

CENTRO UNIVERSITÁRIO CAMPO LIMPO PAULISTA

ANA PAULA DE SOUZA SARAIVA

**Reciclagem do Polietileno: Um estudo de caso da implementação de melhorias no
processo industrial de uma empresa na região de Joanópolis - SP**

Campo Limpo Paulista, São Paulo
2020

Ana Paula de Souza Saraiva

Reciclagem do polietileno

Um estudo de caso da implementação de melhorias no processo industrial de uma empresa na região de Joanópolis - SP

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Bacharelado em Química, do Centro Universitário de Campos Limpo Paulista, como requisito parcial a obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador (a): Prof. Dra. Michelle S. Liberato

Campo Limpo Paulista, São Paulo

2020

AGRADECIMENTOS

Ao final desta etapa, quero agradecer a todos sempre estiveram ao meu lado, me ouviram e apoiando, na expectativa de me levarem a ultrapassar as barreiras com as quais deparei ao longo deste trabalho.

Minha orientadora Prof. Dra. Michele Liberato, pela orientação e persistência transmitida durante todo o trabalho.

Aos meus colegas de estudos pela disponibilidade e amizade. Pelo entusiasmo que sempre me transmitiram.

À minha família por me compreenderem e apoiarem na elaboração deste trabalho.

E por último, mas não menos reconhecido, agradeço à empresa Miraplast, sem a qual este trabalho não teria fundamento, pela possibilidade de contribuir para o seu desenvolvimento e enriquecimento no conhecimento dos polímeros.

A todos, meu eterno obrigado.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Potencial energético dos polímeros.....	28
Tabela 2: Temperatura de fusão e índice de cristalinidade de alguns polímeros semicristalinos.....	42
Tabela 3: Condições das análises de DSC.....	42
Tabela 4: Condições das análises de TGA.....	43
Tabela 5: Resultados das análises de TGA.....	43
Tabela 6: Resultados das análises de DSC.....	45
Tabela 7: Grau de cristalinidade das amostras.....	47
Tabela 8: Cristalinidade e temperatura de fusão.....	47
Tabela 9: Características do PEBD.....	47

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Tipos de moléculas poliméricas: a) linear; b) ramificada; c) cruzada; d) rede.....	12
Figura 2: Modelo arranjo semicristalino.....	13
Figura 3: Arranjo de cadeias moleculares em uma célula unitária para polietileno.....	14
Figura 4: Representação da estrutura do esferulito, lamelar e da região amorfa do PE.....	14
Figura 5: Estruturas: a) estrutura do homopolímero. b) estrutura do copolímero estático ou aleatório, c) estrutura do copolímero alternado, d) estrutura do copolímero em blocos, e) estrutura do copolímero grafitizado ou enxertado.....	15
Figura 6: A cadeia petroquímica.....	16
Figura 7: Polimerização por adição.....	17
Figura 8: Polimerização por condensação.....	18
Figura 9: Molécula de Etileno.....	19
Figura 10: Reação de polimerização PEBD.....	20
Figura 11: Ramificações: a) transferência de cadeia intermolecular, b) transferência de cadeia intramolecular.....	21
Figura 12: Principais segmentos de transformação de plástico no mercado nacional.....	22
Figura 13: Principais plásticos consumidos no Brasil.....	22
Figura 14: Ciclo de vida de materiais poliméricos.....	24
Figura 15: Sistema de reciclagem mecânica de polímeros termoplásticos.....	26
Figura 16: Despolimerização do polimetilmetacrilato.....	27
Figura 17: Moldagem por Injeção.....	29
Figura 18: Moldagem por extrusão.....	30
Figura 19: Diagrama de causa e efeito.....	32
Figura 20: Fluxo do processo industrial.....	34
Figura 21: Armazenamento da matéria-prima.....	34
Figura 22: Processamento da Matéria Prima: a) triagem, b) triagem, c) separação por cor, d) lavagem e secagem, e) lavagem e secagem, f) lavagem e secagem.....	35
Figura 23: Área de extrusão: a), b) e c) Extrusão, d) cabeçote da extrusora, e) saída grãos plásticos, f) pallets.....	36
Figura 24: Secagem e ensacamento dos pallets: a) centrífuga, b) armazenamento.....	36
Figura 25: Mistura e extrusão filme: a) processo de mistura, b) pallets misturados, c) e d) extrusão filme.....	37
Figura 26: Finalização do processo: a) estamparia, b) fechamento das embalagens.....	37

Figura 27: Separação de polímeros por densidade.....	39
Figura 28: Medidor de densidade para sólidos e líquidos.....	39
Figura 29: Modelo de um gráfico de análise de TGA.....	40
Figura 30: Modelo de um gráfico de análise de DSC.....	41
Figura 31: Referência de curva TGA do PEBD.....	45
Figura 32: Referência de curva DSC do PEBD.....	46

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Curvas das análises de TGA: a) amostra 01, b) amostra 02, c) amostra 03.....	44
Gráfico 2: Comparação entre as curvas de TGA.....	44
Gráfico 3: Curvas das análises de DSC: a) amostra 01, b) amostra 02, c) amostra 03.....	46

SUMÁRIO

1. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS	10
1.1 Objetivos específicos.....	10
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E ASPECTOS TEÓRICOS.....	11
2.1 Definição de polímeros.....	11
2.2 Classificação dos polímeros	14
2.3 Polímeros recicláveis e suas propriedades.....	18
2.4 Polietileno de baixa densidade	19
2.5 Ideia sócio ambiental: reciclagem do polietileno	21
3. RECICLAGEM DE POLÍMEROS	24
3.1 Reciclagem mecânica	25
3.2 Reciclagem química	26
3.3 Reciclagem energética.....	28
3.4 Reciclagem do polietileno de baixa densidade.....	28
4. ESTUDO DE CASO: METODOLOGIA.....	31
5. ESTUDO DE CASO: COLETA DE DADOS	32
6. PROCESSAMENTO: DA MATÉRIA-PRIMA AO PRODUTO ACABADO	34
6.1 Foco e resolução do problema.....	38
6.1.1 Separação inicial.....	38
6.1.2 Processamento	40
6.1.2.1 Análises de termogravimetria (TGA)	43
6.1.2.2 Análises calorimetria exploratória diferencial (DCS)	45
7. CONCLUSÃO.....	48
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49
ANEXO A – Autorização da empresa Miraplast.	53

JUSTIFICATIVA

O presente trabalho torna-se relevante em razão ao crescimento contínuo dos processos de reciclagem no país.

Discutir a sustentabilidade e a preocupação com o meio ambiente se torna cada vez mais necessário, e métodos para reutilização de materiais devem ser cada vez mais pesquisados e estudados.

Diante desse cenário, avaliar o processo de reciclagem do polietileno (PE) torna-se atraente do ponto de vista técnico e econômico devido à sua gama de aplicações, bem como influenciar na educação ambiental e minimizar os impactos e contribuir com a química verde.

Sendo uma das poliolefinas mais consumidas atualmente no mercado com baixo custo de produção e reprocessamento, considerado também um *commodities* com ampla utilização, pois pode ser utilizado em uma grande variedade de embalagens, este estudo se mostra relevante para o profissional da área química, visto que existem diversas formas de tratamentos e resíduos, e o conhecimento e correta aplicação de cada um deles é de suma importância para preservação do material, também a correta aplicação das análises necessárias para identificação dos materiais com o objetivo de um melhor aproveitamento do produto.

INTRODUÇÃO

A reciclagem estimada de polímeros no Brasil em 1996 era de 15%, em 2000 esta estimativa média de reciclagem passou para 17%, hoje o índice de reciclagem em todo país gira em torno de 26%. (SPINACÉ; PAOLI, 2005; ABIPLAST, 2019)

Ainda assim, a preocupação com os rejeitos de materiais poliméricos ainda é grande, tanto no âmbito ambiental quanto no gerenciamento destes resíduos nas cidades. Por necessitar de aperfeiçoamento técnico, alguns resíduos não se tornam viáveis ou encontra-se dificuldades para a reciclagem, os polímeros de baixa densidade são uma delas, devido ao seu baixo peso, é necessária uma grande quantidade para que compense o seu processamento. (GRILLO, 2016)

O IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia Estatística) define a reciclagem da seguinte forma:

O conjunto de atividades e práticas pelos quais os resíduos são coletados, separados e submetidos ao processo de transformação para serem utilizados como matérias-primas. (IBGE, 2012)

Em particular, a PNRS (Política Nacional dos Resíduos Sólidos) diz que devem ser analisadas as condições dos resíduos para a sua transformação, condições estas estabelecidas pelos órgãos do Meio Ambiente e Vigilância Sanitária se assim a couber. Os materiais que não atendam a estes critérios devem ser dirigidos a aterros sanitários e os que tem condições de serem reprocessados devem ter seu destino correto, socialmente justo e economicamente viável. (SILVA E MOITA NETO, 2016)

A dificuldade de compactar resíduos plásticos devido ao seu peso e volume, e sua péssima biodegradabilidade dificultam seu processamento e reutilização, estes resíduos contém também, materiais que no momento da incineração causam problemas devido aos gases gerados, estes podem ser, o cloro do PVC, o nitrogênio do PUR e PA e em alguns casos metais pesados em sua composição, a sujeira e a mistura de diversos tipos de polímeros também são um grande problema para as empresas que trabalham com a reciclagem deste produto. (MICHAELI, et al. 1995)

Ainda com as diversas dificuldades relacionadas ao reprocessamento dos polímeros, este mercado encontra-se atualmente em ascensão, diante disso, faz-se necessário o aprofundamento dos conhecimentos relacionados a estes processos. (LABORATÓRIO DE POLÍMEROS, 2010)

Em específico para este trabalho foi escolhido o polímero PEBD (polietileno de baixa densidade), que para a sua reciclagem torna-se imprescindível o estudo de suas características e propriedades, condições de processamento e reprocessamento. (LABORATÓRIO DE POLÍMEROS, 2010)

O estudo de caso realizado na empresa Miraplast baseou-se no contexto de conhecimento das características e propriedades da matéria prima utilizada, a partir de testes de densidade e análises térmicas do material.

1. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

O presente trabalho tem por objetivo avaliar o processo de reciclagem do polímero polietileno (PE) com base na planta da Empresa Miraplast, localizada na cidade de Joanópolis – SP, de forma como compreender as propriedades físico-químicas, bem como inferir melhorias na produção. Além disso, avaliar os impactos na sociedade relacionados a química verde.

1.1 Objetivos específicos

- Estudar e Identificar as características do polímero polietileno baseando-se na literatura.
- Acompanhar todo o processo de identificação, separação e processamento deste material.
- Descrever e aplicar uma melhor metodologia para a reciclagem e reutilização dos materiais envolvidos.

Analisar os resultados adquiridos durante toda a pesquisa, a fim de avaliar e propor o método mais adequado.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E ASPECTOS TEÓRICOS

2.1 Definição de polímeros

Moléculas podem atingir um tamanho superior a uma centena de átomos, podendo chegar a um valor ilimitado, essas macromoléculas ganham características próprias superiores às características da natureza química destes átomos ou dos agrupamentos funcionais presentes. Essas macromoléculas podem ser encontradas tanto de origem natural como a celulose, amido, quitina, e quitosana, quanto de síntese, polipropileno (PP), o poli (tereftalato de etileno) (PET), o polietileno (PE) e o poli(cloreto de vinila) (PVC) e há uma grande semelhança entre os conceitos de macromolécula e polímeros. (MANO; MENDES, 1999)

Macromoléculas pode ser definida como uma molécula de elevada massa molecular decorrente da sua complicação química, podendo ou não ter grupos repetidos. As macromoléculas que apresentam grupos repetidos são chamadas de polímeros. Sendo assim, todos os polímeros podem ser considerados como macromoléculas, mas, nem toda macromolécula pode ser considerada um polímero. (MANO; MENDES, 1999)

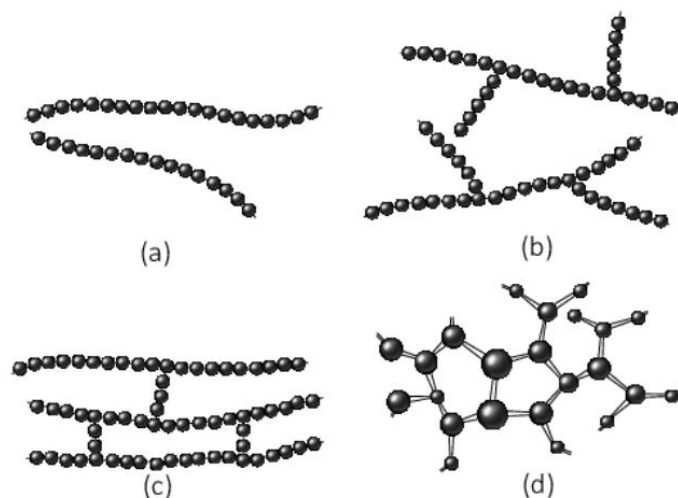
Os polímeros, que tem em seu próprio nome seu significado (*poli* – muitos, *meros* – partes, muitas partes), ou seja, formado pela repetição de várias partes iguais, também são materiais com elevada massa molecular que podem ser da ordem de centenas de milhares de unidades de massa atômica. São caracterizados devido ao seu tamanho, estrutura química e também por suas interações intramoleculares e intermoleculares. (PAOLI, 2009)

As ligações intramoleculares ocorrem dentro da molécula polimérica, são ligações primárias fortes que normalmente são do tipo covalente, essas ligações determinam juntamente com o arranjo das unidades de repetição, a estrutura química e o tipo da cadeia, influenciando também na flexibilidade/rigidez da cadeia, refletindo no polímero, interferindo em sua estabilidade (térmica, química e fotoquímica). Já as ligações intermoleculares, são secundárias e fracas, e ocorrem entre moléculas distintas, estas por sua vez, vão influenciar na maioria das propriedades dos polímeros, como: temperatura de fusão, solubilidade, cristalinidade, difusão, permeabilidade, deformação. A atração entre as cadeias depende das forças intermoleculares e quanto mais forte forem estas forças, torna-se mais difícil sua separação. (JUNIOR; VICENTE, 2010)

As formas como os meros se repetem ao longo da cadeia, podem apresentar variações quando ligados entre si, na figura 1 a imagem “a” representa a cadeia *linear* que também pode

ser classificada como cadeia reta, nesta formação a cadeia apresenta apenas duas extremidades formando um fio, na representação “b” a cadeia apresenta pequenas linhas amarradas a cadeia central na qual é chamada de cadeia *ramificada*, já na representação “c” temos uma cadeia com *ramificações cruzadas* que é considerada a mais complexa entre os polímeros, são cadeias principais longas unidas entre si por ligações covalentes formado pela polimerização de monômeros bifuncionais, estas necessitam de uma grande energia para serem rompidas, este tipo de conformação dá ao polímero propriedades mecânicas significativas, em geral apresentam comportamento elástico, na imagem “e” é possível observar a representação da cadeia tridimensional denominada *rede*, são ligações covalentes formadas entre duas cadeias poliméricas, mantendo-se unidas formando uma rede tridimensional. (LUCAS *et al.*, 2001)

Figura 1: Tipos de moléculas poliméricas: a) linear; b) ramificada; c) cruzada; d) rede.



