

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**RECICLAGEM DE EMBALAGENS MULTICAMADAS**  
**POLIMÉRICAS**

**Camila Miho Nishijima Yashiro**

**SÃO CARLOS -SP**

**2023**

# **RECICLAGEM DE EMBALAGENS MULTICAMADAS POLIMÉRICAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Lucas Henrique Staffa

São Carlos-SP

2023



## ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO (TCC)

**NOME:** Camila Miho Nishijima Yashiro

**RA:** 744372

**TÍTULO:** Reciclagem de Embalagens Multicamadas Poliméricas

**ORIENTADOR(A):** Prof. Dr. Lucas Henrique Staffa

**CO-ORIENTADOR(A):**

**DATA/HORÁRIO:** 23/03/2023, 14h

### BANCA – NOTAS:

|                                       | Monografia | Defesa |
|---------------------------------------|------------|--------|
| Prof. Dr. Lucas Henrique Staffa       | 9,5        | 10     |
| Prof. Dr. Francys Kley Vieira Moreira | 9,5        | 10     |
| <b>Média</b>                          | 9,5        | 10     |

### BANCA – ASSINATURAS:

Prof. Dr. Lucas Henrique Staffa

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** LUCAS HENRIQUE STAFFA  
Data: 23/03/2023 15:29:38-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Francys Kley Vieira Moreira

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** FRANCYS KLEY VIEIRA MOREIRA  
Data: 23/03/2023 15:37:08-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

## **AGRADECIMENTO**

Agradeço à minha família, por todo o amor, carinho, suporte e incentivo ao longo de toda a minha trajetória acadêmica. Vocês sempre foram meu porto seguro e minha fonte de inspiração.

Aos meus amigos, agradeço por terem sido minha rede de apoio, por terem compartilhado momentos de estudo, alegria e também de desafios.

Ao João, agradeço por toda a paciência, compreensão e apoio ao longo de todos esses anos. Sua presença e incentivo foram essenciais para que eu pudesse me dedicar e alcançar meus objetivos.

Ao Prof. Dr Lucas Henrique Staffa, expresso minha gratidão por toda a orientação, paciência, conhecimento e incentivo.

Ao departamento, agradeço por toda a estrutura, recursos e suporte disponibilizados para que eu pudesse realizar meu trabalho da melhor forma possível.

## RESUMO

O objetivo desse trabalho é apresentar um panorama dos principais tratamentos de materiais multicamadas relacionados à reciclagem, abordando duas alternativas, tanto a separação dos componentes individuais, incluindo as metodologias de delaminação e dissolução seletiva com a precipitação de um dos componentes, como a formação de blendas na reciclagem termomecânica, e seus sistemas de compatibilização física e reativa, além de vislumbrar a utilização de aditivos organometálicos, como o titanato neoalcoxi (Lica 12) para possibilitar repolimerização da embalagem pós-consumo. Com a crescente demanda por soluções sustentáveis, a indústria tem evoluído em pesquisas e tecnologias que visam a conscientização em relação ao meio ambiente e aos consumidores. O estudo apontou que a compatibilização física apresenta melhorias na qualidade da mistura polimérica, o que resulta em um aumento na resistência mecânica e tenacidade do material. Porém, a ligação química promovida pela compatibilização reativa resulta em uma mistura de maior adesão. Além disso, a repolimerização é uma alternativa promissora para a reciclagem de embalagens multicamadas pós-consumo, pois permite a regeneração do resíduo sólido urbano a um estado mais próximo do original.

**Palavras-chave:** Embalagem Multicamada. Reciclagem. Blenda. Compatibilização.

## ABSTRACT

The objective of this work is to present an overview of the main treatments of multilayer materials related to recycling, addressing two alternatives, both the separation of individual components, including delamination and selective dissolution methodologies with precipitation of one of the components, and the formation of blends in thermomechanical recycling, and their physical and reactive compatibilization systems, as well as envisioning the use of organometallic additives, such as neoalkoxy titanate (Lica 12) to enable repolymerization of post-consumer packaging. With the increasing demand for sustainable solutions, the industry has been evolving in research and technologies that aim at environmental and consumer awareness. The study pointed out that physical compatibilization improves the quality of the polymer mixture, resulting in an increase in mechanical strength and toughness of the material. However, the chemical bonding promoted by reactive compatibilization results in a mixture with higher adhesion. In addition, repolymerization is a promising alternative for the recycling of post-consumer multilayer packaging, as it allows the regeneration of urban solid waste to a state closer to the original.

