



RECICLAGEM MECÂNICA DE FILMES METALIZADOS: INFLUÊNCIA DO AGENTE DE ACOPLAMENTO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

Andrea Bettanin^{1*}, Maria Rachel Trojaner de Sa¹, Ruth Marlene C. Santana¹

1 - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS

*andrea.bettanin@ufrgs.br

Resumo: Filmes metalizados são amplamente utilizados devido às suas ótimas propriedades para conservação de alimentos. Na maioria dos casos, estes são descartados em aterros. Uma alternativa ambiental seria a sua reciclagem mecânica. Este estudo objetiva identificar o material e analisar o desempenho destes produtos pós-consumo após reciclagem mecânica com adição de agentes de acoplamento compostos por poliolefinas grafitizadas. Foram realizados ensaios: térmico (DSC), reológico e mecânicos (impacto e tração). Resultados deste estudo identificaram os polímeros: PEBD, PELBD, PP e PET. A incorporação de agentes de acoplamento diminuiu o índice de fluidez do material, indicando uma maior compatibilidade entre os polímeros presentes. Em relação ao desempenho mecânico, foi observado um aumento do módulo de elasticidade com consequente diminuição da extensão de deformação na ruptura, e a resistência ao impacto aumentou em até 70 %. A tenacidade do material se manteve constante.

Palavras-chave: *reciclagem mecânica de polímeros, filmes poliméricos metalizados, agentes de acoplamento.*

Polymer mechanical recycling: Coupling Agent influence on mechanical properties

Abstract: Metallised films are largely used due to its great food conservation properties. In most cases, these are discarded in landfills. A environmental alternative could be mechanical recycling of these wastes. The aim of this study was to identify the material and evaluate the performance of these post-consumer products after mechanical recycling with addition of coupling agents composed of grafitized polyolefins. Thermal (DSC), rheological and mechanical (impact and strain strength) tests were performed. Results identified the following polymers: LDPE, LLDPE, PP and PET. The incorporation of coupling agents decreased the melt flow index of the material, indicating greater compatibility between polymers. In relation to the mechanical performance, an increase of the modulus of elasticity was observed with consequent reduction of the deformation extent at rupture, while the impact resistance increased up to 70 %. The toughness of the material remained constant.

Keywords: *mechanical polymer recycling, metallised films, coupling agents.*

Introdução

Avanços tecnológicos na indústria dos materiais poliméricos atingidos nas últimas décadas têm possibilitado novas propriedades, e, conseqüentemente, novas aplicações para o uso destes materiais. O aumento em propriedades, como o de barreira resultaram no crescente uso de embalagens plásticas para condicionamento de alimentos e diferentes produtos [1]. Polímeros tipicamente aplicados em embalagens alimentícias flexíveis são BOPP – polipropileno biorientado, polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno linear de baixa densidade (PELBD) ou poliéster, como politereftalato de etileno (PET) [2]. Estes apresentam boas propriedades mecânicas e de barreira a gases e a umidade e, portanto, são excelentes opções para conferir propriedades de barreira com espessura total reduzida [3]. Uma barreira adicional tradicional tem sido o alumínio, primeiramente na forma de lâmina na ordem de alguns

micrômetros (filmes laminados), e, mais recentemente, como um revestimento através de deposição a vácuo (metalização) com uma espessura na faixa de alguns nanômetros. Os filmes laminados de alumínio fornecem uma barreira virtualmente total, enquanto que, camadas metalizadas podem fornecer barreiras quase tão eficientes a um valor mais baixo.