(encurtador.com.br/bnpS3)¹

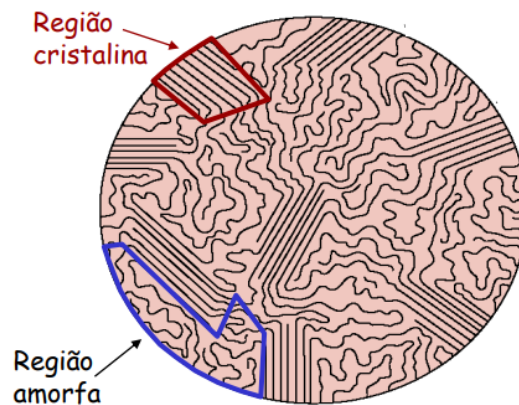
Como as ligações inter e intramoleculares, a estrutura da cadeia polimérica tem influência direta sobre as suas propriedades mecânicas e densidade. As longas ramificações aumentam a resistência ao impacto, diminuem a densidade e facilitam o seu processamento, por sua vez, estruturas lineares permitem uma melhor cristalinidade, e melhor resistência a tração. (COUTINHO *et al.*, 2003)

A cristalinidade nos polímeros é definida de acordo com a simetria das moléculas, suas ramificações, rigidez e pelos parâmetros de processamento. Devido a sua formação por longas cadeias atraídas por forças fracas, dificilmente a cristalinidade deste material ultrapassa 90%,

¹ Acesso em: 30 de maio de 2020

na sua formação podem existir regiões cristalinas dispersas (figura 2) onde regiões cristalinas se intercalam com regiões amorfas, a isto é dado o nome de semicristalino. (CALLISTER; RETHWISCH, 2016; TAVARES *et al.*, 2000)

Figura 2: Modelo arranjo semicristalino.

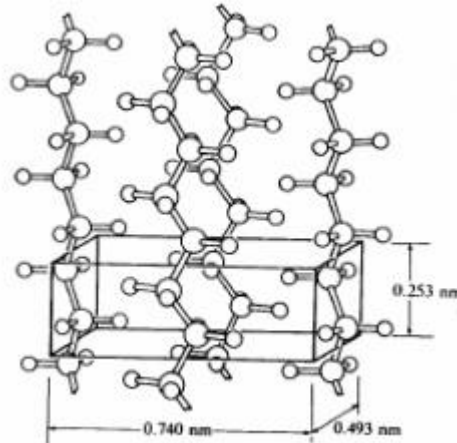


(encurtador.com.br/czEK6)²

Estas estruturas cristalinas podem ser especificadas em termos de células unitárias, estas são com frequência, bastante complexas. As propriedades do polímero mudam de acordo com o seu estado cristalino, um exemplo, é o polietileno, ele pode ser amorfo ou semicristalino, e a diferença entre eles pode ser identificada no PEBD e PEAD, o polietileno de baixa densidade, por ter ramificações as cadeias não se aproximam, deixando um espaço entre elas, fazendo que sua densidade diminua, no polietileno de alta densidade, como a incidência de ramificações é menor, permite que as cadeias se aproximem, diminuindo o espaço entre elas, tornando-o semicristalino e mais denso. Na figura 3, é possível observar a célula unitária do polietileno, que é a mais simples dentre os polímeros, possui estrutura em zig-zag, e é constituída pela repetição do monômero $(CH_2)_n$ e finaliza com o grupo (CH_3) , formando células unitárias ortorrômbicas. O polietileno possui sua estrutura cristalina organizada dentro das lamelas, estas por sua vez são interligadas umas às outras por pontes Inter lamelares onde se constitui as regiões amorfas do material como na figura 04. (CALLISTER; RETHWISCH, 2016)

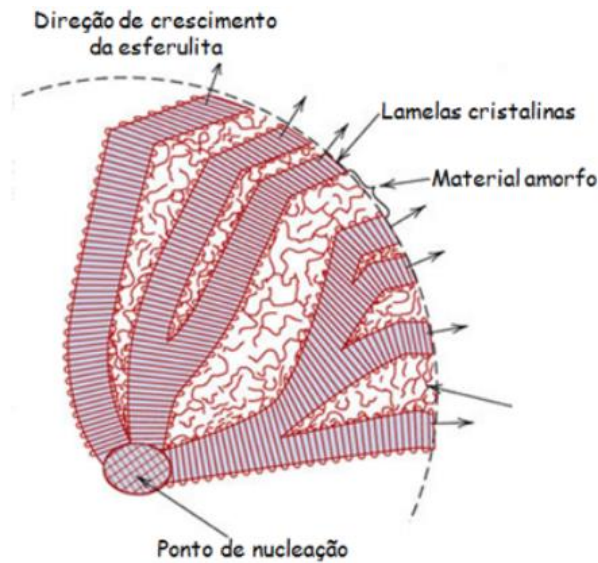
² Acesso em: 30 de maio de 2020

Figura 3: Arranjo de cadeias moleculares em uma célula unitária para polietileno.



(CALLISTER; RETHWISCH, 2016)

Figura 4: Representação da estrutura do esferulito, lamelar e da região amorfa do PE.



(CALLISTER; RETHWISCH, 2016)

2.2 Classificação dos polímeros

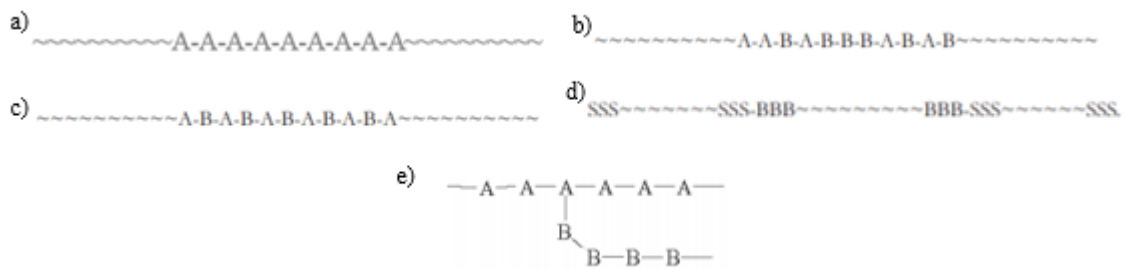
Podemos classificar os polímeros em duas categorias, homopolímeros e copolímeros. (PAOLI, 2009)

Os polímeros que possuem apenas uma parte, ou seja, um único tipo de mero repetido é chamado de homopolímeros, e podem ser ramificados ou lineares. (BARBOSA, A. L; et all, 2017; MANO; MENDES, 1999)

Já os copolímeros, apresentam mais de um mero diferente na cadeia e ainda podem se subdividir em estáticos ou aleatórios onde não há uma sequência definida para a repetição dos

meros, este é o caso da estrutura do EVA (poli[(etileno)-co-(acetato de vinila)]), podem ainda ser alternados, onde os meros ficam dispostos alternadamente, também é possível encontrar uma polimerização em blocos, que consiste na formação de grandes sequências de um determinado mero e depois outra grande sequência de outro mero distinto, e grafitizados ou enxertados, acontece quando na cadeia polimérica liga-se covalentemente a outra cadeia com meros diferentes, a figura 5 representa cada um deles. (MANO; MENDES, 1999; JUNIOR; VICENTE, 2010)

Figura 5: Estruturas: a) estrutura do homopolímero. b) estrutura do copolímero estático ou aleatório, c) estrutura do copolímero alternado, d) estrutura do copolímero em blocos, e) estrutura do copolímero grafitizado ou enxertado.



(JUNIOR; VICENTE, 2010)

O comprimento da cadeia polimérica é definido a partir da massa molar e as condições de polimerização de cada monômero. Conforme a massa molar do polímero aumenta, torna-se mais difícil a moldagem do termoplástico. Mesmo os polímeros possuindo a mesma estrutura química, suas características se alteram de acordo com sua massa, um exemplo são os polietilenos de alta e baixa densidade. Ambos os polietilenos têm diversas aplicações em comum, porém o PEAD é mais resistente e duro e o PEBD é flexível e transparente. (BARBOSA, A. L; et all, 2017; COUTINHO *et al.*,2003)

Os polímeros são subdivididos em plásticos, elastômeros e fibras a partir de seu comportamento mecânico. Elastômeros possuem uma grande capacidade elástica, permitindo que este material seja deformado mais de duas vezes seu comprimento inicial, porém, quando retirada a sua tração, ele retorna rapidamente ao seu tamanho de origem. As fibras por sua vez, são mecanicamente resistentes a fim de serem utilizadas como fios finos. (FILHO E SANFELICE, 2019)

Os plásticos podem ser orgânicos ou sintéticos e são divididos em duas categorias, os termoplásticos, que são materiais moldáveis, amolecem com o aumento da temperatura e enrijecem em temperaturas mais baixas, este comportamento permite que esse seja reciclado, e

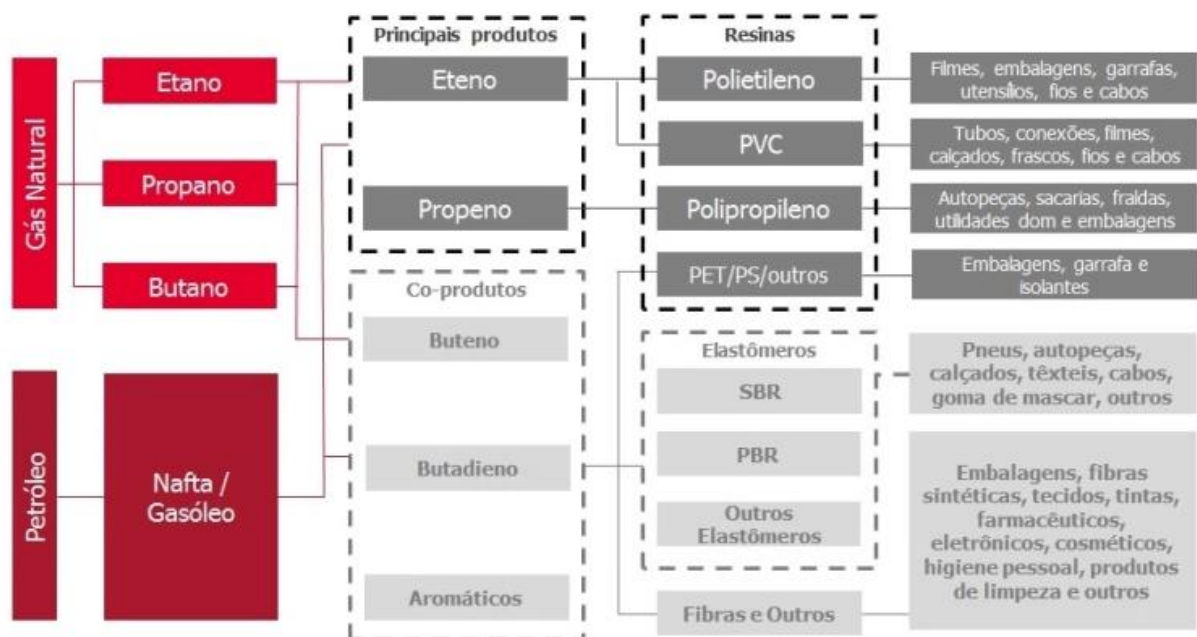
termofixos, nesta categoria, o polímero não pode ser reciclado, pois, quando aquecidos novamente eles se decompõem. (FILHO E SANFELICE, 2019)

Para a formação de um plástico, é necessário que ocorra a polimerização, que é o nome dado ao processo onde os monômeros juntam-se para formar as macromoléculas.

