura 7 – Teor de PE em função da razão para as diferentes misturas testadas.



Fonte: LARSEN (2021)

Desta forma, neste trabalho será desenvolvido um método de identificação do teor de contaminação de polietileno para avaliar a matéria prima utilizada no processo produtivo.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

Para o presente trabalho foram utilizados os seguintes materiais:

- Polipropileno Homopolímero H301 com densidade de  $0,905 \text{ g/cm}^3$  do fabricante Braskem S/A;
- Polipropileno Copolímero CP 442 XP com densidade de  $0,895 \text{ g/cm}^3$  do fabricante Braskem S/A;
- Polietileno de alta densidade Dow Dowlex™ IP – 10262 com densidade de  $0,960 \text{ g/cm}^3$  do fabricante Songhan;
- Polipropileno reciclado industrialmente pela empresa Tramontina. Este material é uma mistura não controlada de polipropileno homopolímero H301, polipropileno homopolímero H503 e polipropileno copolímero CP 442 XP, todos do fabricante Braskem;
- Polipropileno reciclado pós consumo fabricado pela empresa Wise (PCR);
- Material reciclado a partir de coleta realizada na Associação de Recicladores Serrano da cidade de Caxias do Sul (tampas de embalagem do ramo alimentício).

## 3.2 MÉTODOS

### 3.2.1 Identificação e formulação dos materiais

No Quadro 2 está a identificação e a descrição das amostras utilizadas no presente trabalho.

Quadro 2 – Descrição e identificação das amostras do trabalho.

<b>Amostra</b>	<b>Material</b>
<b>PPCOLETADO</b>	Material reciclado a partir da coleta realizada na Associação de Recicladores Serrano
<b>90PP10PE</b>	90 % Polipropileno Homopolímero H301 + 10% de Polietileno
<b>80PP20PE</b>	80% Polipropileno Homopolímero H301 + 20% de Polietileno
<b>70PP30PE</b>	70% Polipropileno Homopolímero H301 + 30% de Polietileno
<b>60PP40PE</b>	60% Polipropileno Homopolímero H301 + 40% de Polietileno
<b>REC.INDUSTRIAL</b>	Polipropileno reciclado industrial - Braskem
<b>PCRWISE</b>	Polipropileno reciclado Pós consumo - Wise
<b>PP301VIRGEM</b>	Polipropileno homopolímero H301 Virgem – Braskem
<b>PP442VIRGEM</b>	Polipropileno copolímero CP442XP Virgem - Braskem
<b>PEVIRGERM</b>	Polietileno de alta densidade Virgem - Songhan

Fonte: Autor (2022)

### 3.2.2 Equipamentos e parâmetros

- Aglutinador do fabricante SEIBT, modelo AS30/500 com velocidade do giro de 1765 rpm.
- Extrusora duplarroscas co-rotacional do fabricante MH Equipamentos, modelo COR-32-LAB com doze zonas de aquecimento, as temperaturas utilizadas foram de 125°C, 162°C, 169°C, 193°C, 185°C, 191°C, 188°C, 180°C, 190°C, 180°C, 167°C e 180°C, rotação de 200 rpm.
- Injetora do fabricante Himaco Hidráulicos e Máquinas Ltda, modelo LHS 150-80, com um perfil de temperatura de 180°C, 170°C e 160°C. A velocidade de rotação da rosca foi de 100rpm e temperatura de molde aproximadamente 10°C.
- Estufa com circulação de ar a temperatura de 80°C.

### 3.2.3 Procedimento de preparação das amostras

Neste item será explicado o procedimento para obter as amostras utilizadas neste trabalho.

#### 3.2.3.1 Material Coletado na Recicladora Serrano (PPCOLETADO)

O material reciclado foi coletado na Associação de recicladores Serrano em Caxias do Sul em uma visita realizada pelo aluno e o orientador, onde foram selecionadas tampas de embalagem principalmente do ramo alimentício produzidas em polipropileno. Na Figura 8 está demonstrado os resíduos coletados e o registro da visita a recicladora Serrano.

Figura 8 – (a) Visita a Associação dos catadores Serrano em Caxias do Sul (b) Tampas coletadas na Associação dos catadores Serrano em Caxias do Sul.



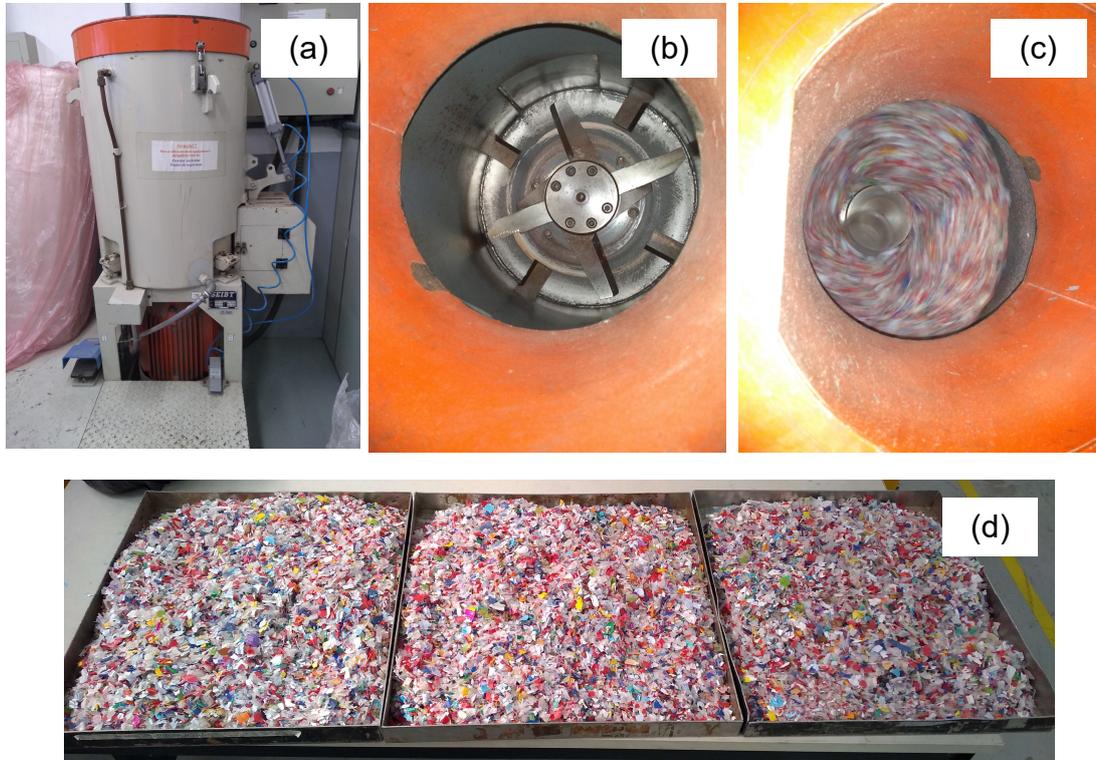
Fonte: Autor (2022)

Para a preparação das amostras com o material coletado foram realizadas as seguintes etapas:

- Lavagem das embalagens com água e detergente neutro;
- Enxague com água;
- Moagem através do aglutinador;
- Secagem em estufa a 80°C por aproximadamente 24 horas;
- Injeção de corpos de provas em injetora Himaco-150/80.

Na Figura 9 está demonstrando a etapa de moagem e a preparação para a secagem do material coletado na recicladora Serrano.