No entanto, a mistura de diferentes materiais em um único produto dificulta a recuperação destes. A reciclagem mecânica é comumente atribuída somente aos plásticos rígidos, muitas vezes sendo descartada a possibilidade da recuperação dos polímeros flexíveis [6]. Em Porto Alegre (RS), Brasil, de seis Unidades de Triagem entrevistadas todas afirmaram não possuírem compradores para as embalagens de filmes metalizados. Não ocorrendo a reciclagem destes produtos, estes acabam sendo destinados a aterros sanitários junto a outros resíduos incapazes de reciclagem [7]. Por se tratar de uma mistura de diferentes polímeros, é importante que haja compatibilização entre os diferentes materiais presentes no produto final reciclado. Desta forma, o presente estudo analisou o desempenho destes materiais após reciclagem mecânica com o uso de agentes de acoplamento de polietileno de alta densidade (PE-gAM) e polipropileno (PP-gAM) grafitizados com anidrido maleico.

Materiais e métodos

Para a realização do presente trabalho, embalagens poliméricas flexíveis (ou filmes) metalizadas e laminadas pós consumo foram coletadas na cooperativa de reciclagem Anjos da Ecologia, localizada em Porto Alegre (RS). Estes materiais foram recuperados da fração de rejeito da unidade, os quais seriam destinados a um aterro sanitário. Alguns exemplos de produtos alimentícios cujas embalagens foram recolhidas são: salgadinhos, bolachas, bolos, café, erva-mate, entre outros.

Como procedimento de pré-lavagem, as amostras foram picotadas manualmente com o auxílio de tesouras, e após foi realizado o peneiramento das amostras para remoção de uma fração de resíduos sólidos presente na amostragem. As amostras foram lavadas em solução de 0,1% massa de detergente, temperatura ambiente e por 5 minutos. Após a lavagem, estas foram enxaguadas, e secadas em estufa a temperatura de 60 °C por 24 h. Para a cominuição dos resíduos, foi realizada a aglutinação dos filmes com o auxílio de um aglutinador da marca RS Plásticos. O processo ocorreu no tempo total de 30 min.

Para estudo da influência de agentes de acoplamento no desempenho mecânico dos resíduos reciclados, quatro diferentes formulações foram elaboradas. Adicionou-se aditivos antioxidantes primário Irganox 1010, e secundário Irgafos 168, ambos na concentração de 0,4 %m, e absorvedor de radiação UV da classe de benzotriazolas hidrofênicas, Tinuvin 326, na concentração de 0,8 %m. Esses aditivos foram fornecidos pela BASF. Os agentes de acoplamento utilizados foram polietileno de alta densidade grafitizado com anidrido maléico (PE-gAM), Polybond® 3009 e polipropileno grafitizado com anidrido maléico (PP-gAM), Polybond® 3200, ambos fornecidos pela Addivant™. A composição das diferentes formulações é apresentada na Tabela 1.

As formulações foram primeiramente elaboradas em câmara de mistura do tipo DVE-HAAKE Rheodrive 7, na temperatura de 200 °C, e rotação de rotor de 60 rpm, por 5 minutos. Após, as amostras foram injetadas com auxílio de uma mini-injetora da marca Thermo Scientific, modelo Minijet II, na temperatura e tempo de aquecimento de 200 °C e 2 min e resfriamento em molde a 60 °C por 2 min. Para corpos de prova de ensaio de impacto, utilizou-se pressão de injeção de 470 bar e pressão de recalque de 400 bar por 20 s de tempo total. Para corpos de prova para ensaio de tração, utilizou-se pressão de injeção de 400 bar e pressão de recalque de 350 bar por 20 s de tempo total de injeção.

As amostras foram caracterizadas por análises térmicas, reológicas e mecânicas. Para identificação dos materiais poliméricos, foram utilizadas as técnicas de calorimetria diferencial de varredura, DSC da TA Instruments, modelo Q20, em atmosfera de N₂, na taxa de 10°C/min, em ciclos de aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento, de 25 °C a 300 °C. O ensaio reológico de índice de fluidez foi realizado com o uso do equipamento CEAST Modular Melt

Flow Modelo 7026.000, conforme o método A da norma ASTM D1238. As condições utilizadas foram baseadas no polipropileno 230 °C/2,16 kg, com tempo de residência de 4 minutos. O ensaio de tração foi realizado segundo a norma ASTM D638 na velocidade de 5 mm/min, e o ensaio de impacto foi realizado com equipamento Ceast Impactor III, martelo de 2,75 J, em corpos de prova sem entalhe, segundo a norma ASTM D4812.