Plástico: material cujo constituinte fundamental é um polímero, principalmente orgânico e sintético, sólido em sua condição final (como produto acabado) e que em alguma fase de sua produção foi transformado em fluido, adequado à moldagem por ação de calor e/ou pressão. (PIATTI E RODRIGUES, 2005, pg12)

Os polímeros utilizados para a fabricação dos plásticos provem do petróleo, que através do processo de destilação representada da figura 06, é separada a nafta, esta fração de onde é retirada os monômeros, é submetida a um processo de craqueamento térmico, a partir deste processo se dá origem a substâncias como: etileno, propileno, butadieno, buteno, isobutileno (petroquímicos básicos), que são transformados e passam a ser petroquímicos finos, polietileno, polipropileno, policloreto de vinila, estes são trabalhados para poderem ser utilizados como produto final. (PIATTI E RODRIGUES, 2005)

Figura 6: A cadeia petroquímica.



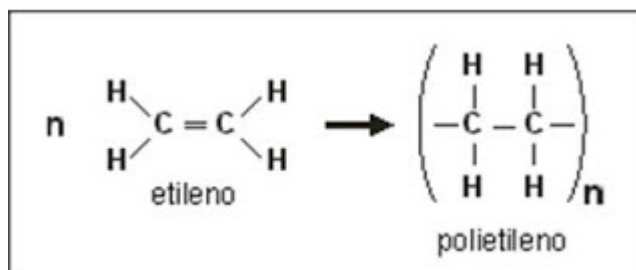
(ABIPLAST)

O tipo de reação, mecanismo, velocidade de crescimento da cadeia e a formação de subprodutos micromoleculares, são características distintas na preparação do polímero. Neste processo, a polimerização pode ocorrer por meio da reação de adição (ou poliadição) e condensação (ou policondensação). (MANO; MENDES, 1999)

Os alquenos podem reagir entre si formando longas cadeias a partir de um processo chamado polimerização por adição nesta reação a ligação pi (π) se rompe e se liga a próxima molécula formando duas novas ligações simples. (ATKINS; JONES, 2012)

O objeto de estudo deste trabalho é um exemplo de polímero por adição como é possível observar na figura 07, também é considerado o polímero por adição mais simples. Moléculas de eteno ligam-se a outras moléculas de eteno, formando uma longa cadeia de hidrocarboneto. Muitos polímeros por adição tem um certo número de ramificações. Estas ramificações se formam quando novas cadeias surgem de pontos intermediários ao longo da cadeia do polímero. (ATKINS; JONES, 2012)

Figura 7: Polimerização por adição.



(<http://ephoxal.com.br/polimeros/>)³

Na figura 08, podemos observar a polimerização por condensação, os monômeros ligam-se por reações de condensação, usada também para formar ésteres ou amidas. Esta reação ocorre em polímeros formados pela ligação de monômeros que têm grupos ácido carboxílico com os que têm grupos álcool, os produtos dessa reação são chamados poliésteres, muito usado para a fabricação de fibras artificiais. (ATKINS; JONES, 2012)

³ Acesso em: 08 de abril de 2020

Ainda assim, diante da realidade apresentada, as empresas que apresentam mais interesse na reciclagem de seus resíduos poliméricos são as empresas automobilísticas e embalagens. (SPINACÉ; PAOLI, 2005)

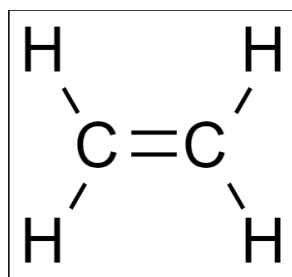
O Brasil está entre os países com maior índice de reciclagem de polímeros, graças aos trabalhadores de baixa renda que utilizam a coleta de materiais recicláveis como complemento de renda e/ou como única renda disponível. A maior parte dos resíduos do setor produtivo vem destes trabalhadores clandestinos. (SANTOS et all, 2004)

Em 1996, a reciclagem no Brasil crescia em média 15% ao ano, já em 2000, a estimativa foi de 17,5%. O PE (PEBD e PEAD) e o PP são os principais polímeros reciclados pelas recicladoras, sendo que poucas destas empresas chegam a reciclar 100 T/mês, comercializando estes polímeros em forma de grão ou até chegar ao produto final, a principal utilidade do polímero reciclado é para fins domésticos, já que a utilização deste material reciclado tem restrições. Embalagens fabricadas com material reciclados não podem ter contato com alimentos e bebidas, remédios, e não é permitida a utilização em brinquedos e materiais hospitalares. (SPINACÉ; PAOLI, 2005)

2.4 Polietileno de baixa densidade

O hidrocarboneto etileno sob pressão e temperatura ambiente é um gás (C_2H_4) como demonstrado na estrutura abaixo (figura 09), o etileno é o hidrocarboneto mais simples da família das olefinas, composto por dois átomos de carbono e quatro de hidrogênio, com a presença da ligação dupla entre os carbonos torna este hidrocarboneto insaturado. (CALLISTER; RETHWISCH, 2016)

Figura 9: Molécula de Etileno



(CALLISTER; RETHWISCH, 2016)

Esta molécula sob condições ideais, transforma-se em um material polimérico sólido, o polietileno (PE). O processo iniciado por um centro ativo é formado através da reação entre um

iniciador ou catalizador. Com a adição sequencial de várias unidades monoméricas a cadeia em crescimento forma-se o polímero. (CALLISTER; RETHWISCH, 2016)

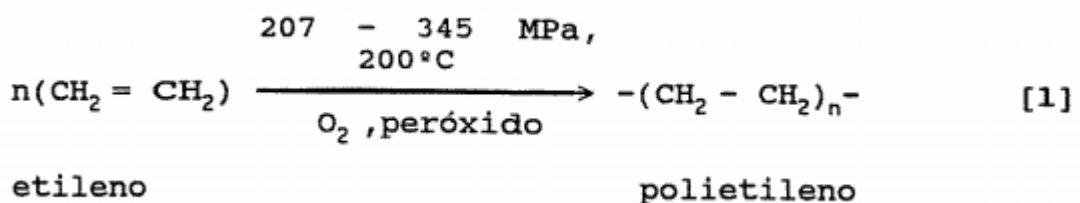
O polietileno é uma das poliolefinas mais consumidas atualmente no mercado, vários são os motivos para que este polímero seja o mais requisitado, seu baixo custo de produção, resistência química e facilidade de processamento, também entre suas qualidades estão, cristalinidade e flexibilidade. (MONSORES et al., 2017; COUTINHO *et al.*, 2003)

Os polietilenos são apáticos a maioria dos produtos químicos geralmente utilizados no mercado, são solúveis parcialmente em todos os solventes em temperaturas abaixo de 60°C, essas características, deve-se ao seu elevado peso molecular e sua estrutura. Com todas as suas qualidades, os polietilenos são considerados *commodities* com ampla utilização. (COUTINHO *et al.*, 2003; PISTOR et al., 2010)

Devido a sua não toxicidade, os polietilenos podem ser utilizados em embalagens alimentícias e farmacêuticas, porém, pode sofrer ataques de certos aditivos. (COUTINHO *et al.*, 2003)

Sua fórmula química é simples, moléculas de etileno interligam-se na polimerização. Polietilenos de baixa densidade (PEBD) é formado a partir de alta pressão (de 1000 a 3000 ATM) e temperatura de 100 a 300°C, temperaturas acima que as mencionadas geralmente não são utilizadas, pois o polietileno tende a se degradar, seu principal iniciador é o oxigênio. Os polietilenos de baixa densidade apresentam um alto nível de ramificações de cadeias longas e várias cadeias curtas. Na reação de polimerização o material precursor (Etileno ou Eteno) tem sua dupla ligação quebrada na presença de pressão, temperatura e um catalizador. (ROSA, 1991; COUTINHO *et al.*, 2003)

Figura 10: Reação de polimerização PEBD.

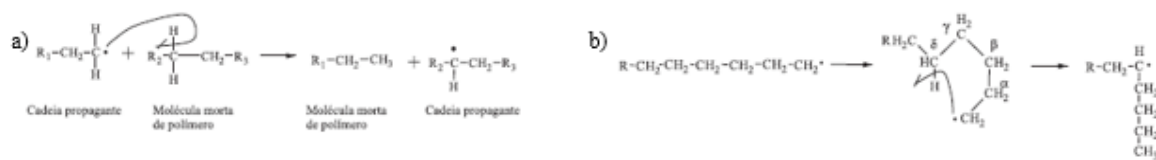


(ROSA, 1991)

O grau de ramificações do PEBD varia desde 5 ramificações por 1000 átomos de carbono, até 20 a 40 ramificações. As ramificações podem ser de dois tipos, ramificações de transferência de cadeia intermolecular, que ocorrem a partir de reação como a demonstrada na

figura 11 (a), estas são geralmente mais longas que a cadeia principal, e influencia na viscosidade do polímero em solução, também afetam no grau de cristalização, temperatura de transição e aspectos cristalográficos. A segunda reação é a transferência de cadeia intramolecular, figura 11 (b) estas ramificações são compostas principalmente por n-butila, porém podem aparecer etila e n-hexila, estes em proporções menores, nesta situação, o polietileno apresenta menos cristalinidade que na anterior e maior desordem cristalina (ROSA, 1991; COUTINHO *et al.*, 2003)

Figura 11: Ramificações: a) transferência de cadeia intermolecular, b) transferência de cadeia intramolecular.



(COUTINHO *et al.*, 2003)

A reação para a produção do polietileno de baixa densidade, é altamente exotérmica, sendo essa uma das principais dificuldades, a remoção do excesso de calor do meio reacional, atribuído a este fator, também estão associadas a grande quantidade de ramificações de cadeia, cadeias estas que tem grande influência nas qualidades do polímero como já mencionado em capítulos anteriores. (COUTINHO *et al.*, 2003)

2.5 Ideia sócio ambiental: reciclagem do polietileno

O conceito de reutilização de materiais descartados para formação de novos produtos, não pode ser considerado algo novo. A partir de estudos, é possível perceber, que antes da industrialização já haviam mecanismos que aplicavam esse conceito em materiais que mais tarde seriam descartados e posteriormente seriam transformados em novos produtos. (CERQUEIRA, 2010)

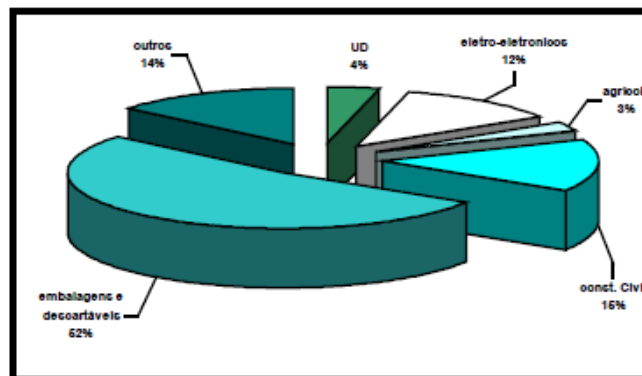
Todo nosso sistema produtivo parte da premissa de criar mercadorias para troca financeira, com o objetivo de agregação de valor a partir de transformação de recursos naturais em produtos comercializáveis, porém com o crescimento e desenvolvimento de todo o sistema produtivo e a modificação da tecnologia, houve um certo afastamento do desenvolvimento social sustentável. (CERQUEIRA, 2010)

O desenvolvimento sustentável deve ser uma combinação entre valor econômico, social e ambiental, uma pesquisa divulgada pela Science Advances, em 2017, mostra que dos 8,3

bilhões de toneladas de plástico produzidos, apenas 9% foi reciclado. Mesmo com o aumento na reciclagem em alguns países, como o Brasil, há um saldo significativo entre o que é produzido/consumido e reciclado. A grande maioria dos plásticos torna-se resíduo em menos de um ano, ou após um único uso, e o impacto destes resíduos torna-se ainda mais grave quando não são descartados de forma adequada, ficando dispersos no meio ambiente. (OLIVEIRA, 2012)

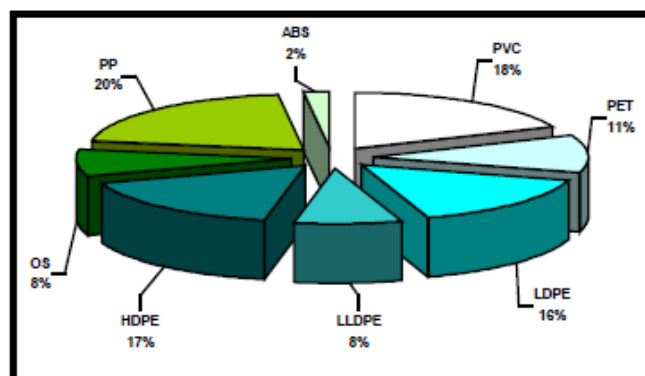
As possibilidades de transformações dos polímeros resultam de um alto índice tecnológico e no desenvolvimento dos plásticos. A redução do custo da produção, a alta produtividade, baixo consumo de energia e insumos básicos, baixo peso molecular (leveza), fácil coloração, variedade de acabamento, possibilidade de formas complexas entre outros são algumas das características responsáveis pelo seu progresso. Porém, a falta de programas consistente no país para o avanço do desenvolvimento é uma desvantagem para esse tipo de processo. As figuras 12 e 13 demonstram como está distribuída a produção de polímeros pelo país. (CERQUEIRA, 2010)

Figura 12: Principais segmentos de transformação de plástico no mercado nacional.



(ABIPLAST, 2004)

Figura 13: Principais plásticos consumidos no Brasil.



