

**15º Congresso Brasileiro de Polímeros
27 a 31 de outubro de 2019**

EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE ADITIVOS ESTABILIZANTES NA RECICLAGEM MECÂNICA DE FILMES METALIZADOS

Andréa Bettanin^{1*}, Ana Carolina Schuh Frantz,¹ 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 poliméricos 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 e exposição à radiação UV. Foram realizados ensaios térmico (DSC), físico (ângulo de contato) e mecânico (Impacto Izod). Resultados de este estudo identificaram os polímeros: PEBD, PELBD, PP e PET. A incorporação de aditivos estabilizantes se mostrou eficaz na diminuição da variação de cor devido à envelhecimento acelerado a luz UV. A adição de altas quantidades de absorvedor de UV contribuiu para a migração deste à superfície, tornando-a mais polar, e, portanto, mais hidrofílica. A resistência ao impacto dos materiais reciclados não foi afetada pela adição dos aditivos de proteção para o tempo de 24h exposição à radiação UV.

Palavras-chave: *reciclagem mecânica de polímeros, filmes poliméricos metalizados, aditivos estabilizantes, proteção à radiação UV.*

Effect of polymer stabilizer additives on mechanical recycling of metallic films

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 recycled post consume metallised films after exposure to UV radiation. Thermal analysis (DSC), physical (contact angle) and mechanical (impact strength) tests were conducted. Results of the study identified the following polymers: LDPE, LLDPE, PP and PET. The addition of thermal oxidation and UV absorber protection additives showed to be effective in decreasing color variation due to UV accelerated aging. However, high amounts of UV absorber contributed to its migration to the surface of the sample, turning it to a more hydrophilic surface. No significant variations were observed in impact strength of the samples with the addition of the protective additives after UV exposure for 24h.

Keywords: *polymer mechanical recycling, metallised films, polymer stabilizer additives, UV radiation protection.*

Introdução

Com os avanços tecnológicos na indústria dos materiais poliméricos atingidos nas últimas décadas, novas propriedades têm sido obtidas, resultando no crescente aparecimento destes materiais entre os resíduos sólidos urbanos [1-2]. Dentro desta problemática, surgem também as embalagens plásticas flexíveis. Polímeros tipicamente aplicados em embalagens flexíveis são BOPP – polipropileno biorientado, polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno linear de baixa densidade (PELBD) ou poliéster, como politereftalato de etileno (PET) [3]. 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 [4]. 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.

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 [2]. 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 [5].

Materiais poliméricos, como o PP podem apresentar degradação termo oxidativa durante seu processamento, enquanto que polímeros com grupos carbonilas, como o PET, são propensos à degradação hidrolítica e fotodegradação [6–8]. Com o intuito de verificar a possibilidade de recuperação destes produtos pós-consumo, o presente estudo analisou o desempenho destes materiais após reciclagem mecânica quanto à proteção à degradação termo oxidativa e à radiação UV, a partir do uso de aditivos antioxidantes primário, secundário e absorvedor de radiação UV.

Materiais e Métodos

Embalagens poliméricas flexíveis (ou filmes) metalizadas e laminadas pós consumo (salgadinhos, bolachas, bolos, café, erva-mate, entre outros) foram coletadas na cooperativa de reciclagem Anjos da Ecologia, localizada em Porto Alegre (RS) para a realização do presente trabalho. Estes materiais foram recuperados da fração de rejeito da unidade, os quais seriam destinados a um aterro sanitário. As amostras foram lavadas em solução de 0,1% de detergente, temperatura ambiente e por 5 minutos. Após a lavagem, estas foram enxaguadas, e secas em estufa a temperatura de 60 °C por 24 h. Para a cominuição dos filmes foi usado um aglutinador da marca RS Plásticos. O processo ocorreu no tempo total de 30 min.

Para estudo da proteção à radiação UV, três diferentes formulações foram elaboradas, apresentadas na Tabela 1. Os antioxidantes primário e secundário utilizados foram: Irganox 1010 e Irgafos 168, respectivamente. Foi utilizado Tinuvin 326 como absorvedor de UV. As formulações foram primeiramente processadas 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, foram injetadas corpos de prova 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. Utilizou-se pressão de injeção de 470 bar e pressão de recalque de 400 bar por 20 s de tempo total.

