

VALORIZAÇÃO DE PRODUTOS CEROSOS DA PIROLÍSE DE RESÍDUOS DE POLIETILENO POR PROCESSAMENTO EM ALTA PRESSÃO

Miriam S. Klippel, miriam.klippel@edu.ufes.br¹

Marcos T. D. Orlando, marcos.orlando@ufes.br²

Márcio F. Martins, marcio.martins@ufes.br¹

¹ *Multiphysics Modeling Labs* (MM Labs), Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Vitória–ES, Brasil

² Laboratório de Alta Pressão e Supercondutividade (PRESLAB), Departamento de Física, Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Vitória–ES, Brasil

Resumo. Produtos cerosos derivados da pirólise de resíduos plásticos apresentam estrutura majoritariamente amorfa, com baixo grau de organização molecular. Estratégias de valorização desse tipo de material são essenciais para ampliar a eficiência de rotas de economia circular voltadas ao reaproveitamento de resíduos poliméricos. Neste trabalho, avaliou-se o efeito de altas pressões na estrutura cristalina de um produto ceroso obtido da pirólise de resíduos de polietileno (PE). Para isso, foi desenvolvido um dispositivo chamado de célula de pressão do tipo pistão–cilindro de parede dupla, capaz de alcançar pressões de até 40 kbar em regime quase estático. Amostras cerosas foram comprimidas a temperatura ambiente e analisadas por difração de raios X (DRX). Observou-se um aumento significativo no grau de cristalinidade, passando de aproximadamente 2% para 26% após compressão a 40 kbar. Além disso, os picos relacionados aos planos (110) e (200) tornaram-se mais intensos e definidos, indicando a reorganização das cadeias poliméricas e a formação de domínios cristalinos adicionais. O halo amorfo apresentou redução, sugerindo rearranjos de ligações químicas e possível repolimerização em fase sólida. Esses resultados evidenciam que o tratamento de alta pressão pode promover aumento da ordem estrutural em produtos de pirólise, contribuindo para a sua valorização e para o desenvolvimento de rotas sustentáveis de reaproveitamento de resíduos plásticos.

Palavras-chave: Resíduos de polietileno. Pirólise. Produto ceroso. Célula pistão-cilindro. Cristalinidade.

1. INTRODUÇÃO

Pressão, temperatura e volume são parâmetros fundamentais para a compreensão de processos termodinâmicos. No contexto da ciência dos materiais, a aplicação de pressão permite estabelecer diagramas de fase, identificar transições estruturais e, em alguns casos, gerar materiais com propriedades diferenciadas (KHASANOV et al., 2022). O significado de “alta pressão” varia conforme a área de atuação: enquanto na física mudanças estruturais em substâncias simples geralmente ocorrem na faixa de 1 GPa a 1 TPa (BRAZHKIN, 2007), na indústria de polímeros a chamada polimerização em alta pressão envolve ordens de grandeza inferiores, usualmente entre 1 kbar e 3,2 kbar (0,1–0,32 GPa) no caso do polietileno (EGBUHUZOR et al., 2022; KRENDLINGER et al., 2000). Além disso, fatores como temperatura, catalisadores e iniciadores são essenciais para direcionar a síntese e modificação de polímeros (EGBUHUZOR et al., 2022; KRENDLINGER et al., 2000).

Com o avanço de estratégias de sustentabilidade e da economia circular, o uso de tecnologias de alta pressão tem ganhado espaço para modificar propriedades estruturais de materiais, promover transições de fase e favorecer melhorias no desempenho de polímeros (EVLYUKHIN et al., 2015; CARREZ; CORDIER, 2017; VSHIVKOV; RUSINOVA, 2022; LIU et al., 2018). Assim, a combinação entre processos de reciclagem química, como a pirólise de resíduos plásticos, e o tratamento sob alta pressão representa uma alternativa promissora para agregar valor à subprodutos, favorecendo sua reorganização molecular e aumento de cristalinidade.

Para avaliar esses efeitos em laboratório, células de alta pressão são indispensáveis, permitindo submeter pequenas amostras a pressões extremas de forma controlada (HUBER et al., 2021). Entre diferentes configurações, células do tipo pistão–cilindro destacam-se pela robustez mecânica e capacidade de atingir pressões de múltiplos GPa, mantendo volumes de amostra relativamente maiores em comparação à célula de bigorna de diamante (SOUZA JR. et al., 2011; YANG et al., 2019; FUJIWARA; UWATOKO; MATSUMOTO, 2014).