(ABIPLAST, 2004)

Diante deste cenário e partindo da informação que os polímeros provém do petróleo, este material acaba sendo taxado como vis ambiental. E alguns aspectos sócio econômicos dificultam o reprocessamento deste material, como por exemplo, o preço da matéria prima virgem e a falta de um programar de coleta eficiente e o descarte incorreto. (CERQUEIRA, 2010; ABIPLAST, 2018)

Mesmo a reciclagem estando em ascensão nos dados nacionais, ainda sim temos um vasto caminho a ser percorrido, segundo dados da associação brasileira da indústria de plásticos, o índice de reciclagem está em torno de 26% do total de embalagens produzidas. (ABIPLAST, 2018)

Muitas empresas brasileiras e de todo o mundo tem se esforçado em busca de soluções economicamente viáveis a fim de melhorar a imagem dos produtos reciclados, buscando meios também de aplicar esse material alternativo em produtos sofisticados agregando assim maior valor. (YUGUE, 2020)

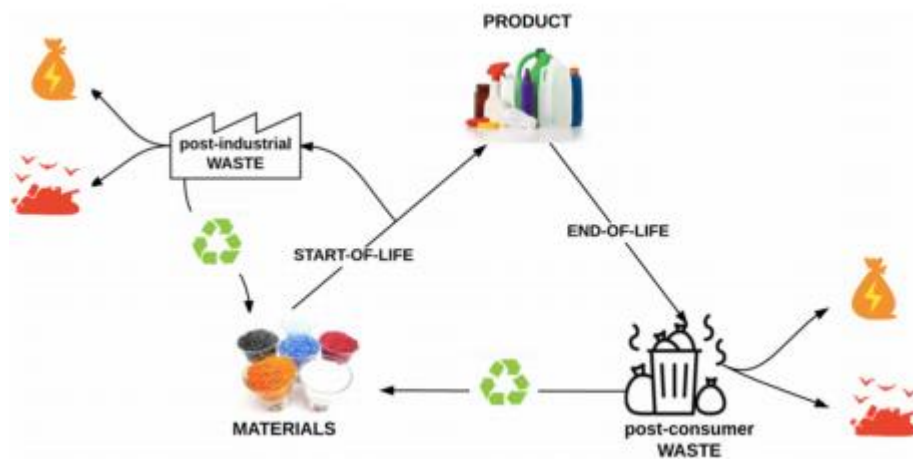
3. RECICLAGEM DE POLÍMEROS

Com o crescimento populacional, se intensifica também necessidade de as pessoas adotarem melhores condições de vida, com isso, o consumo de polímeros teve um aumento significativo. (ACHILIAS *et al*, 2007)

A grande maioria dos polímeros sintéticos é projetada visando desempenho e durabilidade, porém com a vida útil considerada pequena (40% desses materiais tem duração de cerca de 1 mês) e a degradação demorada desse material é um dos principais motivos para o grande crescimento de resíduos sólidos. (ACHILIAS *et al*, 2007; HONG E CHEN, 2017)

Conforme apresentado na figura 14, dependendo da rota escolhida, os polímeros podem ser direcionados para a reciclagem, recuperação de energia ou aterros sanitários. (REGAERT *et al*, 2017)

Figura 14: Ciclo de vida de materiais poliméricos



(REGAERT *et al*, 2017)

Teoricamente, todo termoplástico é reciclável, podendo assim, voltar a prestar serviço à comunidade. Existem atualmente três abordagens disponíveis para o processamento de resíduos poliméricos, reciclagem mecânica, reciclagem química e reciclagem energética.

A reciclagem também pode ser dividida em:

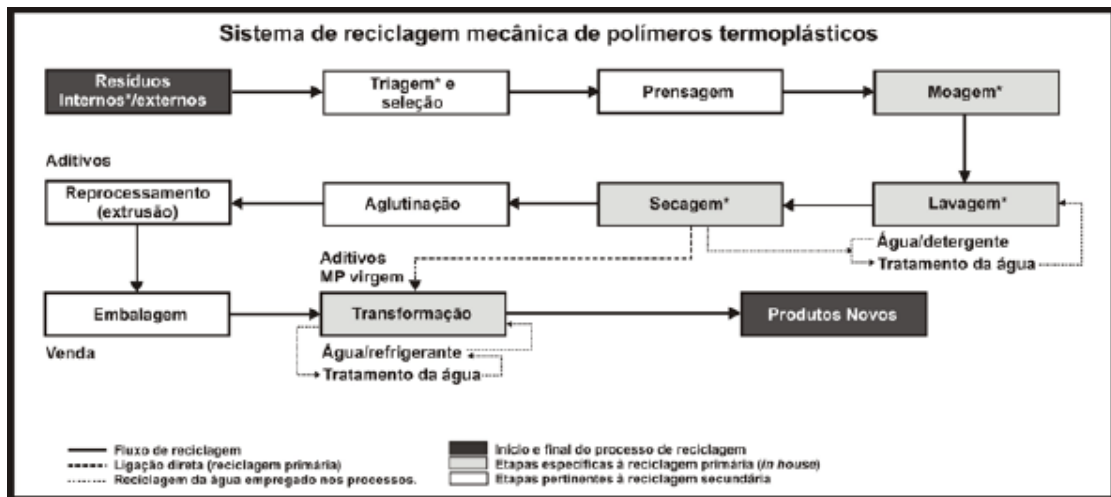
- Reciclagem primária: quando a matéria prima é de fonte extremamente confiável, provenientes de linha de produção (canais de injeção, aparas corte, etc) neste caso, geralmente o processo utilizado para reciclagem inicia-se na moagem, lavagem secagem e reprocessamento. Como produto final temos um material com propriedades semelhantes a resina virgem. (CERQUEIRA, 2010; SPINACÉ; PAOLI, 2005; ZANIN E MANCINI, 2015)

- Reciclagem secundária: aplica-se quando a matéria prima prove de resíduos sólidos urbano, seu processamento inicia-se com a seleção, moagem, lavagem, secagem e reprocessamento. Seu produto final é destinado para utilização industrial e tem propriedades inferiores as da resina virgem. (SPINACÉ; PAOLI, 2005; ZANIN E MANCINI, 2015)
- Reciclagem terciária: quando o processo utilizado se baseia na despolimerização, ou seja, é promovida a decomposição química controlada do material tendo como produto o oligômero, monômeros e substancia com baixa massa molecular. Esses produtos futuramente poderão ser submetidos a novos processos de polimerização e processamento. (SPINACÉ; PAOLI, 2005; ZANIN E MANCINI, 2015)
- Reciclagem quaternária: baseia-se no processo de combustão, com a finalidade de utilizar o conteúdo energético. Neste processo o produto final são a energia e emissão de gases. (SPINACÉ; PAOLI, 2005; ZANIN E MANCINI, 2015)

3.1 Reciclagem mecânica

É a mais difundida nos meios, pois não necessita de grandes tecnologias para implementa-la. Ocorre quando os polímeros são separados dos contaminantes e é reprocessado, pode ser viabilizado através da extrusão, injeção, termoformagem, moldagem por compressão, entre outros processos. É necessário seguir algumas etapas para este tipo de reciclagem: coleta, separação dos resíduos poliméricos, moagem, lavagem, secagem e processamento para assim chegar ao produto acabado como representado na figura 15. As etapas podem ocorrer em ordem diferentes, serem repetidas ou desconsideradas de acordo com a necessidade de processamento. (ACHILIAS *et al*, 2007; CERQUEIRA, 2010; SPINACÉ; PAOLI, 2005)

Figura 15: Sistema de reciclagem mecânica de polímeros termoplásticos.



(CERQUEIRA, 2010)

A reciclagem mecânica é a mais utilizada para o reprocessamento de termoplásticos, mas também poderá ser utilizada para borrachas dependendo da sua composição, poder ser empregada na reciclagem primária e secundária, sendo que a mistura de plásticos diferentes leva a produção de produtos finais com característica e propriedades mecânicas inferiores. (CERQUEIRA, 2010)

3.2 Reciclagem química

A reciclagem química ou reciclagem terciária, visa converter os polímeros novamente em monômeros iniciais ou em demais produtos químicos. O material resultante desta conversão volta para as empresas como matéria-prima para serem utilizados novamente nos processos industriais, ou são utilizados como combustíveis de transporte. (GARFORTH et al., 2004)

Este método também pode ser chamado de reciclagem de matéria prima, porém, há uma certa diferença entre os termos, na “reciclagem de matéria prima”, o produto resultante ou final pode ser utilizado para diversas finalidades, que não a produção do material original, já na “reciclagem química” seus resultados só podem ser utilizados para a produção do material de origem. (MONTEIRO, 2108)

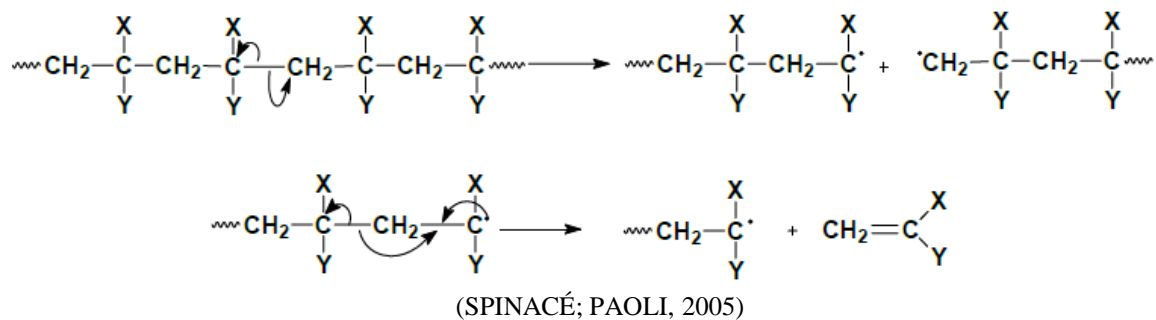
Este tipo de reciclagem pode ser abordado de três maneiras diferentes, despolimerização, oxidação parcial e fissuração (térmica, catalítica e hidrocracking). (GARFORTH et al., 2004)

Como já mencionado, os polímeros são divididos em polímeros por condensação e polímeros por adição, no caso deste primeiro, que incluem materiais como poliamidas, poliésteres, nylon, tereftalato de polietileno (PET), podem ser despolimerizados a partir de uma síntese reversível aos diácidos e dióis ou diaminas iniciais. Já no caso dos polímeros por adição,

que inclui materiais com poliolefinas, que representam cerca de 60% a 70% dos resíduos urbanos, não podem ser despolimerizados em seus oligômeros originais, porém, por meio da técnica, nos resultados obtidos de polimetilmetacrilato (PMMA) foi relatado um rendimento de 98%. (GARFORTH et al., 2004)

A figura 16 demonstra o mecanismo de iniciação e propagação de despolimerização do polimetilmetacrilato (PMMA). (SPINACÉ; PAOLI, 2005)

Figura 16: Despolimerização do polimetilmetacrilato.



Outra forma de reciclagem química, é a denominada oxidação parcial e degradação térmica, uma vez que polímeros são submetidos a altas temperaturas, a combustão direta pode ser prejudicial para o meio ambiente devido ao alto teor de emissão de gases gerados na reação. A oxidação parcial, permite que essa queima seja realizada (na presença de oxigênio ou vapor), no então pode gerar uma mistura de hidrocarbonetos e gás de síntese (CO e H₂), a quantidade e a qualidade vão depender do polímero utilizado, alguns autores demonstram as possibilidades de recuperação de energia, a partir de processos gaseificação. Já na degradação térmica, a queima dos polímeros é realizada sem a presença de oxigênio, neste processo fortemente endotérmico, as moléculas mais pesadas são transformadas em moléculas com menor massa molar devido ao processo de pirólise. (MIRANDA, 2016; GARFORTH et al., 2004)

A principal vantagem no processo de pirólise é a possibilidade de transformar um material de baixa densidade de energia em produtos com alta densidade de energia, esta técnica foi adotada como uma alternativa de conversão de materiais plásticos em produtos úteis. O processo de pirólise rápida acontece com uma temperatura final de até 700°C ou na presença de um catalizador a uma temperatura moderada de aproximadamente 500°C, neste processo aumenta-se o rendimento gasoso e a qualidade do combustível líquido. Porém, ainda não existe uma aplicação em larga escala para este tipo de reciclagem. (DAS; TIWARI, 2018)

3.3 Reciclagem energética

A reciclagem energética baseia-se na utilização de seu conteúdo energético através de incineração, pirólise, e recuperação gasosa a partir de aterros sanitários, este tipo de reciclagem é muito utilizada no Japão, onde os resíduos plásticos são pré-separados, nesta etapa não identificados materiais combustíveis e não combustíveis, após a separação são incinerados, através da energia liberada pode-se gerar eletricidade, vapor ou calor. (SPINACÉ; PAOLI, 2005)

Os polímeros são hidrocarbonetos, devido a isso, são ótimas fontes de energia, a quantidade de calor liberada pela combustão de cada material vai depender do poder calorífico dele. A média entre os polímeros é de 35 MJ/kg, em comparação com papel e lixo orgânico que possuem poder calorífico de 16 MJ/kg e 3 MJ/kg respectivamente. A partir destes valores é possível identificar que os plásticos apresentam um alto potencial energético. A tabela 01 representa o potencial energético de diversos polímeros. (ANDRADE, 2019)

Tabela 1: Potencial energético dos polímeros.