Figura 9 – Material coletado sendo preparado (PPCOLETADO). (a) Aglutinador (b) parte interna do aglutinador (c) material sendo triturado (d) material após trituração em bandejas para secagem em estufa.



Fonte: Autor (2022)

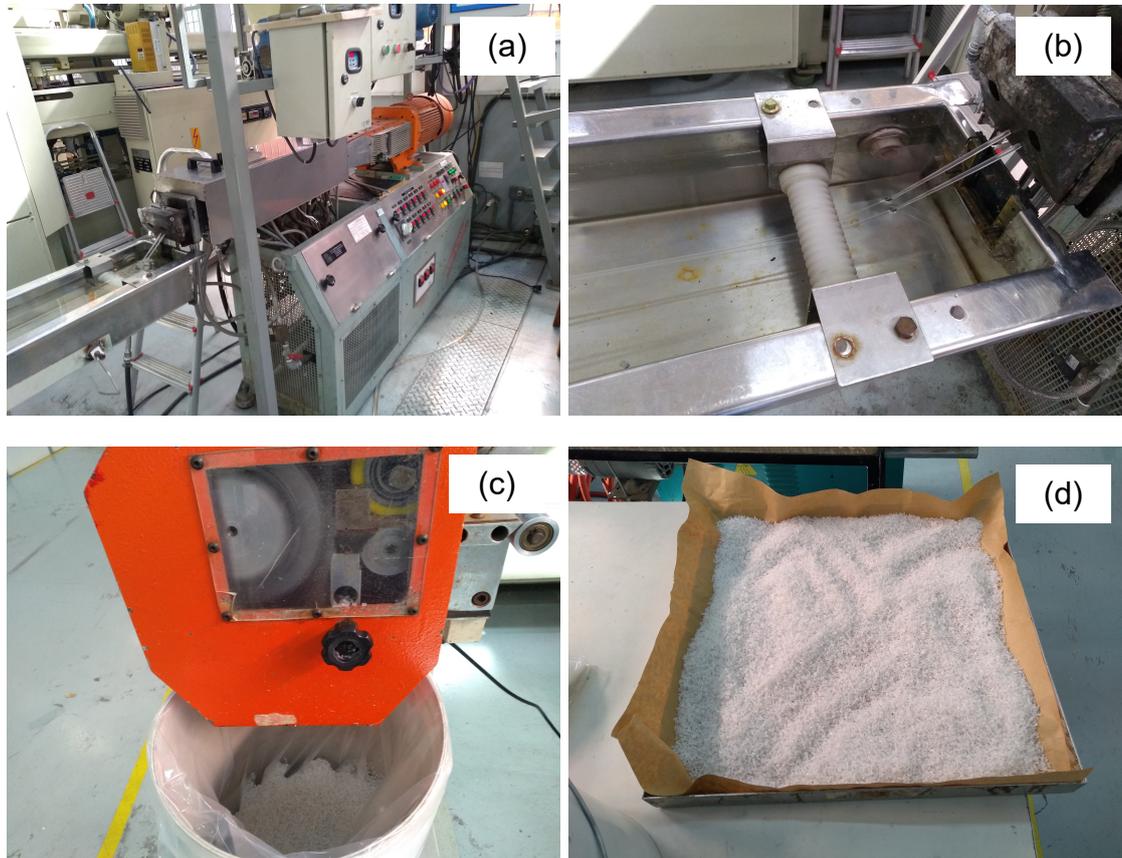
### 3.2.3.2 Blendas de PP e PE (90PP10PE, 80PP20PE, 70PP30PE e 60PP40PE)

Foram produzidas blendas de polipropileno virgem com os percentuais de 10%, 20%, 30% e 40% de polietileno de alta densidade virgem. Para a preparação das amostras os materiais foram submetidos as seguintes etapas:

- Mistura do Polietileno no Polipropileno de forma manual;
- Extrusão em extrusora dupla rosca;
- Secagem em estufa a 80 °C por aproximadamente 24 horas;
- Injeção de corpos de provas em injetora Himaco-150/80.

Na Figura 10 está demonstrando algumas etapas da preparação das blendas de PP com PE.

Figura 10 – Blendas de Polipropileno e Polietileno sendo preparadas. (a) Extrusora (b) material sendo refrigerado em água (c) material sendo picoteado (d) material em bandejas para secagem em estufa.



Fonte: Autor (2022)

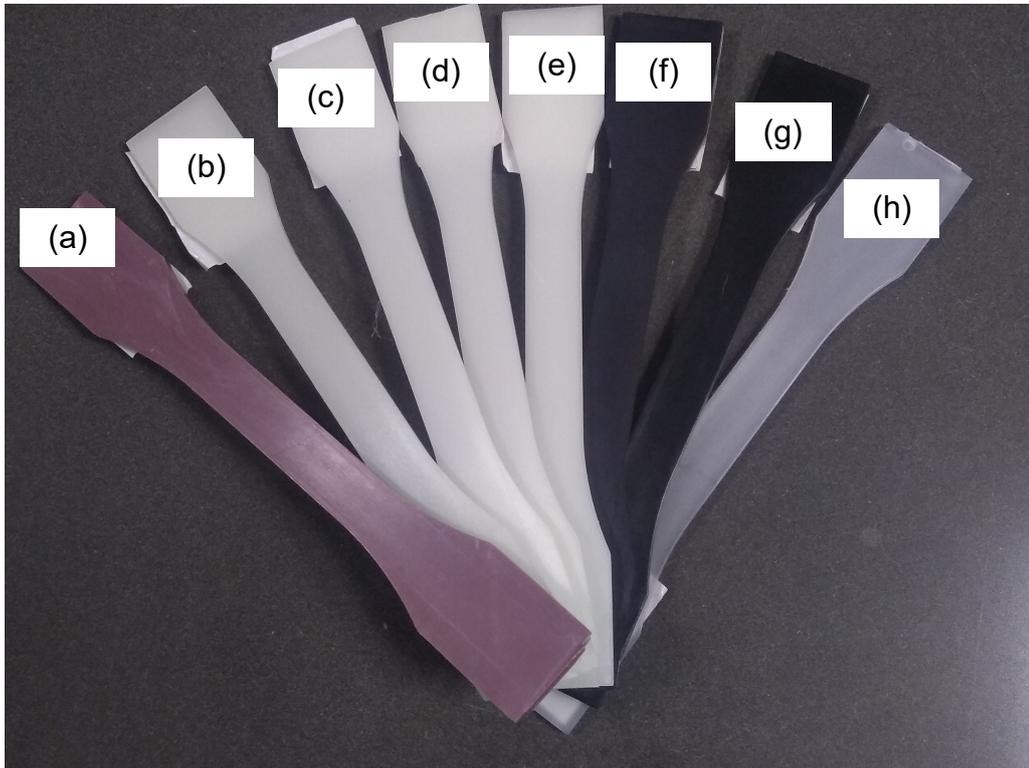
### 3.2.3.3 Preparação das amostras com os materiais PP reciclado industrial, PP reciclado pós consumo, PP H301 virgem, PP CP442 virgem e PEAD virgem (RECINDUSTRIAL, PCRWISE, PP301VIRGEM, PP442VIRGEM e PEVIRGEM)

Os materiais deste item foram recebidos em formato granulado, sendo assim, as únicas etapas foram de:

- Secagem em estufa a 80°C por 24 horas;
- Injeção de corpos de provas em injetora Himaco-150/80.