Tabela 1: composição das amostras elaborados com aditivos antioxidantes e absorvedor de radiação UV.

Componentes	Branco	BP1	BP2
Resíduo (%)	100	98,4	97,6
Antioxidante 1° (%)	0	0,4	0,4
Antioxidante 2° (%)	0	0,4	0,4
Absorvedor de UV (%)	0	0,8	1,6

As amostras foram caracterizadas por análises térmicas, mecânicas, físicas e reológicas. A técnica de calorimetria diferencial de varredura, DSC, foi utilizada para a identificação dos materiais poliméricos, através do equipamento da TA Instruments, modelo Q20, em atmosfera de N₂, na taxa de 10 °C/min, em ciclos de aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento, na faixa de temperatura de 25 °C a 300 °C.

O ensaio de exposição à radiação UV foi realizado no Centro Tecnológico da empresa Lamiecco, localizada em Montauri, RS. O mesmo foi realizado de acordo com a ABNT NBR 14535:2008 Móveis de madeira: requisitos e métodos de ensaios para superfícies pintadas. O ensaio

consistiu em um ciclo de 24h em uma temperatura de 50 ± 3 °C. Foi utilizada uma lâmpada UVA-351, com pico de emissão em 353 nm, e com intensidade de radiação espectral relativa conforme ISO 4992-3. As propriedades ópticas das amostras foram caracterizadas usando o equipamento da marca Kejian, modelo KJ-2030A. Os valores dos parâmetros L^* (0-preto e 100-branco), a^* (+a-vermelho e -a-verde), b^* (+b-amarelo e -b-azul), e ΔE_{CMC} .

Resultados e Discussão

Análises Térmicas

A Figura 1 apresenta as curvas de DSC obtidas para as amostras Branco, BP1 e BP2. É possível observar os picos endotérmicos nas temperaturas próximas a 110 °C, 121 °C, 159 °C e 250 °C, correspondentes a temperatura de fusão dos polímeros PEBD [9], PELBD [9], PP [10], e PET [11], respectivamente. Devido à fração dos diferentes polímeros presentes nas amostras ser desconhecida, não foi possível calcular o grau de cristalinidade destes materiais.

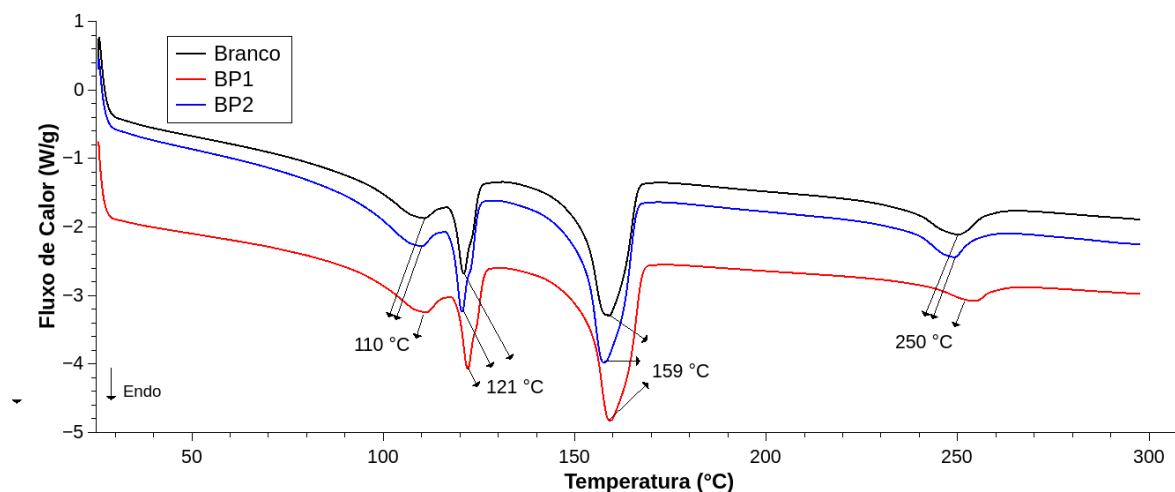


Figura 1: curvas de DSC das amostras Branco, BP1 e BP2.