Neste estudo, investigou-se o comportamento estrutural de um produto ceroso derivado da pirólise de resíduos de polietileno, submetido à compressão quase estática utilizando uma célula pistão–cilindro de parede dupla capaz de atingir até 6 GPa (WANG et al., 2013). O material foi produzido em reator de pirólise por combustão (CDPyR) (DUQUE, 2021; DUQUE et al., 2023; KLIPPEL et al., 2025). A análise concentrou-se na influência da pressão sobre o grau de cristalinidade, o tamanho de domínios e a reorganização das fases presentes. Os resultados contribuem para a compreensão de estratégias de valorização de subprodutos de pirólise, alinhadas a abordagens sustentáveis para o reaproveitamento de resíduos plásticos.

2. METODOLOGIA

2.1. MATERIAIS

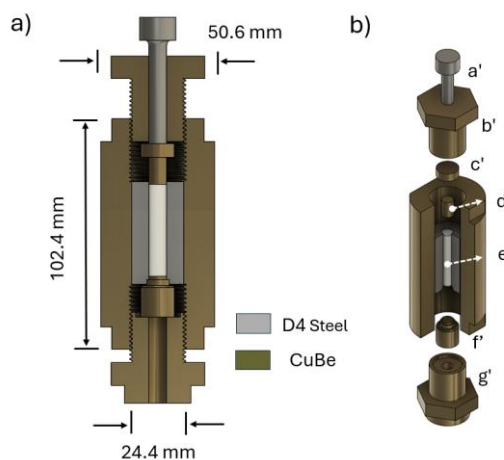
Os produtos cerosos utilizados neste estudo foram obtidos a partir de reator de *smoldering* autossustentável que fornece energia para a pirólise de resíduos de polietileno (PE) chamado O-CDPyR (KLIPPEL et al., 2025).

2.2. CÉLULA DE PRESSÃO PISTÃO-CILINDRO

Os experimentos de alta pressão foram conduzidos em uma célula do tipo pistão–cilindro de dupla parede, projetada com base no conceito de reforço externo para suportar pressões elevadas conforme Figura 1. A amostra cerosa foi inicialmente inserida em um copo de Teflon, o qual foi fechado com um tampão rosqueado para garantir a vedação mecânica. Em seguida, o conjunto copo–tampão foi colocado no interior da cavidade cilíndrica da célula de alta pressão. A célula foi então completamente montada, com apertos controlados das contraporcas, e posicionada em uma prensa hidráulica, onde a pressão desejada foi aplicada à temperatura ambiente. A amostra permaneceu sob pressão por 24 horas, permitindo a reorganização estrutural do material. Após esse período, a despressurização foi realizada de forma lenta, evitando danos estruturais, e a amostra foi removida para posterior caracterização.

Após o tratamento sob alta pressão, as amostras foram submetidas à análise por Difração de Raios X (DRX) para avaliar possíveis alterações no grau de cristalinidade, variações na morfologia lamelar e a formação ou supressão de fases cristalinas. As medidas foram realizadas em um difratômetro Rigaku Ultima IV operando a 40 kV e 40 mA, utilizando radiação Cu–K α . Os resultados obtidos foram comparados com três padrões: o resíduo plástico original, o produto ceroso resultante da pirólise sem pressurização e o produto ceroso após o tratamento sob alta pressão.

Figura 1 – a) Representação esquemática em corte transversal da célula pistão–cilindro. O corpo externo é feito de CuBe (liga de cobre–berílio), e o núcleo interno é feito de aço D4. b) Vista explodida dos componentes da célula: a' Pistão externo, b' Contraporca superior, c' Transmissor de pressão, d' Pistão interno, e' Suporte de amostra em Teflon, f' Tampa com diafragma de proteção, g' Contraporca inferior



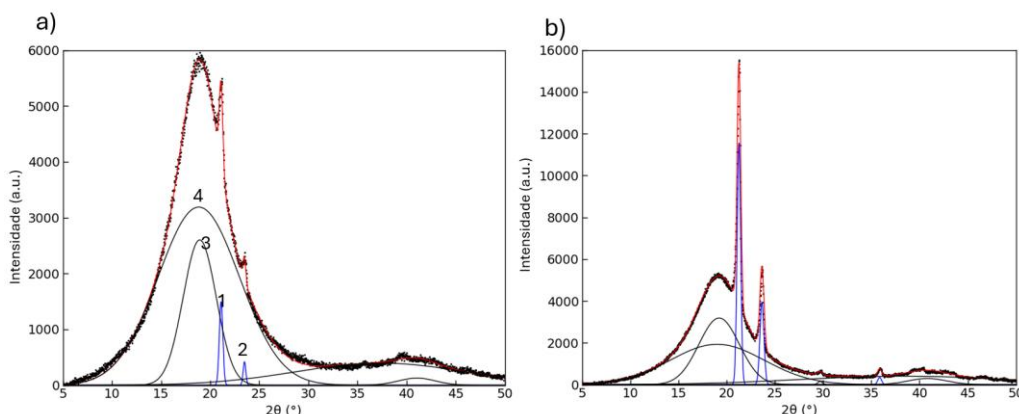
Fonte: Produção do próprio autor.