Polímero	Poder calorífico (MJ/kg)
Polietileno (PE)	41,8
Polipropileno (PP)	30,9
Policloreto de Vinila (PVC)	13,7
Poliamida (PA)	36,8
Poliestireno (PS)	39,0
Politereftalato de Etileno (PET)	21,8
Epóxi	30,0

(ANDRADE, 2019)

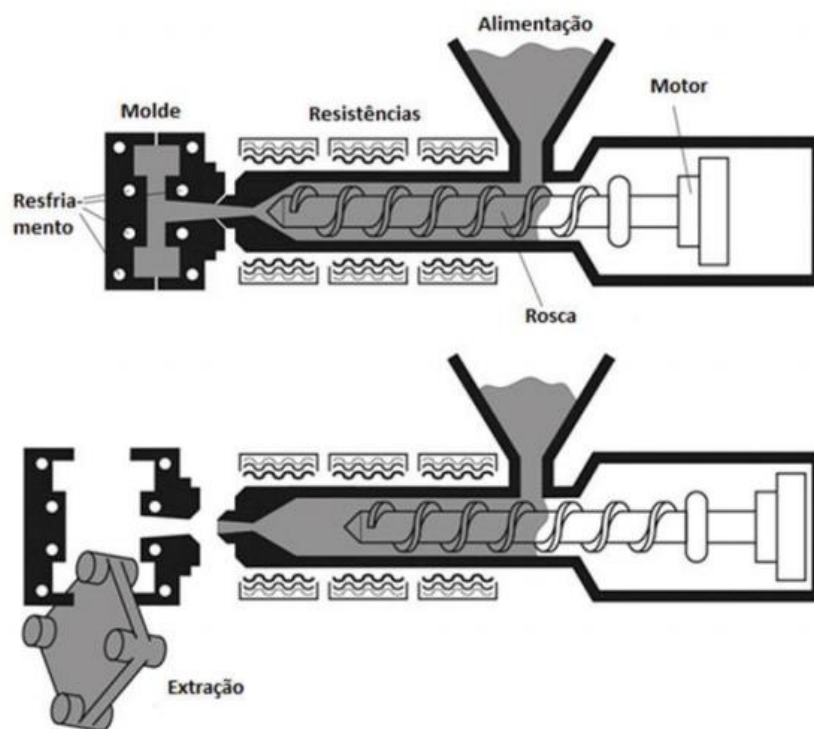
Apesar das vantagens da reciclagem energética, esta metodologia tem concentrado estudos e críticas devido ao ponto de vista ambiental e econômico, a ustão de materiais poliméricos pode causar danos nos equipamentos a partir da reação entre o cloreto de hidrogênio proveniente da decomposição do polímero com o vapor de água, gerando ácido clorídrico, que é altamente corrosivo, e poluição ambiental consequente da liberação dos gases liberados por esses materiais, tais como, cloro, cloreto de hidrogênio e dioxinas. (FORLIN; FARIA, 2002)

3.4 Reciclagem do polietileno de baixa densidade

O polietileno pode ser reprocessado de várias maneiras:

- Moldagem por compressão: Este método é pouco utilizado para o polietileno, porém não descartado, O material é colocado em um molde pré-aquecido a aproximadamente 150°C, sendo comprimido até a forma desejada, após atingir o formato ideal, a forma é resfriada. Este processo é demorado, pois o molde deve ser aquecido e resfriado a cada ciclo. (ABIPLAST)
- Moldagem por injeção: O material é depositado através de um funil que alimenta a injetora, a partir daí é direcionado para uma rosca que o empurra, essa rosca promove o cisalhamento e homogeneiza o polímero, com resistências na parte externa, o material é aquecido até seu ponto de fusão, ainda sendo empurrado pela rosca até a outra extremidade da máquina, onde chega ao bico injetor, que aplica o material no molde desejado, o polímero então é injetado e ocupa os espaços vazios do molde, após o resfriamento, o material já está conformado na forma desejada, este processo é muito utilizado para o polietileno e podemos ver a representação na figura 17. (ABIPLAST)

Figura 17: Moldagem por Injeção.

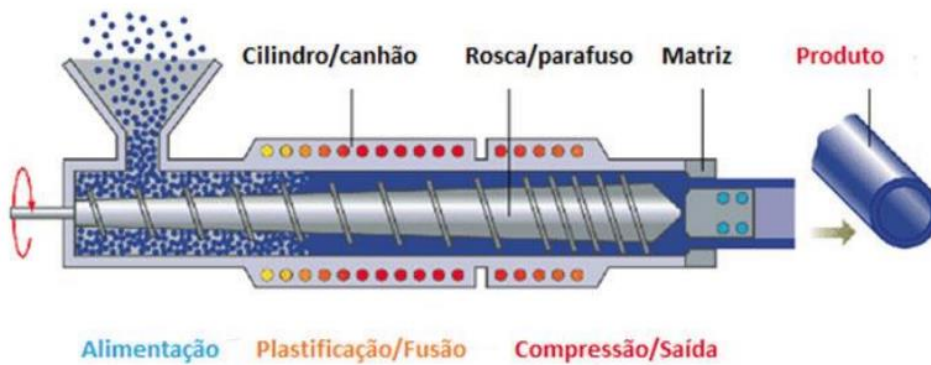


(ABIPLAST)

- Moldagem por extrusão: Considerado o mais importante dentre os processos de moldagem, o significado da palavra extrudar é “empurrar”, e este processo não é somente utilizado para polímeros, pode ser aplicado para metais, argilas, alimentos,

etc. Este processo consiste em forçar a passagem do plástico como material granulado através de um cilindro aquecido, este material é transportado através de uma ou duas rosca sem fim (dependendo do equipamento) que através de todo o caminho possibilitam a mistura, compactação e retirada de gases liberados durante o processo. Na saída do cilindro, o plástico é comprimido através de um perfil desejado, que dá formato ao produto. (ABIPLAST)

Figura 18: Moldagem por extrusão



(ABIPLAST)

Na empresa Miraplast, onde todo estudo deste trabalho foi realizado, é utilizado reprocessamento através da extrusão do material, para posteriormente ser utilizado para a fabricação de sacos e sacolas.

4. ESTUDO DE CASO: METODOLOGIA

Para o desenvolvimento deste trabalho, foram realizadas visitas na empresa, acompanhando seu processo industrial, com os dados coletados pudemos desenvolver sugestões de melhorias tanto para o processo em si, quanto para a qualidade de seu produto final.

Também foram necessárias a realização de análises dos materiais envolvidos, o material a ser analisado foi enviado para um laboratório externo especializado em análises térmicas, a partir dos laudos emitidos foi possível dar continuidade ao trabalho.

5. ESTUDO DE CASO: COLETA DE DADOS

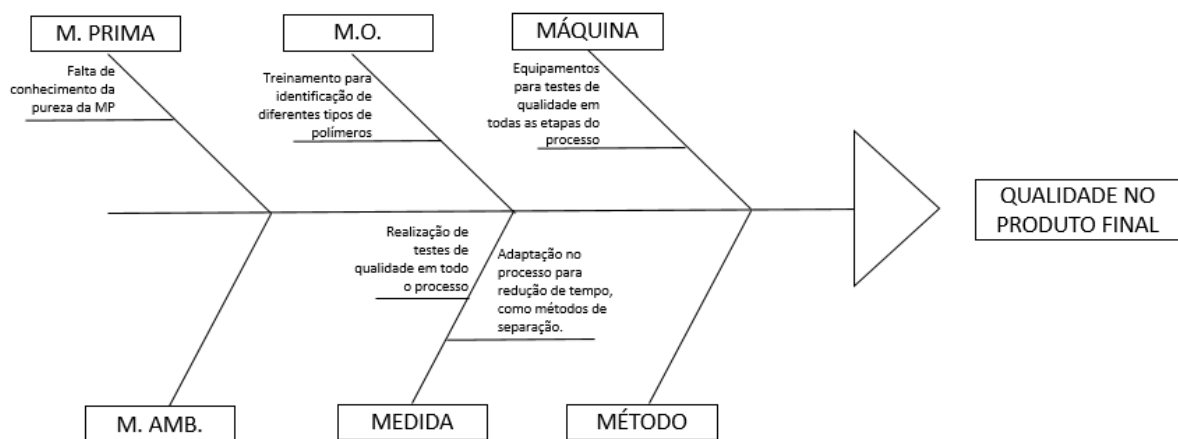
A coleta de dados realizada na Miraplast propôs mostrar o processo de reciclagem empregado em busca de melhorias. Desta forma todas as etapas foram avaliadas, dentre elas: recebimento, separação e identificação do material, lavagem, extrusão em grãos, extrusão filme e corte. Diante disso, foi possível identificar alguns dos problemas enfrentados, como demonstrado no diagrama de causa e efeito (figura 19) elaborado a partir de um levantamento realizado com o responsável pela produção da empresa.

O diagrama de causa e efeito ou diagrama de Ishikawa é uma ferramenta de qualidade, constantemente usada para dar suporte ao desenvolvimento e soluções de problemas, sua forma gráfica, representa fatores de influências (causa) a partir de um problema (efeito). (JUNIOR, 2010)

Para a elaboração do diagrama de causa e efeito, são necessárias as seguintes análises:

- Determinação do problema a ser estudado;
- Identificar e relatar as possíveis causas;
- Dispor o diagrama com as informações, agrupando as causas como mão de obra, matéria-prima, método, medida e meio ambiente, estes são os “6M”;
- A partir da análise do diagrama construído, verificar as causas verdadeiras;
- Correção do problema; (JUNIOR, 2010)

Figura 19: Diagrama de causa e efeito.



(FONTE: PRÓPRIA; 2020)

Diante de todas as informações apresentadas, o diagrama foi estruturado abordando os problemas que em comum acordo foram apontados como os mais urgentes.

- **Matéria Prima**

Toda a matéria prima é coletada em empresas parceiras, e são identificados apenas como polietileno de baixa densidade (PEBD), ou na maioria das vezes o material é nomeado com seu nome de mercado, tais como, EVA Padrão, Canela, Cristal Convencional, Cristal Industrial, EVA Premium, Expandido, Cristal Nitro. Não há estudos ou testes para verificação da real pureza do material recebido.

- **Mão de Obra**

A matéria prima recebida não vem separada por tipo de material, categoria e/ou densidade, dessa forma é necessária uma equipe destinada para esta função, com a demanda em alto crescimento, se faz necessário que a cada contratação, sejam realizados treinamentos e também a adaptação do colaborador para que possa realizar tal função, visto que, todo o material recebido é separado manualmente.

- **Máquina**

Com o crescimento da produção, notou-se a necessidade de processos de qualidade mais eficientes em todo o ciclo do produto, afim de minimizar erros e gerar uma melhor qualidade e garantia no produto final.

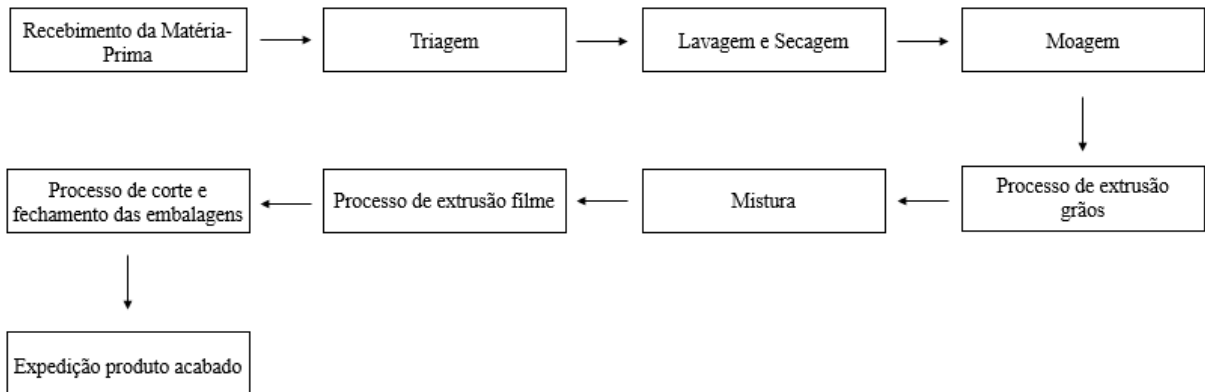
- **Medida**

Métodos mais eficazes e rápidos para análises do material recebido e para todo o processo de produção, e um método eficiente e viável para redução de tempo na separação da matéria prima e para retirada das etiquetas que hoje são apenas cortadas das embalagens.

6. PROCESSAMENTO: DA MATÉRIA-PRIMA AO PRODUTO ACABADO

A empresa, objeto deste estudo, utiliza um processo industrial pouco aplicada às empresas do ramo, poucas as empresas têm em sua planta o processo completo, desde o recebimento da matéria prima de empresas parceiras, até a expedição do produto acabado.

Figura 20: Fluxo do processo industrial.



(FONTE: PRÓPRIA; 2020)

Como demonstrado na figura 20, o processo inicia-se com o recebimento e armazenamento da matéria-prima, proveniente de indústrias parceiras, o material é recolhido e trazido para a empresa, onde fica armazenado (figura 21) até ser enviado para a área de triagem.

Figura 21: Armazenamento da matéria-prima.



(FONTE: PRÓPRIA; 2020)

Seguindo uma programação de produção pré-determinada pela gerência da empresa, a matéria prima é enviada para iniciar seu processamento (figura 22) onde passa pela área de triagem, nesta etapa é feita a separação por cor, tipo de material, também é feita a retirada das

etiquetas e a separação das embalagens sujas para que possam passar pelo processo de lavagem e secagem.