A Figura 11 está demonstrando os corpos de prova injetado para os ensaios.

Figura 11 – Corpos de provas injetados das amostras (a) PPCOLETADO, (b) 90PP10PE, (c) 80PP20PE, (d) 70PP30PE, (e) 60PP40PE, (f) REC.INDUSTRIAL, (g) PCRWISE e (h) PP301VIRGEM.



Fonte: Autor (2022)

### 3.2.4 Testes e análises

#### 3.2.4.1 Índice de fluidez (IF)

A determinação do índice de fluidez dos materiais foram realizada de acordo com a norma ASTM D 1238 método A, na condição de 230°C e uma carga de 2,160 kg, com tempo de corte de 10 segundos. Para o ensaio foi utilizado equipamento Kayeness modelo D400 1HV, do fabricante Adinisco Company.

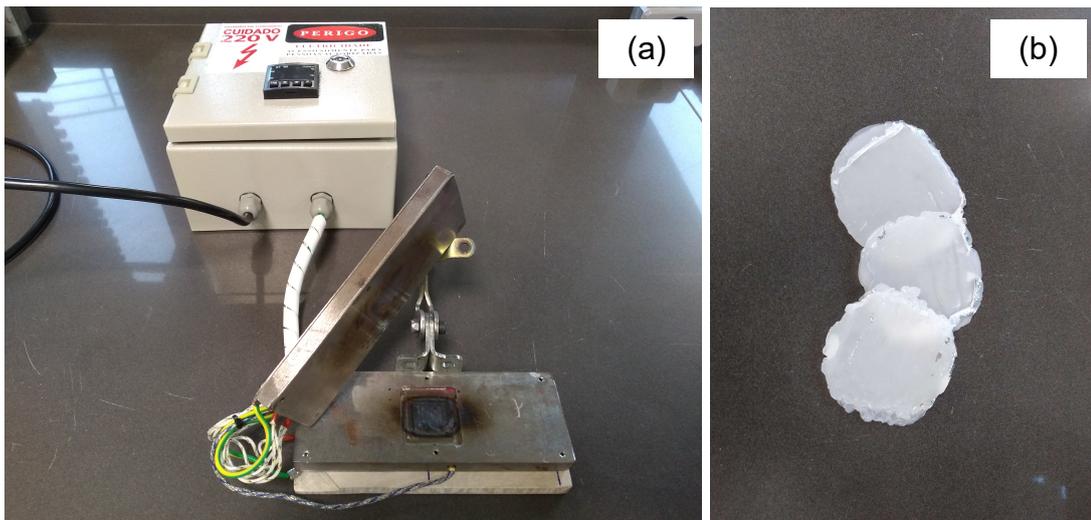
### 3.2.4.2 Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização dos materiais realizadas pelo FTIR seguirá o padrão do equipamento definido pelo método ATR. O equipamento utilizado é da marca Perkin Elmer modelo Frontier.

A análise de FTIR foi utilizada para identificar a porcentagem aproximada do polietileno no material reciclado. Foi avaliado as bandas de  $1170\text{ cm}^{-1}$  e  $710\text{ cm}^{-1}$ .

Antes de submeter as amostras a análise de FTIR, transformou-se o material em chapas finas com o auxílio de uma prensa aquecida. Envolveu-se os pellets do material em uma folha de alumínio e realizou-se a prensa do material entre duas chapas com aquecimento de aproximadamente  $180^{\circ}\text{C}$ . Na Figura 12 está demonstrado a chapa e as amostras produzidas.

Figura 12 – (a) Prensa com aquecimento (b) corpos de prova



Fonte: Autor (2022)

### 3.2.4.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas no equipamento do fabricante Perkin Elmer modelo 6000, com taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  sob atmosfera de nitrogênio com vazão de  $50\text{ mL}/\text{min}$ . As análises foram realizadas conforme norma ASTM D3418.

Com as informações do DSC foi calculado o grau de cristalinidade ( $X_c$ ). Para

calcular a porcentagem de cristalitos no polímero usou-se a equação 2, sendo a razão da entalpia de fusão da amostra ( $\Delta H$ ) pela entalpia de fusão do polipropileno 100% cristalino ( $\Delta H^\circ$ ). Foram utilizados os seguintes valores para a entalpia de fusão do material 100% cristalino ( $\Delta H^\circ$ ) (MANRICH, 2005):

PP ( $\Delta H^\circ$ ) = 209 J/g – Cristalinidade teórica – 40 a 70 %

PE ( $\Delta H^\circ$ ) = 293 J/g – Cristalinidade teórica – 75 a 95 %

$$X_c = (\Delta H / \Delta H^\circ \cdot W_{pp}) \cdot 100 \quad (2)$$

#### 3.2.4.4 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises de TGA foram realizadas em um equipamento do fabricante Perkin Elmer, modelo 4000, com taxa de aquecimento de 10°C/min com faixa de temperatura de 25°C a 900°C sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50mL/min.

#### 3.2.4.5 Resistência à Tração

Para a realização do ensaio foram utilizados corpos de prova de acordo com a norma ASTM D638, utilizando uma máquina universal de ensaio EMIC DL2000. O teste foi realizado com velocidade de carregamento de 5 mm/min com célula de carga de 2kN e presença de extensômetro. Para cada amostra foram testados 10 corpos de prova.

#### 3.2.4.6 Temperatura de Deflexão térmica (HDT)

Para os ensaios de HDT foram utilizados três corpos de prova para cada amostra em equipamento CEAST, modelo HDT/6 VICAT. Os ensaios foram de acordo com a norma ASTM D648 pelo método A. Foi utilizado taxa de aquecimento de 120°C.h<sup>-1</sup> com uma carga aplicada de 0,45 MPa. A HDT é medida quando o corpo-de-prova sofre uma deflexão igual a 0,25mm.

#### 3.2.4.7 Ensaio de impacto IZOD

O teste de resistência ao impacto foi realizado de acordo com a norma ASTM D256 em equipamento da CEAST modelo Resil 25, com pêndulo de 1 J. Dez corpos de prova sem entalhe foram submetidos ao teste de impacto.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados da análise termogravimétrica para avaliar presença de cargas e possíveis contaminantes (teor de cinzas) nas amostras processadas.

De acordo com os resultados descritos na Tabela 2, observou-se um baixo percentual de teor de cinzas no material em todas as amostras analisadas. O baixo percentual de cinzas encontrado está relacionado ao resíduo de degradação térmica do polímero.

Tabela 2 – Porcentagem inorgânica nas amostras processadas após submetida a temperatura de 900°C.