3. RESULTADOS

A Figura 2 apresenta os difratogramas de DRX do produto ceroso obtido no reator O-CDPyR antes (Fig. 2a) e após o tratamento sob alta pressão de 40 kbar (Fig. 2b). Observa-se que o material inicial apresenta baixa cristalinidade, com picos pouco intensos correspondentes às reflexões (110) e (200), características da fase ortorrômbica típica do polietileno (PEREIRA et al., 1997; KLIPPEL; MARTINS, 2022). A presença de um halo amorfo pronunciado confirma o caráter predominantemente amorfo do produto ceroso derivado da pirólise no tipo de reator estudado.

Após o tratamento sob alta pressão (Fig. 2b), verifica-se um aumento expressivo na intensidade dos picos cristalinos, indicando reorganização estrutural induzida por compressão. Esse efeito é coerente com estudos que apontam a pressão como agente capaz de promover alinhamento e empacotamento de cadeias poliméricas (ZHORIN; KISELEV; ROLDUGIN, 2016; LIU et al., 2018).

Figura 2 – Padrões de difração de raio X obtidos utilizando radiação de molibdênio (Cu-K α), juntamente com a deconvolução Gaussiana dos perfis de pico (componentes identificados como 1–4). a) Produto ceroso obtido no reator O-CDPyR. b) Mesma amostra após compressão quase estática a 40 kbar



Fonte: Produção do próprio autor.

Os parâmetros extraídos da deconvolução dos picos estão apresentados na Tabela 1. Observa-se que, para o plano (110), o tamanho médio de cristalito variou de 190,7 Å para 183,9 Å, mantendo coerência cristalina mesmo após a compressão. Já para o plano (200), o tamanho de cristalito reduziu de 245,6 Å para 162,5 Å, sugerindo fragmentação ou reorganização dos domínios lamelares sob tensão, resultado compatível com fenômenos de deformação sólida em polímeros submetidos a pressão (MOKARIZADEH et al., 2020).

Além disso, o grau de cristalinidade aumentou de aproximadamente 2% para 26% após o tratamento a 40 kbar. Esse aumento indica o desenvolvimento de novos domínios ordenados e reforça o potencial da alta pressão como rota de valorização estrutural de oligômeros cerosos provenientes da pirólise (KLIPPEL; MARTINS, 2022).

Em síntese, os resultados demonstram que a aplicação de alta pressão promove aumento da cristalinidade e reorganização das fases estruturais do produto ceroso obtido no O-CDPyR, evidenciando um processo de compactação e recristalização das cadeias poliméricas.

Tabela 1 – Parâmetros obtidos da deconvolução dos picos de DRX antes e após compressão a 40 kbar

Pressão (kbar)	Pico	Centro (°)	Área	Altura	FWHM (°)	d (Å)	L (Å)	(hkl)
1	1	21	675.3	1495.5	0.4	4.21	190.7	(110)
	2	23	147.7	419.6	0.3	3.79	245.6	(200)
	3	19	10990.1	2600.6	4.0	4.69	20.3	-
	4	19	33212.1	3189.1	9.8	4.71	8.2	-
40	1	21	5409.2	11549.0	0.4	4.18	183.9	(110)
	2	24	2098.4	3942.5	0.5	3.76	162.5	(200)
	3	19	16757.4	3186.9	4.9	4.62	16.3	-
	4	19	23621.2	1931.2	11.5	4.70	7.0	-

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho, um produto ceroso obtido da pirólise de resíduos plásticos foi submetido à compressão em regime de alta pressão quase estática. Para isso, desenvolveu-se uma célula de pistão-cilindro de parede dupla, projetada e construída especificamente para este estudo, capaz de alcançar pressões de até 4 GPa, composta por corpo externo em CuBe e núcleo interno em aço D4.

As análises por difração de raios X evidenciaram uma alteração estrutural significativa após o tratamento sob pressão. Observou-se um aumento do grau de cristalinidade de aproximadamente 2% para 26% após compressão a 40 kbar, acompanhado do estreitamento e intensificação dos picos associados aos planos cristalográficos (110) e (200). A redução do espaçamento interplanar e do tamanho médio de cristalito sugere compressão das cadeias poliméricas e fragmentação dos domínios previamente ordenados. Além disso, a diminuição da banda amorfa indica que rearranjos estruturais e possíveis recombinações químicas podem ter ocorrido durante o processo.

