



# COMPÓSITO DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE COM ALUMÍNIO DE EMBALAGENS LONGA VIDA E POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE<sup>1</sup>

Alessandra de Santana<sup>2</sup>  
Élen B. A. Vasques Pacheco<sup>3</sup>  
Leila Lea Yuan Visconte<sup>3</sup>  
Ana B. Abreu Santa Marinha<sup>4</sup>

## Resumo:

O trabalho avaliou a estabilidade térmica e o índice de fluidez do compósito polimérico de polietileno de baixa densidade com alumínio (LDPE<sub>Al</sub>), oriundo de embalagens longa vida, e sua mistura com polietileno de alta densidade (HDPE), nas proporções HDPE/LDPE<sub>Al</sub>: 100/0, 80/20, 50/50 e 20/80 %m/m. As estabilidades térmicas do LDPE<sub>V</sub> (LDPE virgem) e do LDPE<sub>Al</sub> apresentaram diferenças significativas. Verificou-se que a adição do HDPE proporcionou uma sensível melhora na estabilidade térmica da mistura em relação ao LDPE<sub>Al</sub>. Foi observado que a presença do alumínio no compósito HDPE/LDPE<sub>Al</sub> alterou de forma substancial a fluidez do material, quando comparado ao fluxo do polietileno de baixa densidade virgem (LDPE<sub>V</sub>).

**Palavras-chave:** Polietileno de baixa densidade; Análise termogravimétrica; Índice de fluidez; Embalagens longa vida.

## COMPOSITES OF HIGH AND LOW DENSITY POLYETHYLENES AND ALUMINUM FROM LONG LIFE PACKAGING

### Abstract

The study evaluated the thermal stability and melt flow index of the low density polyethylene (LDPE<sub>Al</sub>) with aluminum from long-life packaging, and their mixtures with high-density polyethylene (HDPE), in ratios HDPE/LDPE<sub>Al</sub> 100/0, 80/20, 50/50 and 20/80% w/w. The thermal stabilities of LDPE<sub>V</sub> and LDPE<sub>Al</sub> showed significant difference. It was found that the addition of HDPE provided a significant improvement in thermal stability of the mixture in relation to LDPE<sub>Al</sub>. It was found that the presence of aluminum in the composite HDPE/LDPE<sub>Al</sub> changed substantially the material flowing when compared to the one of low density polyethylene virgin (LDPE<sub>V</sub>).

**Keywords:** Low density polyethylene; Thermogravimetric analysis; Melt flow index; Long life packaging.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Bacharel em Química, Mestranda, Instituto de Macromoléculas - UFRJ

<sup>3</sup> DSc, Docente, Instituto de Macromoléculas - UFRJ

<sup>4</sup> DSc, Petrobras.



## 1 INTRODUÇÃO

O consumo de embalagens multicamadas, ou como são mais conhecidas, embalagens longa vida, tem aumentado de forma acentuada ano a ano. Estas embalagens estão presentes no dia a dia através do acondicionamento de leites, sucos, carnes e etc. A grande aceitação no mercado se deve principalmente à preservação do alimento e a manutenção de sua qualidade. Isto ocorre porque essas embalagens impedem a penetração do ar e da luz, evitando a proliferação de bactérias e a oxidação do alimento.<sup>(1)</sup> No entanto, o crescente consumo de embalagens longa vida, junto a outros produtos, tem contribuído para o problema de poluição ambiental. As embalagens que foram consumidas são, geralmente, encaminhadas a aterros.