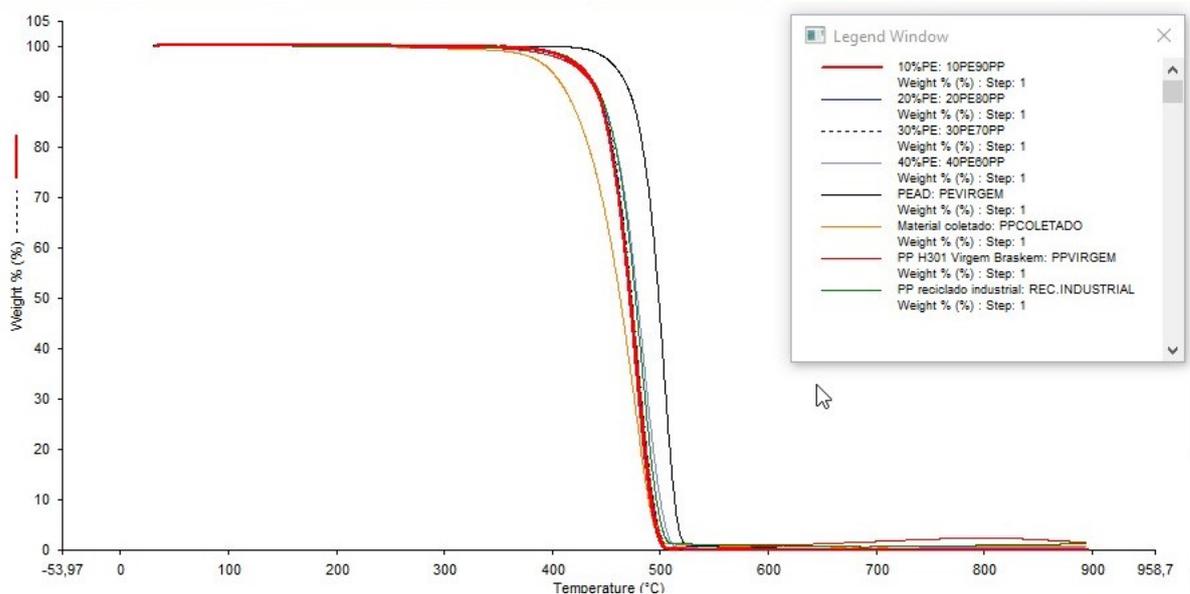
<b>Amostra</b>	<b>Teor de Cinzas (%)</b>	<b>Amostra</b>	<b>Teor de Cinzas (%)</b>
PPCOLETADO	0,9	REC.INDUSTRIAL	2
90PP10PE	0,2	PCRWISE	0,3
80PP20PE	0,3	PP301VIRGEM	0,5
70PP30PE	0,2	PEVIRGEM	0,1
60PP40PE	0,7		

Fonte: Autor (2022)

Analisando a Figura 13 e a Tabela 3, é possível observar que a curva de degradação térmica do PP pós consumo coletado na Recicladora Serrado possui uma estabilidade térmica menor em relação as demais amostras, provavelmente pelo fato deste material já ter sofrido degradação por UV, oxidação por oxigênio do fundido durante o processo de sopro, quebra de cadeia pela moagem durante o processo de reciclagem, gerando uma diminuição no peso molecular do polímero.

Esta afirmação é corroborada por FRAGOSO, 2019, que afirma que o início da degradação com menor temperatura do material processado com os resíduos pós consumo pode estar relacionado com o menor peso molecular decorrente da degradação durante os processamentos ou da vida útil do produto (FRAGOSO, 2019). Por outro lado o polietileno de alta densidade (PEVIRGEM), analisando na Figura 13 e Tabela 3 apresenta uma maior estabilidade térmica, com temperatura de degradação superior as demais amostras, provavelmente devido ao seu maior peso molecular em relação aos demais polímeros.

Figura 13 – Curva de degradação realizado pela análise de TGA .



Fonte: Autor (2022)

Tabela 3 – Temperatura de degradação máxima das amostras analisadas.

<b>Amostra</b>	<b>Temperatura de degradação máxima (°C)</b>	<b>Amostra</b>	<b>Temperatura de degradação máxima (°C)</b>
PPCOLETADO	475	REC.INDUSTRIAL	482
90PP10PE	477	PCRWISE	481
80PP20PE	478	PP301VIRGEM	479
70PP30PE	478	PEVIRGEM	503
60PP40PE	486		

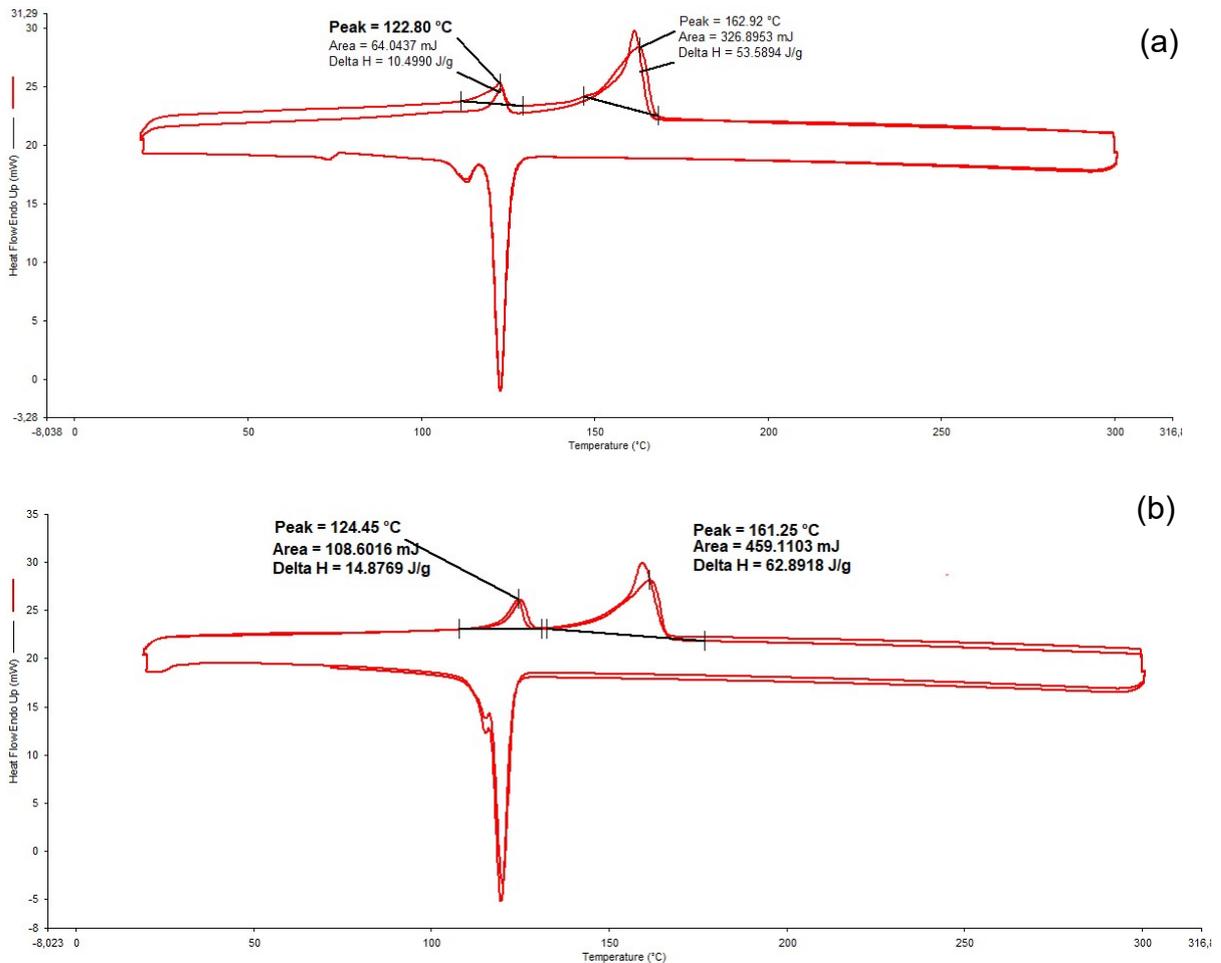
Fonte: Autor (2022)

#### 4.2 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Na Tabela 4 estão listados os resultados das análises térmicas de DSC. As amostras foram submetidas a análise de DSC a fim de identificar o ponto de fusão e a entalpia de fusão ( $\Delta H$ ) para cada material, desta forma identificando a presença de contaminantes à base de polietileno.