Tabela 1: composição dos grupos de amostras elaborados com aditivos antioxidantes, absorvedor de radiação UV e agentes de acoplamento.

Componentes	Blenda polimérica			
	aa0%	aa1,5%	aa3%	aa5%
Resíduo (%)	98,4	95,4	92,4	88,4
Antioxidante 1° (%)	0,4	0,4	0,4	0,4
Antioxidante 2° (%)	0,4	0,4	0,4	0,4
Absorvedor UV (%)	0,8	0,8	0,8	0,8
PE-gAM (%)	0	1,5	3	5
PP-gAM (%)	0	1,5	3	5

Resultados e Discussão

Análise Térmica - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A Figura 1 apresenta as curvas de resfriamento e segundo aquecimento obtidas através de ensaio de DSC. É possível observar a presença dos picos endotérmicos nas temperaturas de 110 °C, 121 °C, 159 °C e 250 °C, correspondentes a temperatura de fusão dos polímeros PEBD [8], PELBD [8], PP [9], e PET [4], respectivamente. Um resultado interessante é observado a partir do deslocamento da temperatura de cristalização do polietileno (108°C – curva na cor preta) para temperaturas mais altas, o que indicaria que o agente de acoplamento pode ter atuado como agente nucleante na fase de polietileno. Esse deslocamento acentuado não é observado para o polipropileno. O pico de fusão do polietileno mais intenso e estreito com o aumento do teor de agente de acoplamento adicionado também pode ser uma indicação qualitativa de efeito de agente nucleante no polietileno.

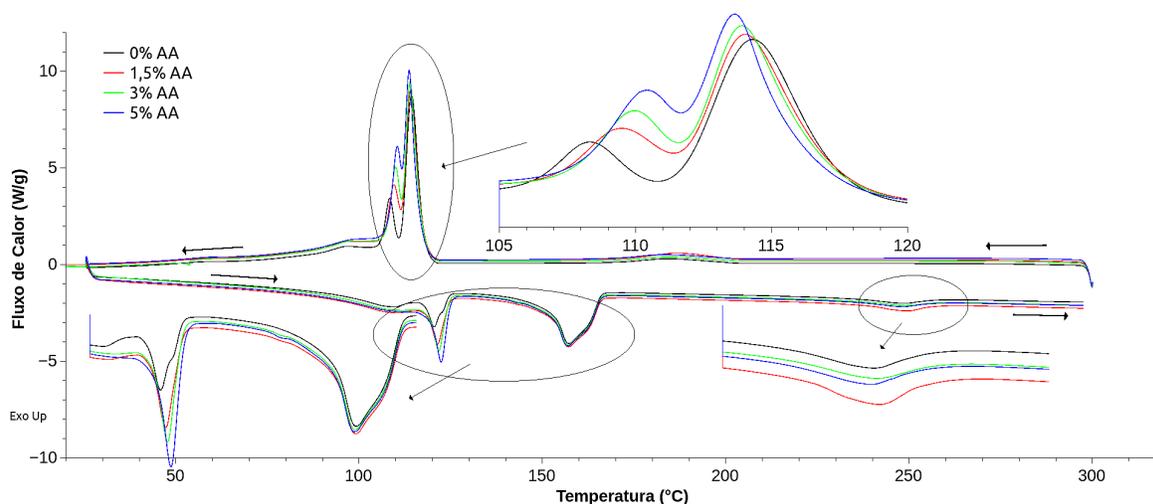


Figura 1: Curvas de resfriamento e segundo aquecimento das amostras com adição dos agentes de acoplamento obtidas através de ensaio de DSC.