Uma das soluções encontradas para minimizar o problema é realizar a reciclagem dessas embalagens. O Brasil ainda não tem uma política de reciclagem ampla, que atenda a todos os municípios. Mas através do apoio técnico a cooperativas e da educação ambiental que tem sido dada à população, o índice de reciclagem vem crescendo a cada dia. Com isso a reciclagem das embalagens vem acompanhando seu crescente consumo, sendo o Brasil líder nas Américas tendo, em 2008, conseguido reciclar, em volume, 26,6% de embalagens, chegando próximo à média europeia (30%).<sup>(2)</sup>

As embalagens multicamadas, ou longa vida, são compostas de 75% de papel, 20% de polietileno de baixa densidade (LDPE) e 5% de alumínio (Al). Devido à presença de diferentes materiais, sua reciclagem é um pouco mais complexa que a de um material plástico tradicional.<sup>(1)</sup> A primeira dificuldade está na necessidade de separar o papel do LDPE e do Al. Após a retirada do papel, tem-se uma mistura de LDPE e Al. Essa mistura pode ser classificada como um compósito, no qual o Al está presente sob a forma de carga. Esta mistura é levada a uma extrusora para ser processada e vem sendo utilizada na produção de artefatos com baixo valor agregado.

A fim de se obter materiais com melhores propriedades mecânicas, térmicas e reológicas vêm sendo adicionado ao LDPE<sub>Al</sub> outros polímeros. A relativa facilidade de se obter materiais com propriedades desejadas, sem altos investimentos aplicados em rotas cinéticas, justifica as pesquisas em misturas poliméricas, tanto do ponto de vista acadêmico, quanto comercial.<sup>(3,4)</sup>

O polietileno (PE) é um polímero semicristalino. Existe um grande número de PEs que se diferenciam basicamente pela quantidade e tamanho das ramificações e da distribuição da massa molecular. Todos esses fatores interferem na cristalinidade do material e conseqüentemente no seu comportamento físico.<sup>(5)</sup>

Neste trabalho foram preparadas misturas de HDPE e LDPE<sub>Al</sub> reciclado nas proporções 100/0, 80/20, 50/50, 20/80 %massa/massa e misturas de HDPE/LDPE<sub>v</sub> para efeito de comparação. Foram realizadas análises de índice de fluidez (MFI) dos polímeros puros e das misturas, buscando entender o comportamento deste material, a fim de se poder sugerir aplicações mais nobres para o LDPE<sub>Al</sub>, tornando a reciclagem dessas embalagens economicamente mais atrativa.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Materiais

Os polímeros que foram utilizados neste trabalho são comerciais e o composto LDPE<sub>Al</sub> reciclado foi obtido por doação de uma indústria de reciclagem. Suas especificações estão apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1:** Especificações dos materiais utilizados

Especificação	Material		
	LDPE <sub>V</sub>	HDPE	LDPE <sub>Al</sub>
Tipo	BC 818	GF 4960	-
Fabricante	Braskem, RS	Ipiranga, RS	Mercoplás, SP
MFI (g/10min) (190°C/2,16kg)	7,5	0,4	3,9
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,918	0,956	-

### 2.2 Métodos

#### 2.2.1 Preparação das misturas de HDPE/LDPE<sub>Al</sub> e HDPE/LDPE<sub>V</sub>

As misturas HDPE/LDPE<sub>Al</sub> e HDPE/LDPE<sub>V</sub> foram processadas em extrusora dupla rosca interpenetrante da marca Teck Tril, modelo DCT 20; 20 mm, com L/D = 36. As proporções utilizadas foram 100/0 %m/m, 80/20 %m/m, 50/50 %m/m, 20/80 %m/m, velocidade de rotação de 300 rpm e temperaturas de processamento iguais a: 170°C (zona 1), 175°C (zona 2), 180°C (zona 3), 200°C (zonas 4-9) e 200°C (cabeçote), partindo da zona de alimentação até a matriz. Os polímeros puros também foram processados nas mesmas condições das misturas.

#### 2.2.2 Análise do índice de fluidez (MFI)

O índice de fluidez é um parâmetro definido empiricamente. É inversamente proporcional à viscosidade do material fundido, a uma temperatura e taxa de cisalhamento.<sup>(6)</sup> É um parâmetro dependente da massa molecular e das ramificações presentes no polímero.<sup>(7)</sup> É calculado pela massa de material obtida em 10 minutos de análise. O índice de fluidez foi utilizado para caracterizar as propriedades de fluidez das misturas e dos polímeros puros. Neste trabalho foi utilizado um medidor de índice de fluidez da marca DYNISCO, modelo LMI 4000. E a determinação do MFI foi feita em todas as amostras conforme a norma ASTM D1238 na condição E, com massa de 2,16 kg e temperatura de 190°C.