Figura 22: Processamento da Matéria Prima: a) triagem, b) triagem, c) separação por cor, d) lavagem e secagem, e) lavagem e secagem, f) lavagem e secagem.



(FONTE: PRÓPRIA; 2020)

Após a separação concluída, os plásticos são moídos e fragmentados em pequenas partes e levados até a área de extrusão (figura 23) nesta etapa, a matéria-prima se torna uma massa plástica uniforme, e na saída da extrusora o cabeçote faz com que essa massa se torne um grande espaguete, que é resfriado e cortado em granulados que são transformados em pallets (grãos plásticos).

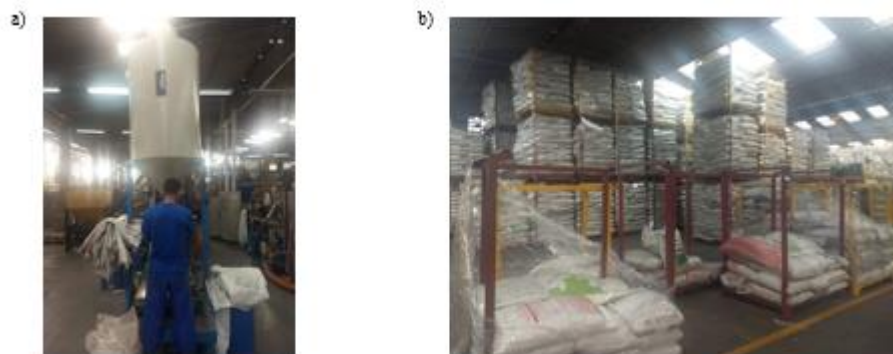
Figura 23: Área de extrusão: a), b) e c) Extrusão, d) cabeçote da extrusora, e) saída grãos plásticos, f) pallets.



(FONTE: PRÓPRIA; 2020)

Quando os pallets saem da extrusora, passam por uma centrífuga, para que possam secar e assim são ensacados e armazenados, figura 24.

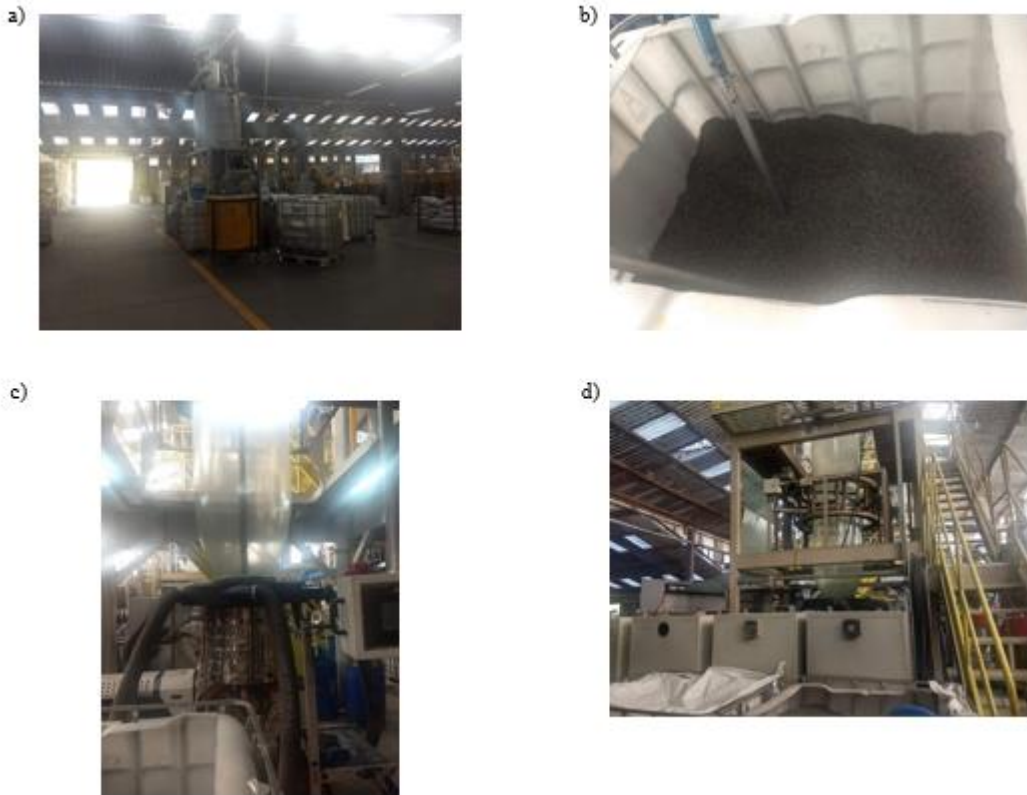
Figura 24: Secagem e ensacamento dos pallets: a) centrífuga, b) armazenamento.



(FONTE: PRÓPRIA; 2020)

Os pallets passam por uma mistura para atingir a cor do produto final solicitado pelo cliente, e é então enviado para a área de extrusão para que possa ser transformado em filme dando início a formatação final do produto, figura 25.

Figura 25: Mistura e extrusão filme: a) processo de mistura, b) pallets misturados, c) e d) extrusão filme.



(FONTE: PRÓPRIA; 2020)

A partir deste filme, a embalagem é fechada de acordo com as especificações do tipo de produto solicitado pelo cliente e se assim for solicitado também é realizado a estampa do produto, figura 26.

Figura 26: Finalização do processo: a) estamparia, b) fechamento das embalagens.



(FONTE: PRÓPRIA; 2020)

6.1 Foco e resolução do problema

Dentre todos os problemas que podem ser enfrentados por uma empresa, a falta de conhecimento das condições da matéria-prima recebida é uma das mais críticas, pois sem as informações necessárias, não é possível saber as condições de processamento corretas para o material.

6.1.1 Separação inicial

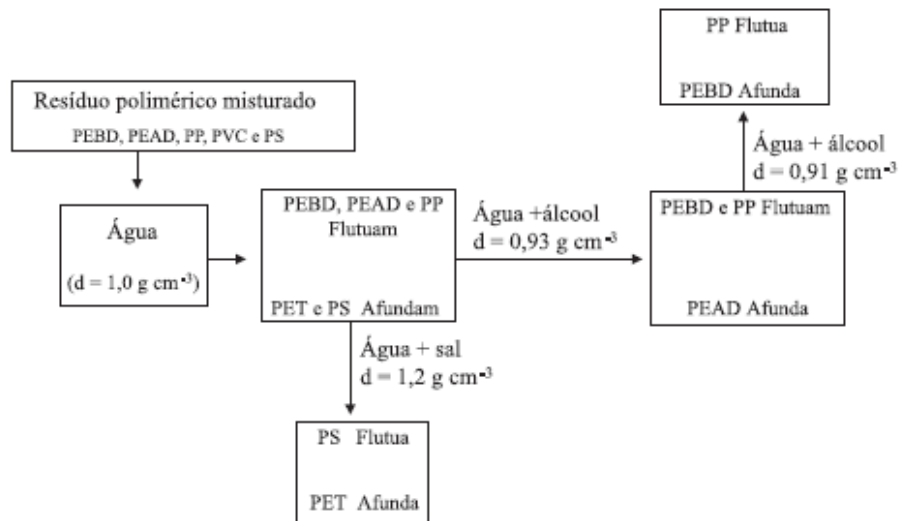
A separação inicial é muito importante, a partir dela que são detectados a presença de macro contaminantes, como o papel das etiquetas e outros polímeros que por ventura possam estar misturados. (SPINACÉ; PAOLI, 2005)

Com a retirada da matéria-prima em empresas parceiras, não é possível saber as reais características deste material, sua classificação ou sua pureza, dessa forma, ao chegar na empresa, todo o material é separado manualmente, elevando o tempo para início da produção e gerando custos com mão de obra, mesmo com o alto conhecimento da equipe que faz a separação, a incerteza é grande, pois não eram feitos teste para garantir que o polímero que foi recebido e separado é realmente um polietileno de baixa densidade.

Uma das soluções encontradas, foi a separação automatizada, baseando-se na diferença de densidade, utilizando tanques de flotação. (SPINACÉ; PAOLI, 2005)

Em um tanque com água são colocados os polímeros a serem separados, PEBD, PEAD e PP flutuam, pois, sua densidade é menor que a densidade da água, já o PET e PS afundo por terem uma maior densidade, nosso produto de interesse é o polietileno de baixa densidade (PEBD), para separa-lo dos demais adiciona-se álcool à água, diminuindo sua densidade, dessa forma, conseguimos separar o polietileno de alta densidade (PEAD) restando apenas o PEBD e o PP (polipropileno), neste caso é necessário diminuir ainda mais a densidade da água, isso é possível adicionando um pouco mais de álcool a esta mistura, dessa forma o PEBD irá afundar e poderemos separa-lo do PP, figura 27. (SPINACÉ; PAOLI, 2005)

Figura 27: Separação de polímeros por densidade.



(SPINACÉ; PAOLI, 2005)

Este método foi útil na planta apenas para pequenas quantidades, e após testes, concluiu-se que ainda sim, a separação manual é a melhor opção para a realidade da empresa. Contudo, foi implementado a confirmação da densidade por meio de um medidor de densidade adquirido pela empresa, onde são realizados testes rápidos por amostragem dos lotes recebidos e separados.

Figura 28: Medidor de densidade para sólidos e líquidos.



(FONTE: PRÓPRIA; 2020)

O equipamento fica disponível para testes quando necessário, seu fácil manuseio e análise rápida permite que os testes sejam realizados pelos colaboradores da empresa.

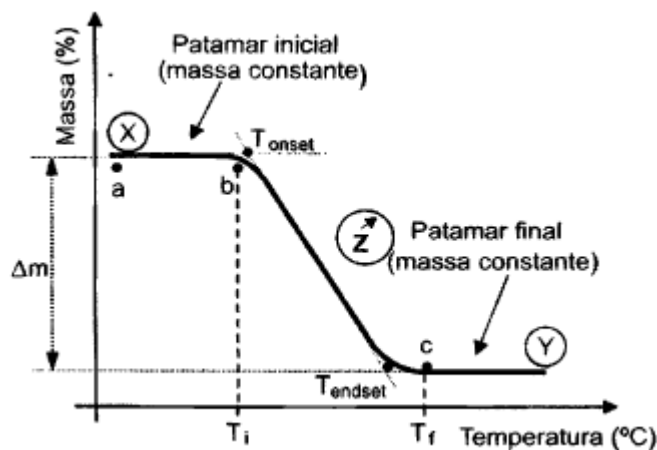
6.1.2 Processamento

A extrusão da matéria-prima realizada seguia os parâmetros pré-estabelecidos pela empresa, porém, não havia qualquer confirmação de que as temperaturas utilizadas na extrusora não estava degradando e/ou afetando a composição do PEBD.

A fim de identificar os comportamentos do polímero em questão, foram realizadas análises de TGA (termogravimetria) e DSC (calorimetria exploratória diferencial).

Na termogravimetria, a amostra é submetida à uma programação de temperatura controlada, onde é analisado a perda ou ganho de massa em função do tempo, a partir desta análise podemos conhecer as alterações sofridas pelo produto em questão mediante a temperatura, podendo assim identificar em que faixa de temperatura a amostra adquire composição química fixa e a temperatura em que começa a se decompor, também possibilita acompanhar reações como, oxidação, combustão, decomposição, entre outras, a figura 29 representa um modelo deste ensaio. (CANEVAROLO, 2003)

Figura 29: Modelo de um gráfico de análise de TGA.

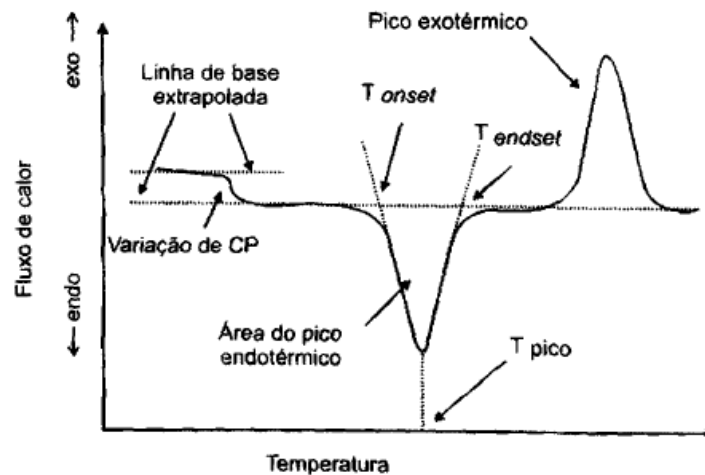


(CANEVAROLO, 2003)

Por meio do DSC podemos conhecer o comportamento do material sob temperatura, este ensaio mede a diferença de energia da amostra em comparação a um material de referência, em condições controladas de temperatura (aquecimento ou resfriamento) e tempo. Os eventos identificados podem ser de primeira ou segunda ordem, eventos de primeira ordem apresentam variação na entalpia, formando picos endotérmicos ou exotérmicos, como eventos endotérmicos podemos citar, fusão, perda de massa (a partir da vaporização da água, aditivos ou até mesmo produtos voláteis de reação ou decomposição), dessorção e reação de redução, já

cristalização, polimerização, cura, oxidação, degradação oxidativa, absorção, entre outros, são eventos exotérmicos. Eventos de segunda ordem apresentam deslocamento na linha base, e não formam picos, a partir deste evento podemos identificar a temperatura de transição vítrea (T_g) do material analisado, pode-se observar um exemplo desta análise na figura 30. (CANEVAROLO, 2003)

Figura 30: Modelo de um gráfico de análise de DSC.