Ensaio reológico: Índice de Fluidiez

A Figura 2 apresenta os resultados do ensaio reológico de índice de fluidez (IF). É possível observar uma significativa diminuição no IF com a adição de 1,5% de agente de acoplamento, característica que configura um polímero mais viscoso, indicando a ocorrência de uma melhor compatibilização entre os polímeros presentes na amostra com a adição dos agentes de acoplamento [10]. No entanto, com o aumento da quantidade de agente de acoplamento o índice de fluidez das amostras aumenta, fato devido do IF do PPgAM ser significativamente maior do que os polímeros presentes no resíduo originalmente ($IF_{PP-gAM (190^{\circ}C/2.16 \text{ kg})} = 115 \text{ g}/10\text{min}$ e $IF_{PEAD-gAM (190^{\circ}C/2.16 \text{ kg})} = 5 \text{ g}/10\text{min}$), se aproximando aos valores apresentados pela amostra sem adição dos agentes. As mudanças significativas entre as médias obtidas foram analisadas segundo o procedimento de Diferença Mínima Significativa (LSD) de Fisher com auxílio de *software* comercial.

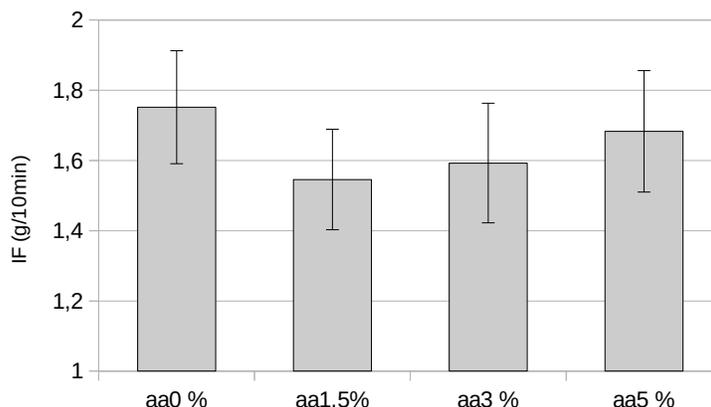


Figura 2: resultados da influência da variação do teor de agente de acoplamento no índice de fluidez das amostras.

Desempenho mecânico: resistência ao impacto e à tração

Os resultados de ensaio de resistência ao impacto e resistência à tração obtidos para as diferentes formulações são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Resultados obtidos a partir de ensaios de resistência ao impacto e à tração.

Propriedade mecânica	Blenda Polimérica			
	aa0%	aa1,5%	aa3%	aa5%
Resistência ao impacto (kJ/m ²)	15,37 ± 1,58	17,98 ± 1,86	21,11 ± 1,96	26,17 ± 3,00
Módulo de Elasticidade (MPa)	364 ± 18	435 ± 25	457 ± 28	452 ± 46
Tensão Máx. (MPa)	15,79 ± 0,59	17,85 ± 0,42	17,95 ± 0,43	17,61 ± 0,75
Deformação na T. Máx. (%)	12,96 ± 0,93	11,27 ± 1,91	10,16 ± 0,15	10,06 ± 1,81
Tensão na Ruptura (MPa)	11,55 ± 1,41	13,59 ± 2,39	13,83 ± 0,07	13,65 ± 1,05
Deformação na Ruptura (%)	23,61 ± 4,24	20,16 ± 1,53	17,23 ± 0,67	17,64 ± 2,31
Tenacidade (J/m ³)	4,07 ± 0,20	3,70 ± 0,52	3,60 ± 0,40	4,09 ± 0,91

Os resultados de ensaio de impacto mostram que uma maior quantidade de agente de acoplamento contribui para o aumento da resistência ao impacto do material. A resistência de impacto aumentou em até 70,25% com a adição de 5% de PPg-AM e 5% de PEG-AM. O efeito do aumento da resistência ao impacto devido à uma melhor adesão na interface polímero-

polímero é reportado em estudos anteriores [9–11]. É importante ressaltar, no entanto, que a adição de quantidades superiores à 10% de agente de acoplamento desclassificaria esses como aditivos, mas como adição de um novo material em uma blenda polimérica. Em relação às propriedades frente a tensões de tração, é possível observar que a adição de agentes de acoplamento colaborou com o aumento do módulo de elasticidade com consequente diminuição da extensão de deformação na ruptura. No entanto, a energia absorvida pelos materiais no ensaio de tração até sua ruptura, ou seja, a tenacidade do material, se manteve constante. Em relação às outras propriedades analisadas, estas também não apresentaram uma variação significativa.