#### 2.2.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A termogravimetria foi utilizada para determinar o teor de alumínio, a estabilidade e a decomposição térmica das misturas de HDPE/LDPE<sub>Al</sub>, HDPE/LDPE<sub>V</sub> e dos polímeros puros em função da perda de massa, quando submetidas a uma varredura de temperatura. Foi utilizado um analisador termogravimétrico TA Instruments (USA), modelo Q500, com razão de aquecimento de 10°C/min, atmosfera inerte de nitrogênio e faixa de temperatura de 25°C a 700°C.

### 3 RESULTADOS

#### 3.1 Índice de Fluidez (MFI)

Ao início do estudo, foi verificado o índice de fluidez dos diferentes polietilenos, pois algumas propriedades poliméricas, como a processabilidade, são frequentemente consideradas como dependentes do índice de fluidez.<sup>(6)</sup>

- LDPE<sub>AI</sub> e LDPE<sub>V</sub>

A Tabela 2 mostra os valores de MFI dos três polietilenos, antes e depois de processados.

**Tabela 2:** Índice de fluidez dos polietilenos antes e após o processamento

Amostra	Índice de fluidez (g/10min)	
	Antes do processamento	Após o processamento
LDPE <sub>V</sub>	6,4	6,2
LDPE <sub>AI</sub>	2,0	1,5
HDPE	0,3	0,2

#### 3.1.1 Misturas

O MFI das misturas é alterado conforme a composição de cada mistura. A Tabela 3 mostra a diferença nesses valores, estimados e obtidos experimentalmente, nas misturas de acordo com o tipo de LDPE e composição. O MFI foi estimado a partir dos valores puros e das quantidades mássicas presentes.

**Tabela 3:** Índice de fluidez das misturas desenvolvidas

Misturas	MFI obtido (10g.min <sup>-1</sup> )	MFI estimado (10g.min <sup>-1</sup> )
HDPE/ LDPE <sub>AI</sub> 80/20	0,1	0,7
HDPE/ LDPE <sub>AI</sub> 50/50	0,2	1,2
HDPE/ LDPE <sub>AI</sub> 20/80	0,6	1,7
HDPE/ LDPE <sub>V</sub> 80/20	0,3	1,5
HDPE/ LDPE <sub>V</sub> 50/50	0,6	3,4
HDPE/ LDPE <sub>V</sub> 20/80	2,2	5,2

### 3.2 Ensaio de TGA

#### 3.2.1 Determinação do teor de alumínio

A Tabela 4 mostra os resultados da análise de TGA para o LDPE<sub>V</sub> e o LDPE<sub>AI</sub>. A porcentagem de massa residual do LDPE<sub>V</sub>, obtida pela análise termogravimétrica foi 0,18%. A quantidade de resíduo gerada no LDPE<sub>AI</sub> foi em torno de 8%.

Desconsiderando a porcentagem residual do polímero virgem (0,2%), tem-se que a porcentagem de alumínio no LDPE<sub>AI</sub> é de 7,8%, ou seja, aproximadamente 8%.

**Tabela 4:** Resultados da análise de TGA para LDPE<sub>V</sub> e LDPE<sub>AI</sub>

Amostras	Massa inicial (mg)	Massa perdida (mg)	Massa residual (%)
LDPE <sub>V</sub>	10,8	10,7	0,2
LDPE <sub>AI</sub>	8,1	7,5	8,0