O ponto de fusão em aproximadamente 120°C na amostra PPCOLETADO, certifica a presença de polietileno no polipropileno, situação também verificada nas amostras PCRWISE e nas blendas processadas. No entanto, o valor do ponto de fusão dos materiais reciclados pós consumo é característico do polietileno de baixa densidade. A temperatura de fusão do polietileno de baixa densidade é em torno de 110 °C, desta forma as temperaturas de fusão inferiores à temperatura de 130 °C (ponto de fusão do polietileno de alta densidade) podem ser atribuídas ao polietileno de baixa densidade ,ao polietileno de baixa densidade linear e ao polietileno de média densidade. As análises térmicas dos reciclados pós consumo estão demonstrados na Figura 14.

Figura 14 – Curva de DSC para as amostras (a) PPCOLETADO (b) PCRWISE



Fonte: Autor (2022)

As análises de DSC fornecem o valor da entalpia de fusão dos diversos polímeros, possibilitando calcular o grau de cristalinidade das diversas amostras avaliadas, utilizando a equação 2.

Ao analisar o grau de cristalinidade das amostras, foi possível constatar que nos polipropilenos reciclados (Amostra PPCOLETADO e PCRWISE) a cristalinidade do PE contaminante apresentou valores de cristalinidade abaixo da cristalinidade do PEVIRGEM. O menor grau de cristalinidade dos materiais reciclados pós consumo está relacionado ao tipo de polietileno. O polietileno de baixa densidade apresenta mais ramificações em sua estrutura, conseqüentemente apresentando maior dificuldade em cristalizar (FRAGOSO, 2019).

Tabela 4 – Caracterização térmica das análises de DSC das amostras.

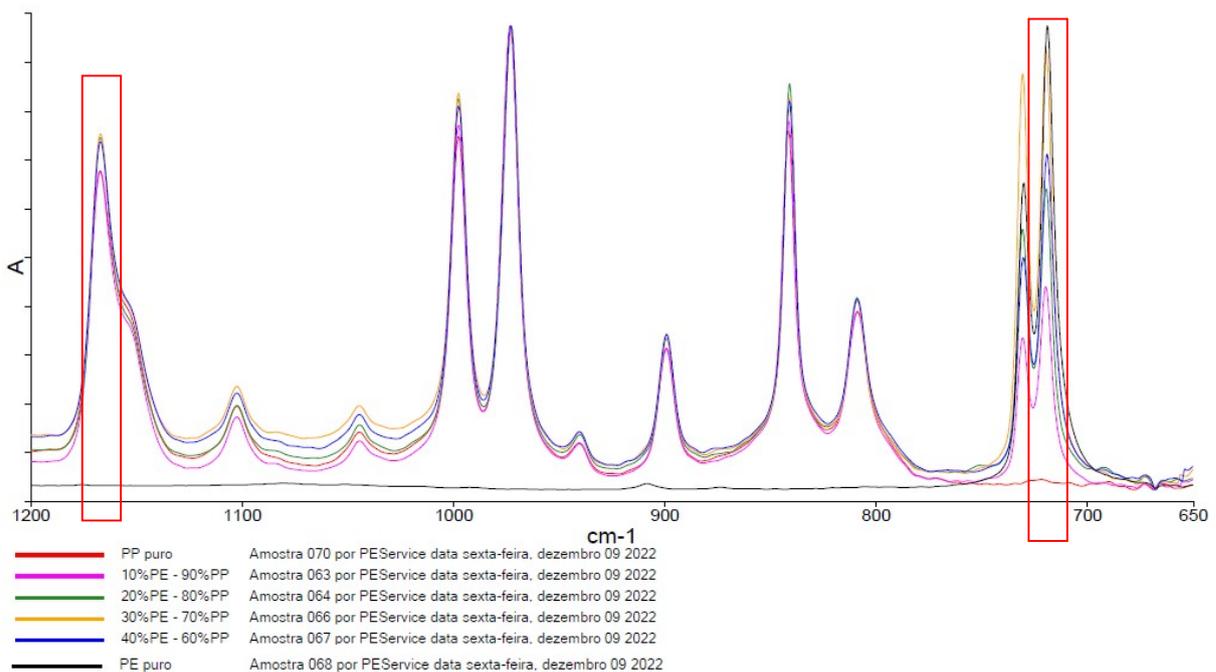
<b>Amostra</b>	<b>Ponto de fusão (°C)</b>	<b>Entalpia de fusão (<math>\Delta H</math>) (J/g)</b>	<b>Grau de cristalinidade (%)</b>
PPCOLETADO	122	10.4990	36
	162	53.5894	28
90PP10PE	128	19.2286	65
	164	88.5867	47
80PP20PE	128	35.1359	60
	163	64.3563	38
70PP30PE	128	45.0732	51
	163	59.5472	41
60PP40PE	129	80.6711	68
	163	30.5281	24
REC.INDUSTRIAL	163	79.2433	38
PCRWISE	124	14.8739	25
	161	62.8918	37
PP301VIRGEM	164	88,5313	42
PEVIRGEM	130	195,6054	66

Fonte: Autor (2022)

#### 4.3 ESPECTROPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Neste trabalho, foi desenvolvido um método de identificação da porcentagem de contaminantes de polietileno no polipropileno reciclado, utilizando método citado na literatura (Larsen ,2021)), foi montada uma curva de calibração a partir de blendas PP/ PE, utilizando 10%, 20%, 30% e 40 % em peso de PE. A curva foi estruturada com o auxílio do equipamento de espectroscopia de infravermelho, utilizando como referência as bandas de  $1168\text{ cm}^{-1}$  e  $716\text{ cm}^{-1}$  das blendas PP/PE, utilizando a Equação 1 para calcular a razão entre as bandas Na Figura 15 está demonstrado o espectro gerado a partir das blendas selecionadas.

Figura 15 – Espectro de infravermelho, bandas nas regiões de  $1168\text{ cm}^{-1}$  e  $716\text{ cm}^{-1}$  das blendas selecionadas.



Fonte: Autor (2022)

Na Tabela 5 está descrito a absorvância identificada nas bandas  $1168\text{ cm}^{-1}$  e  $716\text{ cm}^{-1}$  para cada amostras analisada e a razão calculada. A partir desta tabela montou-se uma curva de calibração (Figura 16).

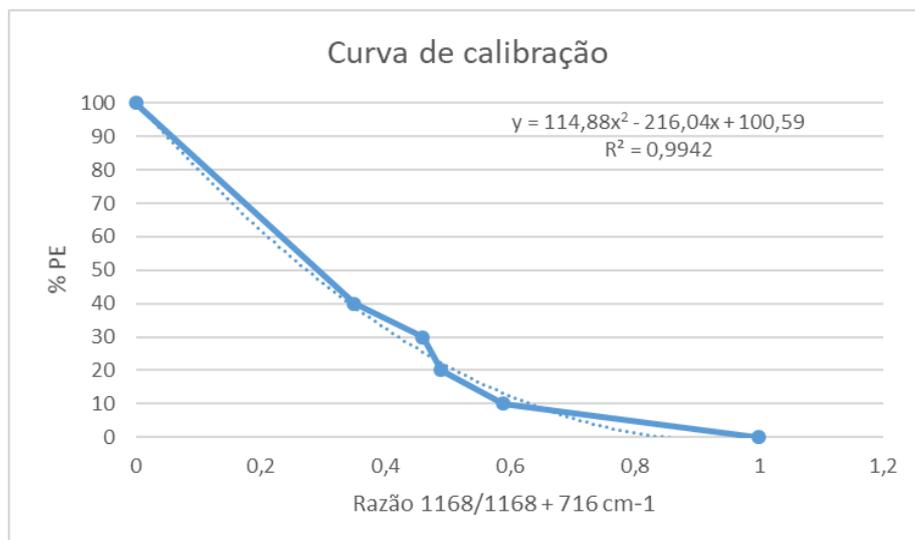
Tabela 5 – Absorbância e o resultado da Razão calculada para as misturas conhecidas.