Conclusões

A partir do presente estudo, foi possível concluir que os principais polímeros presentes nos filmes poliméricos metalizados são, PEBD, PELBD, PP e PET. A incorporação de agente de acoplamento diminuiu o índice de fluidez do material, indicando uma maior compatibilidade entre os polímeros presentes. No entanto, para maiores quantidades adicionadas, a viscosidade do polímero diminuiu devido ao alto valor de IF dos agentes adicionados. Em relação ao desempenho mecânico, foi observado um aumento do módulo de elasticidade com consequente diminuição da extensão de deformação na ruptura, e a resistência ao impacto aumentou em até 70% para amostras com 5% de PP-gAM e PE-gAM em relação às amostras sem agentes de acoplamento. A tenacidade do material obtida a partir de ensaios de resistência à tração se manteve constante. A adição de agentes de acoplamento para a reciclagem de filmes poliméricos flexíveis se mostrou eficaz para uma melhor interação entre os polímeros resultando no aumento do desempenho mecânico do produto reciclado.

Agradecimentos

As autoras agradecem o Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), à RESAG-SIBRATEC e a CAPES pelo suporte financeiro para que este trabalho pudesse ser realizado.

Referências

- [1] M. D. Bó *et al.*, “Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PGMAT Departamento de Engenharia Mecânica – UFSC”, vol. 21, p. 5, 2011.
- [2] R. Goydan, T. R. Carroll, A. D. Schwoppe, e M. Gruenfeld, *Evaluation of Polyester and Metallized-Polyethylene Films for Chemical Protective Clothing Applications*, vol. 6. 1990.
- [3] P. A. Suguiuti, “Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP”, vol. 21, p. 7, 2011.
- [4] J. E. Mark, *Polymer Data Handbook*. University of Cincinnati: Oxford University Press, 1998.
- [5] P. Micic e S. Bhattacharya, *Rheology of LLDPE, LDPE and LLDPE/LDPE blends and its relevance to the film blowing process*, vol. 49. 2000.
- [6] M. V. P. Remédio, M. Zanin, e B. A. N. Teixeira, “Caracterização do Efluente de Lavagem de filmes Plásticos Pós-Consumo e Determinação das Propriedades Reológicas do Material Reciclado”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 1999.
- [7] C. de tecnologia em E. CETEA, “Simbologia de reciclagem para laminados de BOPP Interessado: Vitopel do Brasil Ltda.”, CETEA, Campinas, SP, jan. 2009.
- [8] A. Albuquerque e Souza de Oliveira, R. M. C. Santana, e L. da C. Duarte, “O DESIGN COMO FERRAMENTA DE TECNOLOGIA SOCIAL: EQUIPAMENTO DE PROCESSAMENTO DE RESÍDUOS”, UFRGS, Porto Alegre, 2015.
- [9] C. A. Bolba, “Tenacificação de PET reciclado com EPDM”, Mestrado Acadêmico, UFRGS, Brasil, 2018.
- [10] A. Khamwicht, “Toughening of polyester-based polymers via reactive compatibilization”, Doutorado, The University of Texas at Austin, EUA, 2006.
- [11] H.-T. Chiu e Y.-K. Hsiao, “Impact-Modified Poly(ethylene terephthalate)/Polyethylene-Octene Elastomer Blends”, *Journal of Polymer Research*, vol. 12, n° 5, p. 355–359, out. 2005.