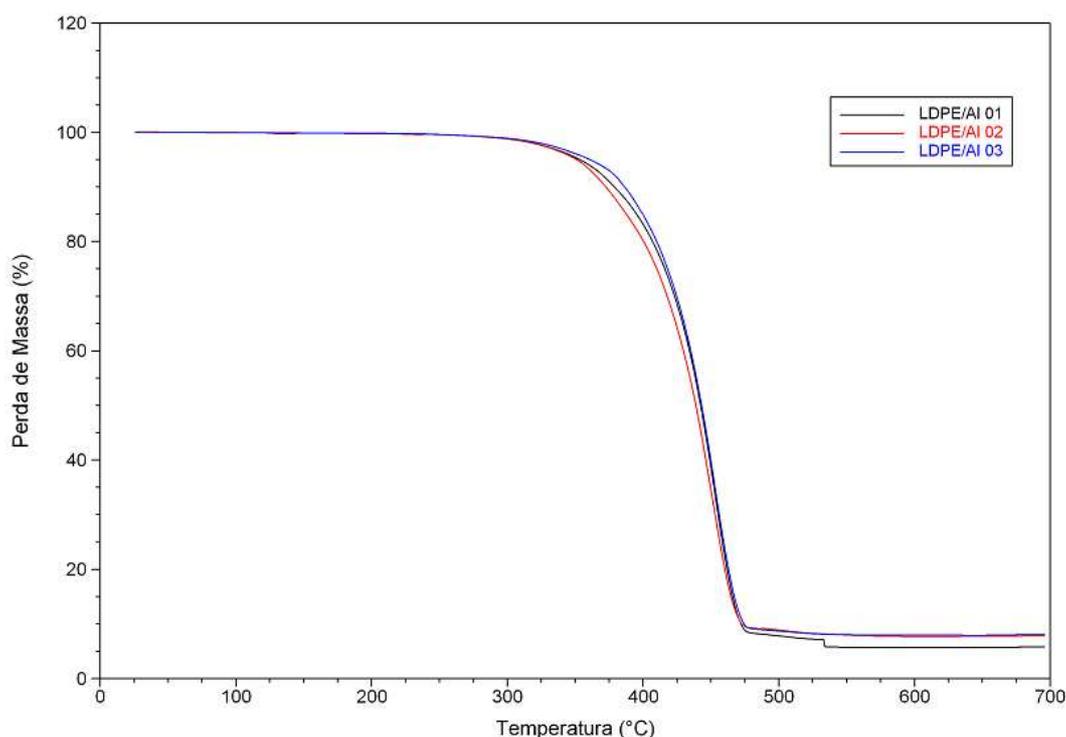
### 3.2.2 Determinação da estabilidade térmica

As análises do LDPE<sub>AI</sub> foram feitas em 3 réplicas. Os resultados encontram-se na Tabela 5.

**Tabela 5:** Dados obtidos das curvas de TGA do LDPE<sub>AI</sub>

LDPE <sub>AI</sub>	Massa analisada (mg)	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)
Réplica 01	8,1	411,4	453,4
Réplica 02	7,1	402,7	447,6
Réplica 03	7,8	411,5	453,6
Desvio Padrão	± 0,5	± 5,0	± 3,4
Mediana	7,1	411,4	453,4

A Figura 1 apresenta as curvas termogravimétricas das 3 réplicas da amostra de LDPE<sub>AI</sub>, que foram usadas para se verificar a homogeneidade do material extrusado.



**Figura 1.** Curvas de TGA das réplicas de amostras de LDPE<sub>AI</sub>

As curvas termogravimétricas do LDPE<sub>V</sub> e do LDPE<sub>AI</sub> estão apresentadas na Figura 2 e a Figura 3 e mostra as derivadas das curvas termogravimétrica desses dois polímeros, respectivamente.