Ensaio de Exposição à Radiação UV

A Tabela 2 apresenta os valores de L^* , a^* , b^* e ΔE_{CMC} obtidos após ensaio de exposição à radiação UV. É possível observar que todos os grupos de amostras apresentaram uma variação de ΔE_{CMC} maior do que 1. No entanto, as amostras BP2 apresentaram o menor valor atribuído à interferência de radiação UV, com valor de ΔE_{CMC} menor do que 2. Todos os grupos de amostras apresentaram um pequeno aumento no valor de L^* - correspondendo a um aumento da capacidade de refletância dos corpos de prova; deslocamento para valores negativos de a^* - identificado pela cor verde; e diminuição no valor de b^* - deslocando do amarelo para a cor azul.

Tabela 2: Valores de L^* , a^* , b^* e ΔE_{CMC} obtidos após ensaio de exposição à radiação UV.

	L^*		a^*		b^*		ΔE_{CMC}
	0h	24h (UV)	0h	24h (UV)	0h	24h (UV)	
Branco	46,25	49,29	1,05	-0,2	6,56	4,17	4,09
BP1	46,68	48,26	0,67	-0,4	6,31	4,91	2,53
BP2	47,28	47,68	0,97	-0,05	7,16	6,39	1,67

Ângulo de Contato

Os resultados do ensaio de ângulo de contato pré (0h) e após (24h) exposição à luz UV são apresentados na Figura 2.a. É possível observar que ocorreu uma diminuição no ângulo de contato das amostras do grupo BP2 em relação aos outros dois grupos. A figura 2.b mostra uma fotografia das amostras Branco, BP1 e BP2 para 0h de exposição à radiação. As amostras BP2 apresentaram um esbranquiçamento acentuado após um tempo de armazenamento. Este parece estar relacionado à quantidade em excesso do aditivo de absorvedor de UV, o qual acaba migrando até a superfície. A migração de aditivos presente em quantidade excessiva em poliolefinas é reportado em estudos anteriores [12]. As amostras BP1 não apresentaram este efeito de forma acentuada. É provável que a diminuição no ângulo de contato das amostras BP2 estejam relacionadas à presença do aditivo na superfície da amostra. Desta forma, apesar de ocorrer uma menor variação de cor a partir da degradação da amostra por exposição à radiação UV nas amostras BP2, conforme apresentado anteriormente, a quantidade de aditivo incorporada neste grupo torna a superfície mais polar, podendo favorecer outros processos de degradação, como degradação hidrolítica.