Amostra	Absorbância (A)		Razão 1168/(1168 + 716)
	1168 cm <sup>-1</sup>	716 cm <sup>-1</sup>	
90PP10PE	0,028952	0,019693	0,59
80PP20PE	0,036266	0,036519	0,49
70PP30PE	0,042194	0,055637	0,43
60PP40PE	0,029552	0,053444	0,35
PP301VIRGEM	0,03579	0	1
PEVIRGEM	0	0,58368	0

Fonte: Autor (2022)

A curva de calibração obtida à partir de blendas PP/PE de composição conhecida está apresentada na figura 16. O ajuste da curva em função da razão das bandas das diferentes blendas apresentou um coeficiente de correlação próximo a um, indicando que a equação de calibração tem um ajuste muito bom e é adequada para a blenda testada.

Figura 16 – Curva de calibração com base em medições de misturas conhecidas.



Fonte: Autor (2022)

Após a montagem da curva de calibração foi realizado a identificação do teor de PE por FTIR das amostras (polímero reciclado pós consumo comercializado - PCRWISE e o material coletado na Serrano – PPCOLETADO). Na Tabela 6 está descrito a absorvância para cada amostra analisada e o teor de PE estimado.

Tabela 6 - Absorvância e o resultado da Razão calculada para os materiais com a quantidade de PE desconhecida.

Amostra	Absorvância (A)		Razão	Porcentagem aproximada de PE
	1168 cm <sup>-1</sup>	716 cm <sup>-1</sup>	$1168/(1168 + 716)$	
PCRWISE	0,07829	0,093037	0,45	30 %
PPCOLETADO	0,037224	0,037957	0,49	20 %

Fonte: Autor (2022)

Ao analisar os resultados descritos na Tabela 6, constatou-se que a amostra PCRWISE possui 30% de PE e a amostra PPCOLETADO possui 20% de PE. A curva de calibração final e a determinação do teor de PE foram similares aos resultados obtidos por Larsen (2021). A porcentagem de PE no PP coletado pode ser atribuída a identificação incorreta dos produtos, pois a separação ocorreu em função do símbolo do material processado. Assim neste experimento podemos afirmar que peças com molde contendo o símbolo de PP foram processadas utilizando PE.

#### 4.4 ÍNDICE DE FLUIDEZ (IF)

Na Tabela 7 está apresentados os resultados do IF das amostras. A partir dos resultados constatou-se que o material coletado (PPCOLETADO) apresenta índice de fluidez similar ao PP virgem. Os valores de índice de fluidez estão adequados e compatíveis com o processo de produção de frascos via sopro. Desta forma os valores de índice de fluidez variaram de 5 a 12 g/10 min. valores adequados para o processo de sopro ou extrusão.

A variação do índice de fluidez dos materiais processados com os resíduos pós consumo é devido as diferentes fontes do polipropileno coletado e desta forma

possuem pesos moleculares diferentes. Esta variação interfere significativamente nas propriedades do polímero, pois quanto maior o peso molecular, mais viscoso será o polímero e menor o índice de fluidez. Os processos de injeção com paredes finas, utilizam polímeros com alto índice de fluidez, utilizam valores até 40 g/10min (LAGO, 2022). Para ter um controle de processo é necessário que se utilize materiais com índice de fluidez controlados para permitir uma maior confiabilidade do produto final obtido. Industrialmente são utilizados aditivos para aumentar o índice de fluidez dos polímeros reciclados a fim de melhorar a sua processabilidade, em especial no projeto de injeção.

Tabela 7 – Índice de fluidez das amostras.

<b>Amostra</b>	<b>Índice de fluidez (g/10min)</b>
PPCOLETADO	6,64 ± 0,43
90PP10PE	8,72 ± 0,20
80PP20PE	10,52 ± 0,26
70PP30PE	11,33 ± 0,23
60PP40PE	11,80 ± 0,25
REC.INDUSTRIAL	11,11 ± 0,24
PCRWISE	12,65 ± 0,22
PP301VIRGEM	7,83 ± 0,15
PP442VIRGEM	4,93 ± 0,11
PEVIRGEM	12,77 ± 0,38

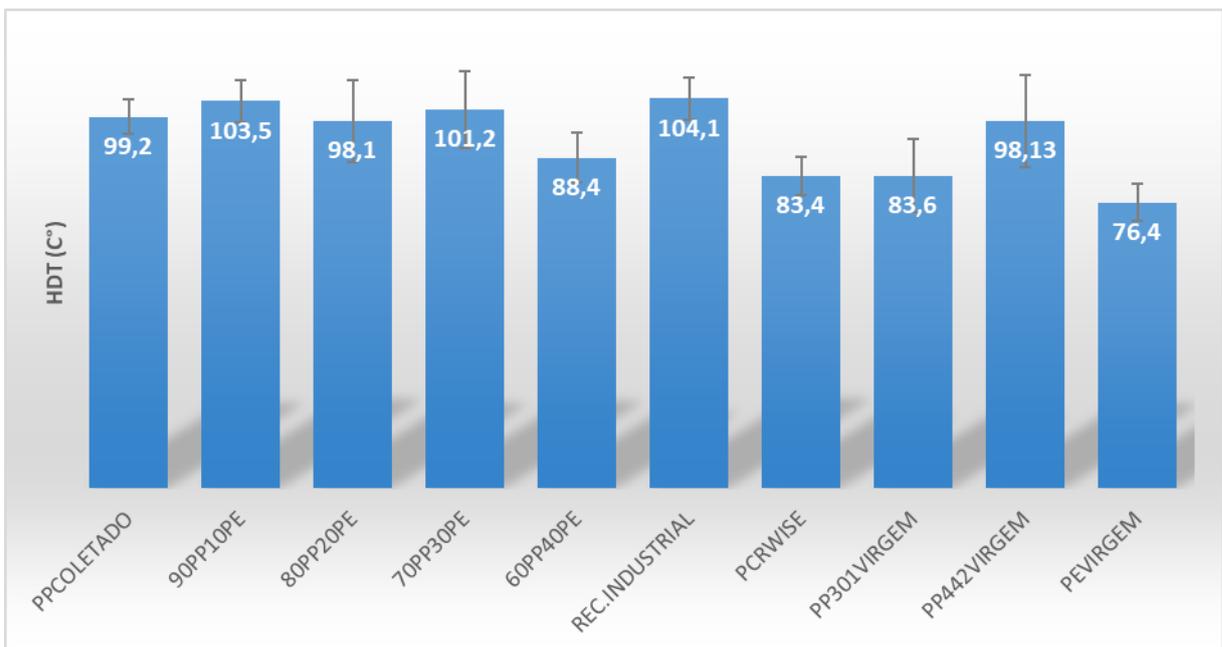
Fonte: Autor (2022)

#### 4.5 TEMPERATURA DE DEFLEXÃO TÉRMICA (HDT)

A temperatura de deflexão térmica representa a maior temperatura que um material suporta recebendo uma carga sem haver deformação do mesmo. Quanto mais elevado a temperatura, maior é a resistência térmica do material (JAFELICE, 2013).