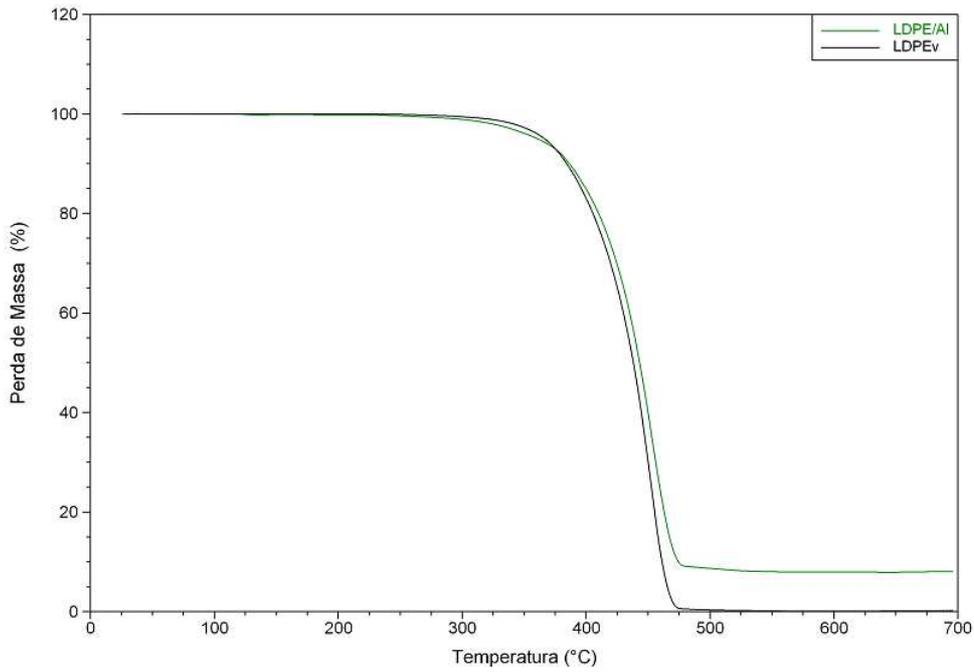


Figura 2. Curvas de TGA do LDPE<sub>v</sub> e do LDPE<sub>Al</sub>

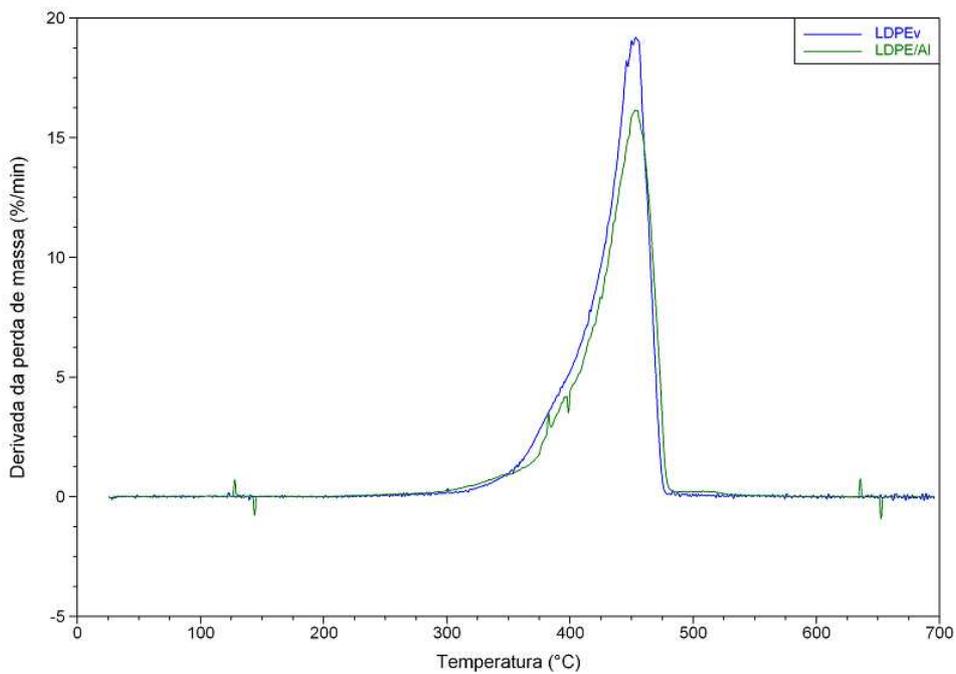


Figura 3. Derivada da perda de massa do LDPE<sub>v</sub> e do LDPE<sub>Al</sub>.

Na Figura 4 são mostradas as curvas termogravimétricas do HDPE puro, do compósito LDPE<sub>Al</sub> e das misturas HDPE/LDPE<sub>Al</sub> 80/20 %m/m, 50/50 %m/m e 20/80 %m/m. As temperaturas de degradação das misturas foram intermediárias às dos polímeros individuais.