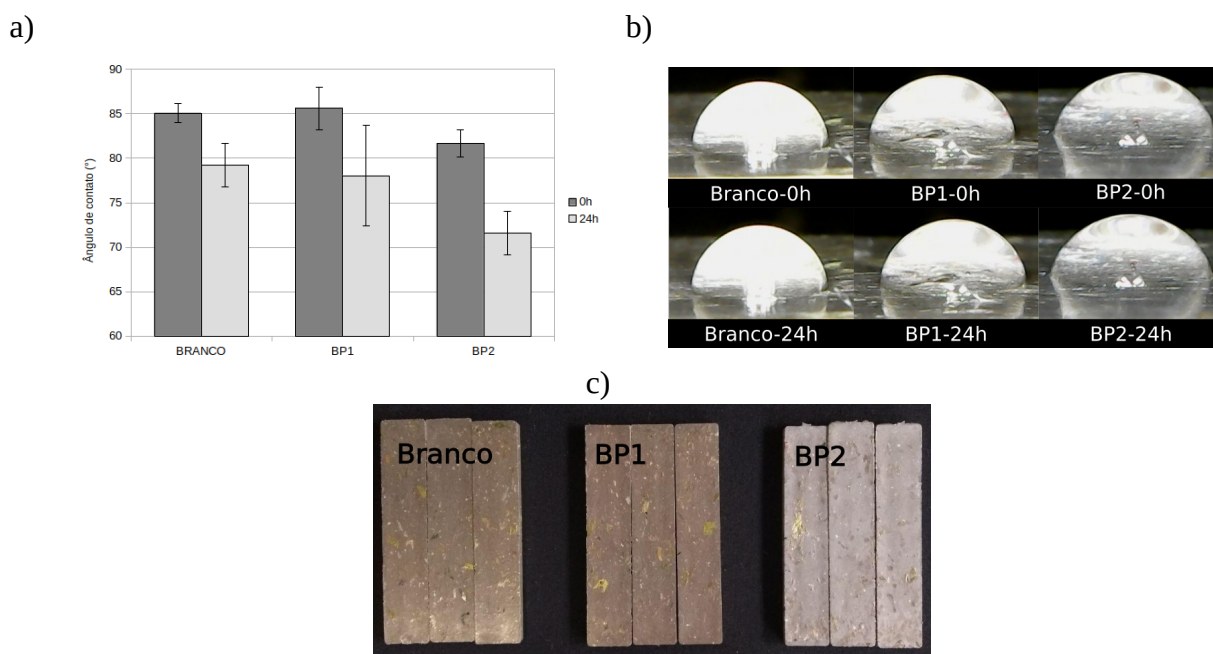


Figura 2: a) ângulo de contato pré (0h) e após (24h) exposição à radiação UV. b) Fotografia do ensaio de ângulo de contato. c) Fotografia dos corpos de prova das amostras branco, BP1 e BP2.

Resistência ao Impacto

Os resultados de resistência ao impacto das amostras Branco, BP1 e BP2 pré (0h) e após (24h) exposição à radiação à UV são apresentados na Figura 3.

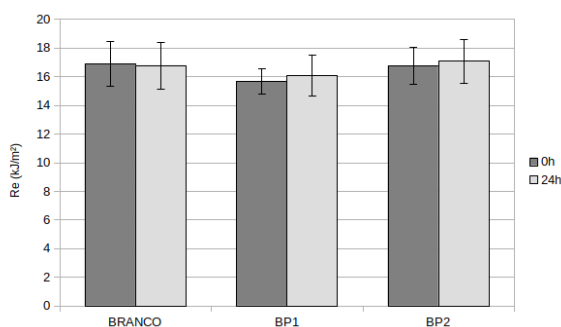


Figura 3: resistência ao impacto das amostras pré (0h) e após (24h) ensaio de radiação UV.

É possível observar que não houve variação estatisticamente significativa entre os grupos de amostra Branco, BP1 e BP2. Da mesma forma, a resistência ao impacto dos materiais se manteve constante após o ensaio de radiação à UV. Um maior tempo de exposição poderia ser oportuno para a observação de uma possível modificação na resistência destes materiais com a adição de aditivos de proteção termo oxidativa e à radiação UV.

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 adição de aditivos de proteção à termo oxidação e absorvedor de UV se mostrou eficaz na diminuição da variação de cor devido à degradação sob ensaio de radiação UV. No entanto, a adição de altas quantidades de absorvedor de UV contribuiu para a migração deste à superfície, tornando-a mais polar, e, portanto, mais hidrofílica. A resistência ao impacto dos materiais reciclados não foi afetada pela adição dos aditivos de proteção para o tempo de exposição do ensaio realizado.

Agradecimentos

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

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] 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.
- [3] 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.
- [4] P. A. Suguiuti, “Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP”, vol. 21, p. 7, 2011.
- [5] 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.
- [6] J. Yang, J. Z. Liang, e C. Y. Tang, “Studies on melt flow properties during capillary extrusion of PP/Al(OH)₃/Mg(OH)₂ flame retardant composites”, *Polymer Testing*, vol. 28, n° 8, p. 907–911, dez. 2009.
- [7] I. Turku, T. Kärki, e A. Puurtinen, “Durability of wood plastic composites manufactured from recycled plastic”, *Heliyon*, vol. 4, n° 3, p. e00559, mar. 2018.
- [8] K. Hamad, M. Kaseem, e F. Deri, “Recycling of waste from polymer materials: An overview of the recent works”, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, n° 12, p. 2801–2812, dez. 2013.
- [9] F. M. B. Coutinho, I. L. Mello, e L. C. de Santa Maria, “Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações.”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 13, n° 1, p. 1–13, 2003.
- [10] H. A. Maddah, “Polypropylene, UNIPOL Technology, Dow, Applications, Properties, Plastic, Polymer, Thermoplastic”, *American Journal of Polymer Science*, p. 11, 2016.
- [11] J. E. Mark, *Polymer Data Handbook*. University of Cincinnati: Oxford University Press, 1998.
- [12] Andréa Bercini Martins and Ruth Marlene Campomanes Santana, “Structure-properties correlation in PP/thermoplastic starch blends containing sustainable compatibilizer agent”, *Materials Research Express*, 2019.