De acordo com os resultados obtidos e representados na Figura 17, as amostras processadas com o PP coletado na Recicladora Serrano (PPCOLETADO) contendo 20% de PE possui temperatura de deflexão térmica (HDT) superior ao PP PCRWISE, que contem 30% de PE. Analisando o comportamento do HDT nas blendas com composição conhecida de PE, observa-se o mesmo comportamento. Este resultado corrobora os resultados obtidos via FTIR e DSC, indicando que a adição de PE diminui os valores de HDT das blendas PP/PE. Este comportamento está associado ao fato de que a  $T_m$  do PE varia de 110 à 130°C (dependo do tipo de PE) e a  $T_m$  do PP é da ordem de 160°C, conforme determinado via DSC, nos ensaios anteriores.

Figura 17 – Gráfico representativo da temperatura de deflexão térmica dos materiais.

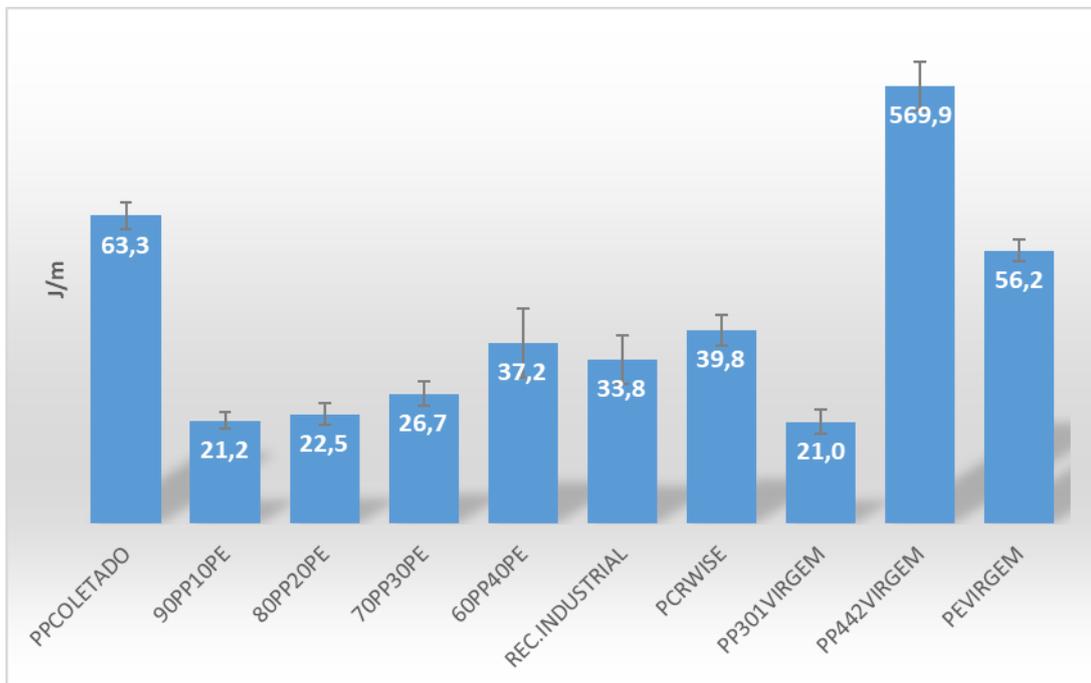


Fonte: Autor (2022)

#### 4.6 ENSAIO DE IMPACTO IZOD

A Figura 18 apresenta os resultados de resistência ao impacto das amostras avaliadas neste trabalho. Analisando as blendas PE/PP, observa-se que aumentando o teor de PE nas blendas ocorre um aumento nas propriedades de impacto. As análises de cristalinidade do PE em blendas PE/PP diminuem e desta forma ocorre um aumento da fase amorfa em relação a fase cristalina do polímero, gerando um aumento na elasticidade do polímero, justificando este comportamento. Este comportamento justifica o resultado obtido na amostra PCRWISE, que contém 30% PE, pois possui propriedades de impacto superiores ao PP301VIRGEM. Por outro lado, a amostra do PPCOLETADO que possui 20% de PE possui valores superiores ao PCRWISE, isto pode ser justificado que provavelmente o PPCOLETADO possui em sua composição o PP copolímero, denominado PP442VIRGEM, e neste caso a adição de PE diminuiu as propriedades de impacto.

Figura 18 –Resistência ao impacto das amostras.



Fonte: Autor (2022)

## 4.7 RESISTÊNCIA A TRAÇÃO

A análise da evolução da resistência à tração, Figura 19, nas blendas PP/PE permite colocar que o aumento do teor de PE nas blendas gera uma diminuição na resistência à tração.

A amostra do PP PCRWISE, que possui 30% de PE, possui propriedades de resistência à tração inferior ao PP301VIRGEM, indicando que a contaminação por PE gerou perdas na propriedade de tração.

A amostra do PP PPCOLETADO, que possui 20% de PE, comparado com o PP copolímero PP442VIRGEM, possui propriedades mecânicas superiores. Este fato é justificado pois o PEVIRGEM possui propriedades de resistência à tração superior o PP copolímero PP442VIRGEM. Desta forma, este comportamento indica que a amostra PPCOLETADO é composta por PP copolímero.

Figura 19 – Resistência a tração das amostras produzidas em relação aos materiais puros.

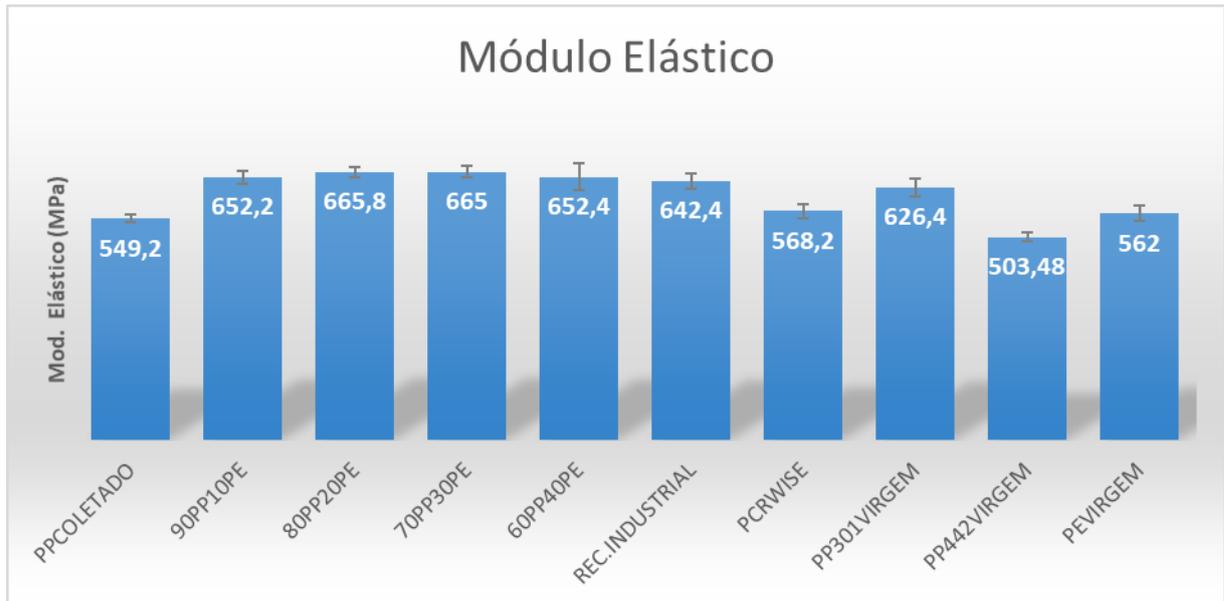


Fonte: Autor (2022)