## 4 DISCUSSÃO

### 4.1 Índice de Fluidez (MFI)

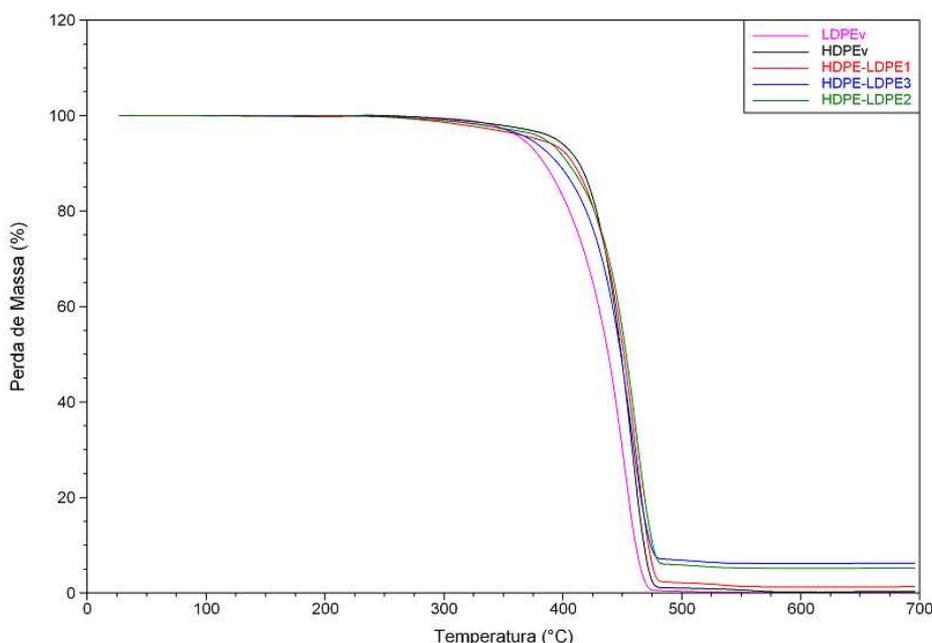
#### 4.1.1 LDPE<sub>AI</sub> e LDPE<sub>V</sub>

Comparando os valores de MFI do LDPE<sub>AI</sub> e LDPE<sub>V</sub> verifica-se que são bastante distintos. Essa diferença pode ser devido ao fato do LDPE<sub>AI</sub> ser um material que passou por várias etapas de reciclagem, entre elas o beneficiamento e reprocessamento, somando ao fato de poder conter alguma impureza.

#### 4.1.2 Misturas

O MFI pode ser usado como um parâmetro que reflete a viscosidade do material polimérico. O aumento do teor de HDPE nos compósitos HDPE/LDPE<sub>AI</sub> e HDPE/LDPE<sub>V</sub> levou a um decréscimo nos valores de MFI das misturas, o que já era esperado.

As misturas HDPE/LDPE<sub>AI</sub> apresentaram menores valores de MFI, comparadas ao HDPE/LDPE<sub>V</sub>. Na mistura HDPE/LDPE<sub>AI</sub> pode estar ocorrendo possível reticulação, promovida pela presença da carga metálica e, conseqüentemente, verifica-se um decréscimo no índice de fluidez do material.



**Figura 4:** Curvas de TGA de HDPE, LDPE<sub>AI</sub> e das blends HDPE/ LDPE<sub>AI</sub> 80:20, 50:50 e 20:80% m/m

## 4.2 TGA

### 4.2.1 Determinação da estabilidade térmica

#### • LDPE<sub>AI</sub> e LDPE<sub>V</sub>

A partir da Tabela 5, verificou-se que as três replicas usadas nas análises de TGA para o LDPE<sub>AI</sub> apresentaram valores próximos de temperatura de início de degradação.