(CANEVAROLO, 2003)

É também por meio do DSC que é possível prever o grau de cristalinidade do material em análise, a cristalinidade dos polímeros pode chegar até aproximadamente 90%, quanto maior for seu grau de cristalinidade, mais denso, duro e resistente será este material, a cristalinidade também interfere em sua ductilidade, ou seja, menor será sua propriedade de deformação. (CANEVAROLO, 2003)

Pode-se determinar o grau de cristalinidades de um polímero pela equação,

$$X\% = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m,c}} \times 100$$

Onde:

ΔH_m - É o calor de fusão da amostra;

$\Delta H_{m,c}$ - Representa o calor de fusão de um polímero hipoteticamente 100% cristalino;

A tabela 2 representa as temperaturas de fusão e índice de cristalinidade de alguns polímeros semicristalinos.

Tabela 2: Temperatura de fusão e índice de cristalinidade de alguns polímeros semicristalinos.

POLÍMERO	ABREVIATURA	TEMPERATURA DE FUSÃO (°C)	ΔH_f° (J/g)	CRISTALINIDADE (%)
Poliétileno de baixa densidade	PEBD	83 - 105	140	40 - 68
		105 - 120	140	45 - 75
		120 - 130	140	65 - 85
Poliétileno de alta densidade	PEAD	130 - 141*	(218 - 310) / 293*	75 - 95
Polipropileno	PP	112 - 208	207 - 209*	40 - 70
		160 - 165*		60 - 70
Poliamida 6	PA 6	220 - 260	(160 - 230) / 190*	20 - 45
Poliamida 11	PA 11	180 - 200	224	20 - 40
Poliamida 66	PA 66	(250 - 285) / 255*	(165 - 300) / 195*	35 - 60
Poli(tereftalato de etila semicristalino)	PET	(250 - 285) / 255*	(73 - 145) / 140*	...40
Poli(tetraflúor etileno)	PTFE	(190 - 355) / 327*	82* - 115	55 - 70

(*) valor mais frequentemente mencionado na literatura

(CANAVEROLO, 2003)

Foram enviadas amostras de três lotes diferenciados para a realização das análises, ambas identificadas como PEBD, estas amostras foram identificadas como amostra 01, amostra 02 e amostra 03.

As condições dos ensaios de DSC e TGA podem ser observadas nas tabelas 03 e 04.

Tabela 3: Condições das análises de DSC.

	FAIXA DE TEMPERATURA (°C)	TAXA DE AQUECIMENTO (°C/min)	GÁS UTILIZADO	VAZÃO DO GÁS (mL/min)
Condições da análise	25 a 300	10	N ₂	50
Porta amostras: Cadinho de alumínio				
Massa das amostras (mg):	AMOSTRA 01	5,620		
	AMOSTRA 02	6,050		
	AMOSTRA 03	5,480		

Tabela 4: Condições das análises de TGA.

ETAPA	FAIXA DE TEMPERATURA (°C)	TAXA DE AQUECIMENTO (°C/min)	GÁS UTILIZADO	VAZÃO DO GÁS (mL/min)
1	25 a 600	10	N ₂	50
2	600	Isoterma 5 min	N ₂	50
3	600 a 800	10	O ₂	50
4	800	Isoterma 10 min	O ₂	50
Porta amostras:		Platina		
Massa das amostras (mg):		AMOSTRA 01	10,006	
		AMOSTRA 02	10,580	
		AMOSTRA 03	10,260	

6.1.2.1 Análises de termogravimetria (TGA)

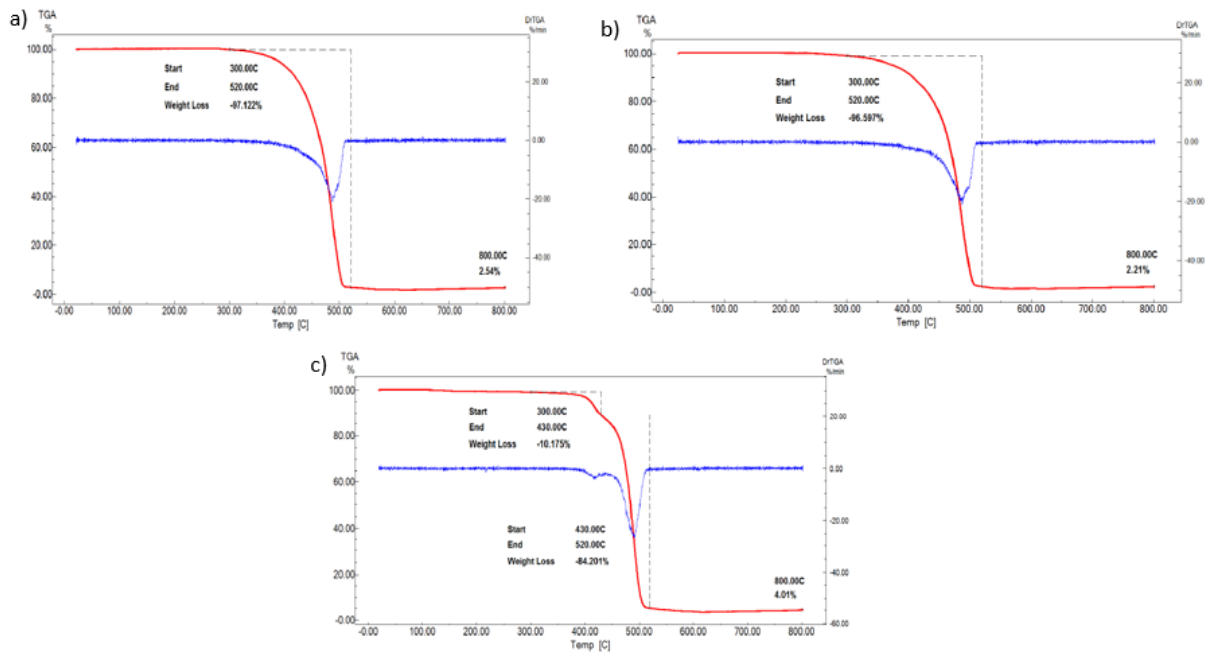
Os resultados das análises de TGA da amostra 01 e amostra 02 indicam a mesma faixa de temperatura de degradação com apenas perda de massa no intervalo de 300°C a 520°C, com porcentagens de perdas de massa de aproximadamente 98% e resíduo estável acima de 800°C em torno de 2% no qual está associado a material inorgânico do material, já a amostra 03 apresenta duas faixas de degradação, a primeira faixa apresenta-se de 300°C a 430°C com uma perda aproximada de 10%, a segunda degradação aparece no intervalo de 430°C a 520°C, com aproximadamente 84% de perda de massa, e resíduo estável em temperaturas acima de 800°C de 4%.

A tabela 05 relaciona todos os resultados apresentados, juntamente com as curvas do gráfico 01.

Tabela 5: Resultados das análises de TGA.

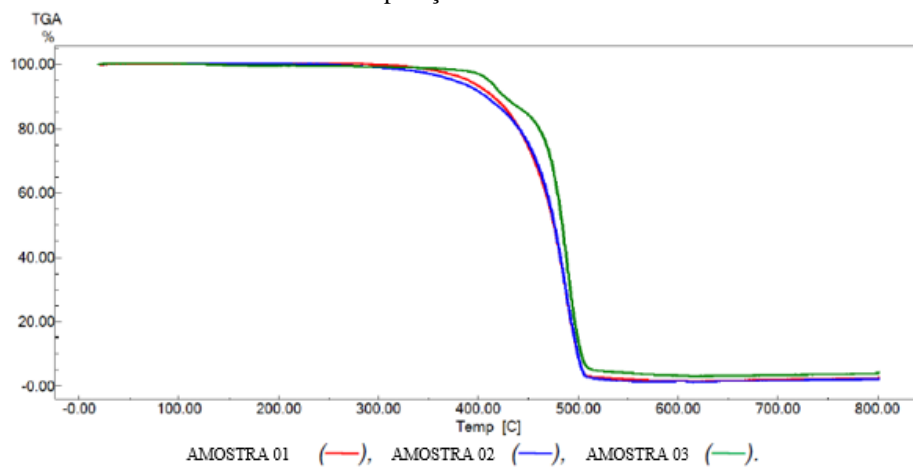
AMOSTRAS	FAIXA DE TEMPERATURA (°C)	TGA	
		PERDA DE MASSA (%)	RESÍDUO ESTÁVEL A 800 °C (%)
1	300 a 520	97,12	2,54
2	300 a 520	96,60	2,21
3	300 a 430	10,17	4,01
	430 a 520	84,20	

Gráfico 1: Curvas das análises de TGA: a) amostra 01, b) amostra 02, c) amostra 03.



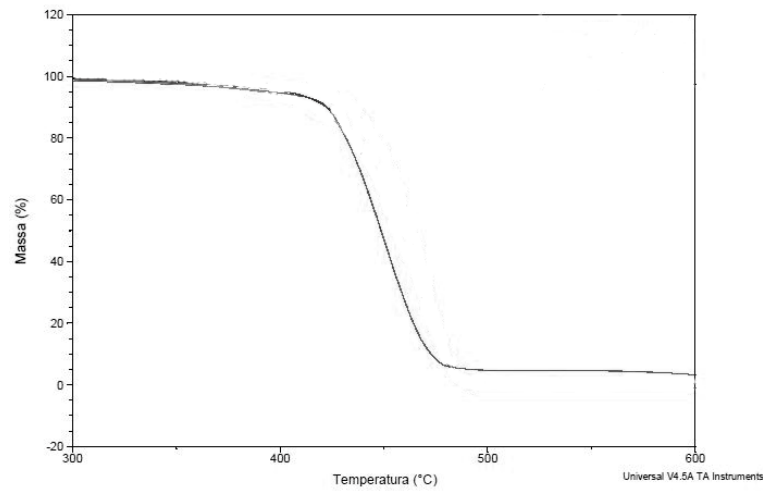
O gráfico 02 apresenta uma comparação entre as curvas de Termogravimetria das amostras abalizadas.

Gráfico 2: Comparação entre as curvas de TGA.



Com base na figura 31, uma curva de TGA do polietileno de baixa densidade extraída da literatura, é possível perceber que ambas têm um comportamento parecido, dessa forma, pode-se concluir que a amostra analisada é realmente um PEBD.

Figura 31: Referência de curva TGA do PEBD.



(ARNDT, A. et al, 2017)

A partir do momento que se tem as informações das temperaturas de degradação do material, providas da TGA, é possível realizar a análise de DSC, onde poderemos estudar seu comportamento sob temperatura.

6.1.2.2 Análises calorimetria exploratória diferencial (DCS)

Os resultados obtidos a partir das análises de DSC, as amostras 01 e 02 indicam duas temperaturas de fusão, a primeira variando entre 107°C a 115°C, a segunda variando entre 119°C a 130°C, considerando o segundo aquecimento o qual reflete as propriedades intrínsecas do material, ou seja, independe da quantidade de substância presente, estas temperaturas de fusão estão associadas ao polietileno de baixa densidade (PEBD).

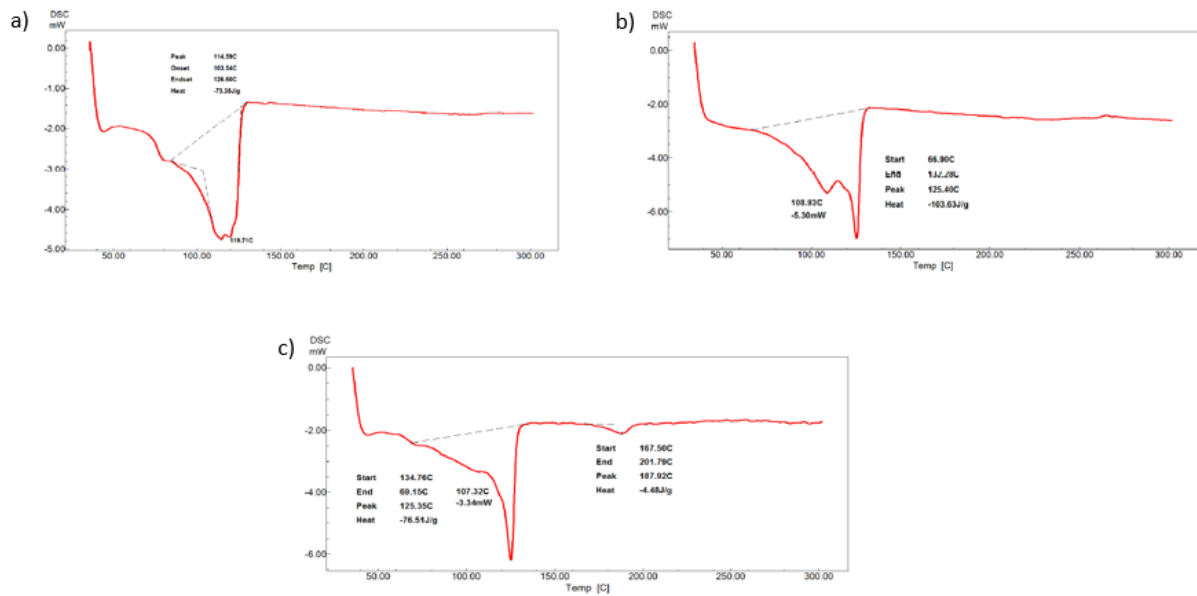
A amostra 03 apresenta ainda uma terceira temperatura de fusão em torno de 188°C, esta temperatura pode estar associada a uma contaminação por materiais como Poliamida (PO) ou Polióxido de Metileno (POM).