Esses resultados demonstram que o processamento sob alta pressão pode ser uma rota promissora para promover a reorganização estrutural e agregar valor a subprodutos cerosos oriundos da pirólise de polietileno, contribuindo para estratégias de valorização de resíduos e de economia circular.

5. REFERÊNCIAS

- BRAZHKIN, V. V. High-pressure synthesized materials: treasures and hints. **High Pressure Research**, v. 27, n. 3, p. 333-351, 2007.
- CARREZ, P.; CORDIER, P. Plastic deformation of materials under pressure. **MRS Bulletin**, v. 42, n. 10, p. 714-717, 2017.
- DUQUE, J. F. A novel pathway to recover hydrocarbons from polyethylene residues through the combustion-driven pyrolysis process. 2021. **Tese (Doutorado)** – Institut National Polytechnique de Toulouse; Universidade Federal do Espírito Santo, 2021.
- DUQUE, J. V. F. et al. Recovering wax from polyethylene waste using C-DPyR. **Energy**, v. 272, p. 127135, 2023.
- EGBUHUZOR, M. et al. Polyethylenes: A vital recyclable polymer. Waste Material Recycling in the Circular Economy: **Challenges and Developments**, v. 95, 2022.
- EVLYUKHIN, E. et al. A new route for high-purity organic materials: high-pressure-mechanical-properties-induced ultrafast polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate. **Scientific Reports**, v. 5, p. 18244, 2015.
- FUJIWARA, N.; UWATOKO, Y.; MATSUMOTO, T. A NiCrAl pressure cell up to 4.6 GPa and its application to cuprate and pnictide superconductors. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 500, p. 032008, 2014.
- HUBER, R. C. et al. In situ x-ray diffraction of high density polyethylene during dynamic drive: Polymer chain compression and decomposition. **Journal of Applied Physics**, v. 130, n. 17, 2021.
- KLIPPEL, M. S. et al. On the design of smoldering reactors for out-of-bed heat recovery. **Chemical Engineering Research and Design**, 2025.
- KLIPPEL, M. S.; MARTINS, M. F. Physicochemical assessment of waxy products directly recovered from plastic waste pyrolysis: Review and synthesis of characterization techniques. **Polymer Degradation and Stability**, v. 204, p. 110090, 2022.
- KRENDLINGER, E. et al. Waxes. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, p. 1–63, 2000.
- KHASANOV, R. et al. Three-wall piston-cylinder type pressure cell for muon-spin rotation/relaxation experiments. **High Pressure Research**, v. 42, n. 1, p. 29-46, 2022.
- LIU, X. et al. A study of the pressure-induced solidification of polymers. **Polymers**, v. 10, n. 8, p. 847, 2018.
- MOKARIZADEH, M. H. S. et al. Evolution of the crystalline and amorphous phases of high-density polyethylene subjected to equal-channel angular pressing. **Polymer Bulletin**, v. 77, p. 1681–1694, 2020.
- PEREIRA, R. A. et al. Comparative study on the lamellar crystal structure of high and low density polyethylenes. **Polymer Bulletin**, v. 38, n. 6, p. 707-714, 1997.
- SOUZA JR., F. G. et al. Effect of pressure on the structure and electrical conductivity of cardanol–furfural–polyaniline blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 119, n. 5, p. 2666–2673, 2011.
- VSHIVKOV, S. A.; RUSINOVA, E. V. Phase transitions and structure of liquid crystalline cellulose ether solutions in a magnetic field and in its absence. In: **Liquid Crystals**. 2022.
- WANG, M. et al. Compression-rate dependence of solidified structure from melt in isotactic polypropylene. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 46, p. 145307, 2013.
- ZHORIN, V. A.; KISELEV, M. R.; ROLDUGIN, V. I. The effect of plastic deformation under high pressure on the thermal effects in polyacrylamide. **International Polymer Science and Technology**, v. 43, n. 9, p. 19–24, 2016.

6. AGRADECIMENTOS

Agradece-se à Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo (FAPES) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro por meio de bolsa de doutorado. O desenvolvimento experimental foi financiado pelo Edital FAPES Nº 20/2022 – Apoio a Centros Emergentes de Pesquisa no Espírito Santo, Termo de Outorga Nº 1031/2022.

7. RESPONSABILIDADE PELAS INFORMAÇÕES

Os autores são os únicos responsáveis pelas informações incluídas neste trabalho.