Ao se comparar o valor da temperatura de degradação do LDPE<sub>V</sub> (412,5°C) com a mediana dos resultados das temperaturas  $T_{onset}$  do LDPE<sub>AI</sub> (411,4°C) verifica-se que não houve mudança no comportamento térmico dos materiais, levando-se em conta



o erro da análise e a diferença de massas usadas do compósito em relação ao polímero.

Esse resultado foi diferente do que foi observado por Luyt et al [8], que estudou compósitos de LDPE com 4% de Cu. Os autores observaram que a temperatura de degradação aumentou cerca de 50°C em relação ao polímero puro. Beatriz et al [9] em suas análises de estabilidade térmica do LDPE<sub>V</sub> e LDPE<sub>Al</sub> verificaram um aumento na estabilidade térmica do compósito em relação ao polímero puro com um aumento de cerca de 20°C na temperatura de degradação.

Uma possível explicação para os diferentes comportamentos encontrados pode ser dada em função dos diferentes tipos de processamento usados nos trabalhos.

O LDPE<sub>V</sub> e LDPE<sub>Al</sub> apresentaram somente uma etapa na degradação térmica e a velocidade máxima de degradação ocorreu na mesma temperatura, repetindo o comportamento citado anteriormente.

- **Misturas**

A degradação das misturas HDPE/LDPE<sub>Al</sub> se inicia em temperaturas maiores do que LDPE<sub>Al</sub>, mostrando um aumento na estabilidade térmica da mistura. O HDPE apresenta maior estabilidade em relação ao LDPE, em função de sua morfologia. O HDPE é mais cristalino, assim sendo, as suas misturas apresentaram estabilidade térmica intermediária à dos polímeros isolados.

## 5 CONCLUSÃO

As partículas de Al conferem às misturas HDPE/LDPE<sub>Al</sub> um aumento na viscosidade, gerando menores MFIs em relação a HDPE/LDPE<sub>V</sub>.

A adição de HDPE ao LDPE<sub>Al</sub> aumentou a estabilidade térmica do material, de forma que é possível obter-se produtos, a partir de matéria prima reciclada, com melhores propriedades térmicas.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro, e também às empresas Haztec Tecnologia e Planejamento Ambiental S.A., Koleta Ambiental S.A. e Centro de Reciclagem Rio (CRR).

## REFERÊNCIAS

- 1 COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM (CEMPRE), Fichas Técnicas. Reciclagem do alumínio e polietileno presente nas embalagens cartonadas Tetra Pak. Disponível em: <<http://www.cempre.org.br>>. Acesso em: 22 de fevereiro de 2010.
- 2 COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM (CEMPRE), Fichas Técnicas. Embalagem Cartonada Longa Vida. Disponível em: <<http://www.cempre.org.br>>. Acesso em: 22 de fevereiro de 2010.
- 3 UTRACKI, L.A. Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology. Munich: Hanser Publishers Inc., 1989, p. 1-129.
- 4 ELIAS, H.G. Solution Thermodynamics. In: An Introduction to Polymer Science. New York: VCH Publishers, 1997, p. 218-246.
- 5 COUTINHO, F.M.B., MELLO, I.L., MARIA, L. C.S. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 13, p.1-13, 2003.

- 6 ROCHA, M.C.G., CUOTINHO, F.M.B , BALKE, S. Índice de fluidez: Uma variável de controle de processos de degradação controlada de polipropileno por extrusão reativa. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, July 1994.
- 7 BARRERA, M.A., VEGA, J.F., AGUILAR, M., MARTÍNEZ-SALAZAR, J. Melt flow index molecular weight polyethylene: A comparative study of experiments and simulation. *Journal of Materials Technology* vol. 174, p. 171-177, 2006
- 8 LUYT, A.S, MOLEFI, J.A., KRUMP H. Thermal, mechanical and electrical properties of copper powder filled low-density and linear low-density polyethylene composites. *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, p. 1629-1636, 2006.
- 9 MARINHA, A.B.A.S., PACHECO, E.B.A.V., MONTEIRO, E.E.C. Properties of LLDPE and aluminum composite from recycled long life packaging. *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*, v. 24, n. 3, p. 153-163, 2008.