A tabela 06 relaciona os resultados obtidos, juntamente com as curvas do gráfico 03.

Tabela 6: Resultados das análises de DSC.

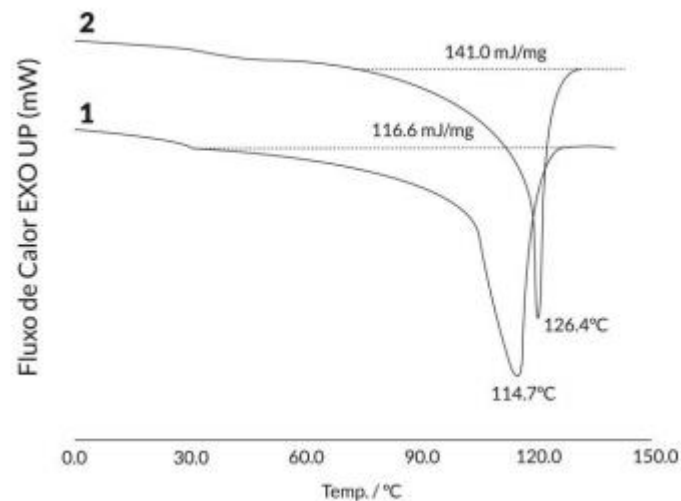
AMOSTRAS	DSC		
	Tm ₁ (°C)	Tm ₂ (°C)	Tm ₃ (°C)
1	114,59	119,71	-
2	108,93	125,40	-
3	107,32	125,35	187,92

Gráfico 3: Curvas das análises de DSC: a) amostra 01, b) amostra 02, c) amostra 03



A figura 32 representa uma curva de DSC retirada da literatura, seu comportamento não é igual ao das amostras analisadas, deixando ainda mais evidente que se tem uma mistura e não um polímero puro, porém suas temperaturas de fusão estão próximas.

Figura 32: Referência de curva DSC do PEBD.



(GARRY *et al.*, 2019)

Ainda com base nos resultados obtidos a partir das análises de DSC, foi possível realizar o cálculo da cristalinidade do material em questão, os resultados estão apresentados na tabela 07. As amostras 1 e 3 apresentam grau de cristalinidade em torno de 50%, já a amostra 2 apresentou uma taxa de cristalinidade de 74%.

Tabela 7: Grau de cristalinidade das amostras.

CRISTALINIDADE DAS AMOSTRAS	
AMOSTRA	CRISTALINIDADE (%)
1	52
2	74
3	55

Com base na literatura, e considerando as temperaturas de fusão do segundo aquecimento, as quais se referem as propriedades intrínsecas do material, as taxas de cristalinidades das amostras 01 e 02 estão de acordo com o esperado, já a taxa apresentada pela amostra 03 está abaixo do esperado, como apresentados nas tabelas 08 e 09, esta diferença pode ter sido causada devido a contaminação presente na amostra.

Tabela 8: Cristalinidade e temperatura de fusão.

CRISTALINIDADE DAS AMOSTRAS				
AMOSTRA	CRISTALINIDADE (%)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	T _{m3} (°C)
1	52	114,59	119,71	-
2	74	108,93	125,40	-
3	55	107,32	125,35	187,92

Tabela 9: Características do PEBD.

POLÍMERO	ABREVIATURA	TEMPERATURA DE FUSÃO (°C)	ΔH_f^0 (J/g)	CRISTALINIDADE (%)
Polietileno de baixa densidade	PEBD	83 - 105	140	40 - 68
		105 - 120	140	45 - 75
		120 - 130	140	65 - 85

(CANAVEROLO, 2003)

7. CONCLUSÃO

Pelos resultados obtidos neste trabalho, foi possível confirmar que o material recebido e processado pela empresa Miraplast é o polietileno de baixa densidade, foi possível ainda identificar a contaminação em uma destas amostra, porém, em baixas concentrações.

Dada a importância do assunto, faz-se necessário a constante análise das matérias primas recebidas pela empresa, a correta pré-avaliação do material antes do processamento é de suma importância para prevenção de perdas de matéria prima, tempo e em alguns casos danos nos equipamentos da empresa.

Ainda a partir dos resultados obtidos através deste trabalho, foi possível apresentar a todos os colaboradores o comportamento do material mediante a temperatura, expor com detalhes e embasamento suas características, e ressaltar a importância do controle de temperatura dos equipamentos de extrusão e da prévia separação do material.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPLAST. Disponível em <www.abiplast.org.br/sala-de-imprensa/índice-de-recicagem-esta-em-torno-de-26-do-total-de-embalagens-produzidas-no-brasil/> Acesso em: 30 de março de 2019.

ACHILIAS, D. et al. **Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP)**. Journal of hazardous materials, v. 149, n. 3, p. 536-542, 2007. ISSN 0304-3894.

ANDRADE, R. D. S. D. **Processo de reciclagem de polímeros termoplásticos**. 2019. Universidade Federal do Rio Grande do Norte

ARNDT, A. et al . **Avaliação das propriedades físico-químicas de nanocompósitos de polietileno linear de baixa densidade e montmorilonita organofílica obtidos por extrusão**. Matéria (Rio J.), Rio de Janeiro , v. 22, supl. 1, e11943, 2017 . Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1517-70762017000500437&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 26 Oct. 2020. Epub Jan 08, 2018. <https://doi.org/10.1590/s1517-707620170005.0279>.

ATKINS, P; JONES, L. **Princípios da química: Questionando a vida moderna**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

BARBOSA, A. L; et all; **Polietileno de baixa densidade - PEBD: mercado, produção, principais propriedades e aplicações**. Revista Espacios, v. 38, n 17, p. 10-20, 2017, ISSN 0798 1015.

CALLISTER, W. D; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução**. 9. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2016. 881 p.

CANEVAROLO, S. J. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003.

CERQUEIRA, V. **Reciclagem de Polímeros: Questões Sócio-ambientais em Relação ao Desenvolvimento de Produtos**. Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Design-P&D DESIGN, 2010.

COUTINHO, F. M.; MELLO, I. L.; LUIZ, C. **Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações**. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003. ISSN 1678-5169.

DAS, P; TIWARI, P. **Valorization of packaging plastic waste by slow pyrolysis**. Resources, Conservation And Recycling, [s.l.], v. 128, p. 69-77, jan. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.09.025>.

FORLIN, F. J.; FARIA, J. A. F. **Considerações sobre a reciclagem de embalagens plásticas**. Polímeros, São Carlos, v.12, n.1, p.1-10, 2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282002000100006&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 07 jul. 2020.

GARFORTH, A. A. et al. **Feedstock recycling of polymer wastes**. Current Opinion in Solid State and Materials Science, v. 8, n. 6, p. 419-425, 2004. ISSN 1359-0286.

GARRY, B. C *et al.* **Estudo térmico do PEAD e PEBD através de análise térmica diferencial scanning calorimeter (DSC)**. 2019. 11 f. TCC (Graduação) - Curso de Química, Oswaldo Cruz, São Paulo, 2019. Disponível em: https://oswaldocruz.br/revista_academica/content/pdf/Edicao_20_BRUNO_C_GARY.pdf. Acesso em: 26 out. 2020

GRILLO, C. C. **Reciclagem de rejeitos de polietileno de baixa densidade provenientes de uma cooperativa de catadores na forma de madeira plástica**. 2016. Universidade de São Paulo

HONG, M.; CHEN, E. Y.-X. **Chemically recyclable polymers: a circular economy approach to sustainability**. Green Chemistry, v. 19, n. 16, p. 3692-3706, 2017.

JUNIOR, C. **Aplicação da ferramenta da qualidade (diagrama de Ishikawa) e do PDCA no desenvolvimento de pesquisa para a reutilização dos resíduos sólidos de coco verde**. NGEPRO – Inovação, gestão e produção, v. 2, n. 09, 2010.

JUNIOR, C; VICENTE, S. **Ciência dos Polímeros: Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros**. São Paulo: Artliber, 2010

LABORATÓRIO DE POLÍMEROS, U. **Estudo do reprocessamento de polietileno de baixa densidade (PEBD) reciclado do processamento de extrusão de filmes tubulares**. Polímeros, v. 20, n. 4, p. 269-274, 2010.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. Editora E-papers, 2001. ISBN 8587922254.

MANO, E B; MENDES, L C. **Introdução a Polímeros**. 2. ed. São Paulo: Blucher, 1999.

MIRANDA, D. M. V. **Degradação térmica e catalítica dos polímeros poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) (abs) e poliestireno de alto impacto (hips) oriundos de resíduos eletroeletrônicos**. 2016. 217 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Coppe, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016. Disponível em: <<https://pantheon.ufrj.br/bitstream/11422/7425/1/871420.pdf>>. Acesso em: 08 abr. 2020.

MONSORES, K G de C et al. **Influência da radiação ultravioleta no comportamento mecânico de compósitos laminados de polietileno de baixa densidade (pebd) unidos por resina a base etilcianoacrilato e por silicone**. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 72., 2017, São Paulo. **Anais**. São Paulo: Abm Week, 2017. v. 72, p. 1985 - 1996.

MONTEIRO, A. R. D. **Contribuição da Reciclagem Química de Resíduos Plásticos para o Desenvolvimento Sustentável**. 2018. 339 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Coppe, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018. Disponível em: <<https://pantheon.ufrj.br/bitstream/11422/11604/1/885779.pdf>> Acesso em: 08 abr. 20.

OLIVEIRA, M. C. B. R. de. **Gestão de Resíduos Plásticos Pós-Consumo: Perspectivas para a Reciclagem no Brasil**. 2012. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Planejamento Energético, Coppe, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

PAOLI, M A de. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2009.

PIATTI, T. M.; RODRIGUES, R. A. F. **Plásticos: características, usos, produção e impactos ambientais**. Alagoas: Editora da Universidade Federal de Alagoas, 2005.

PISTOR, V.; CHIESA, A.; ZATTERA, A. J. **Estudo do reprocessamento de polietileno de baixa densidade (PEBD) reciclado do processamento de extrusão de filmes tubulares**. *Polímeros*, São Carlos, v. 20, n. 4, p. 269-274, 2010. Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282010000400007&lng=en&nrm=iso>. access on 30 Jan. 2020. Epub Nov 12, 2010. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282010005000045>.

ROSA, D. dos S. **Modificação de polietileno de baixa densidade, polipropileno isotático e suas blendas, por radiação gama**. 1991. 147 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1991

RAGAERT, K.; DELVA, L.; VAN GEEM, K. **Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste**. Waste Management, v. 69, p. 24-58, 2017. ISSN 0956-053X.

TAVARES, A. C. et al. **ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO GRAU DE CRISTALINIDADE NAS PROPRIEDADES NANOMECÂNICAS E VISCOELÁSTICAS DO PET**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 14. 2000. São Pedro, SP. p. 53701-53713. Disponível em: <https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbecimat/2000/Docs/TC407-021.pdf>. Acesso em: 30 maio 2020.

SANTOS, A. S. F.; AGNELLI, J. A. M.; MANRICH, S. **Tendências e desafios da reciclagem de embalagens plásticas**. Polímeros, [s.l.], v. 14, n. 5, p.307-312, dez. 2004. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282004000500006>.

SILVA, E. A. D.; MOITA NETO, J. M. **Possibilidades de melhorias ambientais no processo de reciclagem do polietileno**. Polímeros, v. 26, p. 49-54, 2016. ISSN 0104-1428. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282016000700008&nrm=iso >.

SIMAN FILHO, A. J.; SANFELICE, R. C. **Estudo bibliográfico sobre polímeros ambientalmente sustentáveis**. Revista Brasileira de Ciência, Tecnologia e Inovação, v. 3, n. 2, p. 131-148, 2019. ISSN 2359-4748.

SPINACÉ, M. A. S.; PAOLI, M. A. de. **A tecnologia da reciclagem de polímeros**. Química Nova, [s.l.], v. 28, n. 1, p.65-72, fev. 2005. Fap UNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422005000100014>.

VAN TOOREN, M.; LUZINOV, I. **Thermoplastic/thermoset grafted composites**: Google Patents 2019.

YUGUE, E. T. **Desafios e potenciais soluções para reciclagem de embalagens plásticas flexíveis pós-consumo no Brasil**. 2020. 231 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Ambientais, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2020.

ZANIN, M.; MANCINI, S. D. **Resíduos plásticos e reciclagem: aspectos gerais e tecnologia**. SciELO-EdUFSCar, 2015. ISBN 8576004577.

ANEXO A – Autorização da empresa Miraplast.



MIRA PLAST

Joanópolis, 04 de dezembro de 2020.

AUTORIZAÇÃO USO DE IMAGEM

A Empresa Miraplast Embalagens autoriza o uso de imagem aplicada no TCC da estudante Ana Paula Souza Saraiva, realizado no Centro Universitário Campo Limpo Paulista.

Sem mais.


Rodrigo Ferreira
Diretor Administrativo

Miraplast Emb. e Ger. Resíduos Eireli
CNPJ: 07.851.125/0001-74

Miraplast Embalagens e Gerenciamento de Resíduos Eireli,
Caixa Postal 45 • Joanópolis-SP • CEP: 12980-00 • www.miraplast.com.br • Tel: +55(11)4539.3104