A análise do módulo de elasticidade das amostras testadas no ensaio de tração, Figura 20, corroboram os resultados de impacto e de resistência à tração. A amostra de PPCOLETADO possui uma elasticidade maior que a amostra do

PCRWISE, indicando que uma amostra é composta por PP copolímero e outra é composta por PP homopolímero. O PPCOLETADO possui maior rigidez que o copolímero PP442VIRGEM e menor rigidez que o PE. O PP PCRWISE possui menor rigidez que o PP301VIRGEM e maior rigidez que o PE.

Figura 20 – Módulo elástico das amostras produzidas em relação aos materiais puros.



Fonte: Autor (2022)

## 5. CONCLUSÃO

A identificação de contaminantes de polietileno via infravermelho resultou em uma curva de calibração que reproduz as composições das blendas PP/PE com um ajuste próximo de 1, indicando que o método é adequado e possui uma boa precisão.

A identificação de polietileno utilizando o método de DSC se indicou eficaz e foi possível identificar contaminantes de polietileno em função da temperatura de fusão, onde foi identificado a presença de polietileno de baixa densidade, polietileno linear de baixa densidade, polietileno de média densidade e polietileno de alta densidade.

Neste trabalho foi possível identificar que a adição de PE ao PP gera modificação nas propriedades de impacto, resistência à tração e HDT. Através da análise da amostra PP PPCOLETADO foi possível concluir que a mesma possui PE na sua composição e o PP base desta amostra é o PP copolímero PP442VIRGEM. Através da análise da amostra PP PCRWISE foi possível concluir que a mesma possui PE na sua composição e o PP base desta amostra é o PP PP301VIRGEM.

Os métodos de identificação via infravermelho e via DSC, associados à caracterização mecânica e térmica, se mostraram eficazes na identificação dos polímeros que compõem as amostras de material reciclado de diferentes origens.

## REFERÊNCIAS

ABIPLAST, **Preview 2021**: A indústria de transformação e reciclagem de plástico no Brasil, 2022. Disponível em: <http://www.abiplast.org.br/publicacoes/>. Acesso em 13 de dezembro de 2022.

ABRELPE. **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil**, 2021. Disponível em: <https://abrelpe.org.br/panorama/>. Acesso em 14 de abril de 2022.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Simbologia indicativa de reciclabilidade e indicações de materiais plásticos**. Rio de Janeiro. Nov. de 2008.

BERWANGER, Amanda Ferreira. **Análise de Processos de pirólise para a reciclagem de polietileno e polipropileno**. Rio Grande do Sul:Porto Alegre, 2021.

BRASKEM. **Você sabe o que é Análise de Ciclos de Vida?** Disponível em: <https://www.braskem.com.br/detalhe-braskem-news/Voce-sabe-o-que-e-Analise-de-Ciclo-de-Vida>. Acesso em 31 de julho de 2022.

CANEVAROLO JR., Sabastião V. **Ciência dos polímeros**: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 3.ed. São Paulo:Artliber Editora, 2010.

COLONETTI, Guilherme Chini et al. **Influência do teor de argila nas propriedades do polipropileno e a reciclagem nanocompósitos obtidos por injeção**. Santa Catarina: Joinville, 2017.

COLTRO, Leda; GASPARINO, Bruno F.; QUEIROZ, Guilherme de C. **Reciclagem de materiais plásticos**: A importância da identificação correta. Ciência e tecnologia, vol. 18, nº 2,p.119-125, 2008.

DAI, Shujun et al, **Determination of Small-Amount Polypropylene in Imported Recycled Polyethylene/Polypropylene Blends by Fourier Transform Infrared Spectroscopy**. NingBo: China, 2021.

FORLIN, Flávio J.; FÁRIA, José de Assis. **Considerações sobre a reciclagem de embalagens plásticas**. São Paulo: Campinas, 2002.

FRAGA, Simone Carvalho Levorato. **Reciclagem de materiais plásticos: aspectos técnicos, ambientais e sociais**. 1.ed. São Paulo: Érica, 2014.

FRAGOSO, Julyana Ferro. **Avaliação da cinética de cristalização de polietileno: efeito das ramificações e da degradação termo oxidativa**. Dissertação de Mestrado. Universidade do estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

JAFELICE, D. A. **Caracterização de Compósitos de Polipropileno Reciclado e Fibra de Coco**. Dissertação de Mestrado. Universidade Presbiteriana de Mackenzie, São Paulo, 2013.

JÚNIOR, Eloir F.D. et al. **Poluição Urbana: Os resíduos e evidencia**. Minas Gerais: Juiz de Fora, 2009.

LAGO, Guilherme. **Avaliação da qualidade do polipropileno pós-consumo provenientes de empresas de reciclagem**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2022.

LARSEN, Age G.; OLAFSEN, Kjell; ALCOCK, Ben. **Determining the PE in recycled PP**. Oslo: Noruega, 2021.

MANRICH, Silvio. **Processamento de termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes**. São Paulo: Artliber, 2005.

NETO, Geraldo Cardoso de Oliveira. **Produção mais limpa: Estudo da vantagem ambiental e econômica na reciclagem de polímeros**. Interciencia, vol.40, núm.6, junho, 2015, pp.364-373. Associação interciencia. Caracas: Venezuela.

NUNES, Edilene de Cássia Dutra. **Termoplásticos: estruturas, propriedades e aplicações**. 1.ed. São Paulo:Saraiva, 2015.

PLASTIC EUROPE. **The circular economy for plastic: A European overview**. Disponível em: <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/>. Acesso em 26 de maio de 2022.

RAUWENDAAL, Chris. **Polymer extrusion**.5.ed.Ohio:Hanser, 2014.

REMÉDIO, M.V.P;ZANIN,M.;TEIXEIRA, B.A.N. **Caracterização do efluente de lavagem de filmes plásticos pós-consumo e determinação das propriedades reológicas do material reciclado**. *Polímero: Ciência e Tecnologia*, p.177-183,out/dez 1999.

RODRIGUES, Ana C.S. et al. **Vias de reciclagem dos polímeros polipropileno (PP) e poliestireno (PS): Um estudo bibliográfico**. Piauí:Piripiri, 2017.

SPINACÉ, Márcia Aparecida da Silva;PAOLI, Marco Aurelio De. **A tecnologia da reciclagem de polímeros**. São Paulo: Campinas, 2005.

VEOLIA. **Plastic recycling: a key link in the circular economy**. Disponível em: <https://www.planet.veolia.com/en/plastic-recycling>. Acesso em 26 de maio de 2022.

ZANIN, Maria. **Resíduos plásticos e reciclagem: aspectos gerais e tecnologia**.2.ed. São Carlos : EDUFSCar, 2015.