**Keywords:** Multilayer Packaging. Recycle. Blend. Compatibilization.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|  |    |
|--|----|
| Figura 1 - Exemplo de geometria de matriz de sopro de filme multicamada.   | 14 |
| Figura 2 - Exemplo de <i>feed block coextrusion</i> (bloco de alimentação de coextrusão).  | 15 |
| Figura 3 - Exemplo de Matriz de Coextrusão multicanal para chapas.   | 15 |
| Figura 4 - Esquema do processo de laminação.   | 17 |
| Figura 5 - Mecanismos de adesão interfacial: (a) entrelaçamento molecular; (b) interdifusão; (c) atração eletrostática; (d) e (e) reações químicas; (f) ligações mecânicas.  | 18 |
| Figura 6 - Estrutura de uma embalagem multicamada.   | 19 |
| Figura 7 - Valor bruto da produção por segmento de embalagem.  | 22 |
| Figura 8 - Áreas de aplicação de materiais plásticos e tipos de polímeros predominantemente utilizados para embalagens.  | 23 |
| Figura 9 - Classificação dos plásticos.  | 26 |
| Figura 10 - Morfologia esquemática das blendas: (a) blenda miscível, (b) blenda imiscível e (c) blenda parcialmente miscível   | 29 |
| Figura 11 - Ilustração representativa do efeito de compatibilização em uma blenda polimérica.  | 32 |
| Figura 12 - Ilustração representativa da estrutura do anidrido maleico.  | 32 |
| Figura 13 - Visão Geral do processo de STRAP. Representação esquemática de um filme plástico multicamada consistindo em três resinas poliméricas e etapas chave do processo de recuperação e precipitação direcionada a solvente (STRAP) ao segregar esses componentes em componentes puros, com fluxos recicláveis usando uma série de lavagens com solvente. | 35 |
| Figura 14 - Processo conjugado de delaminação e remoção de tintas de estrutura multi-camada  | 36 |

Figura 15. Figura esquemática do estado do copolímero em bloco na interface de uma blenda polimérica AB. (a) Copolímero dissolvido em A e B; (b) copolímero em bloco segrega na interface e os blocos de A e B apresentam partições nas fases A e B; (c) cadeias do copolímero embloco formam micelas tanto na fase A quanto na B. Tal fenômeno ocorre quando adiciona-se o compatibilizante em uma concentração maior que a concentração crítica micelar (CMC). 39

Figura 16 - Estruturas químicas de alguns agentes compatibilizantes (a) PE-g-AA, (b) PE-g-GMA, (c) PE-g-IA e (d) PE-g-MA. 41

Figura 17. Estrutura química do agente de acoplamento titanato neoalcoxi (Lica 12). 45

Figura 18 - Porta-cápsulas 100% reciclável da Dolce Gusto. 43

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 21 - Exemplos de embalagens multicamada e suas aplicações.                       | 19 |
| Tabela 24 - Quantidade em toneladas do volume de resíduos gerados por tipo de material. | 22 |

## LISTA DE SIGLAS

PE - Polietileno

PET - Poli(tereftalato de etileno)

PEBD - Polietileno de Baixa Densidade

PELBD - Polietileno Linear de Baixa Densidade

PEAD - Polietileno de Alta Densidade

BOPP - Filmes de Polipropileno Biorientado

PA - Poliamida

BOPA - Filmes Biorientados de Nylon

PP - Polipropileno

PS - Poliestireno

$T_g$  – Temperatura de Transição Vítre

STRAP - *Solvente-targeted recovery and precipitation* (Recuperação e Precipitação Direcionado ao Solvente)

E4CE - *Engineering for Circular Economy* (Engenharia para Economia Circular)

CWRU - *Case Western Reserve University*

PA 6 - Poliamida 6

CP – Compatibilizante

PE-*g*-AM - Polietileno grafitizado com Anidrido Maleico

PEAD<sub>pc</sub> - Polietileno de alta densidade pós-consumo

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

EPR - Etileno propileno

FP - Fração poliolefínicas

E-GMA - Metacrilato de glicidila

EAA - Copolímeros de Etileno e Ácido Acrílico

EMAA - Copolímeros de Etileno e Ácido Metacrílico

PEBD-*g*-rPA66 - Copolímero de Enxertia obtido entre as cadeias do Polietileno de Baixa Densidade e da Poliamida-66 reciclada

P&D – Pesquisa e Desenvolvimento

ATH - Trihidrato de Alumínio

rPE - Polietileno reciclado

## LISTA DE SÍMBOLOS

| <b>Símbolo</b> | <b>Significado</b>                           |
|----------------|--|
| kg             | Quilograma                                   |
| h              | Horas  |
| °C             | Celsius                                      |
| $\Delta G_m$   | Varição da Energia Livre de Gibbs da mistura |
| $\Delta H_m$   | Varição da Entalpia da mistura               |
| $\Delta S_m$   | Varição da Entropia da mistura               |
| T              | Temperatura                                  |

## SUMÁRIO

|        |   |    |
|--------|---|----|
| 1.     | INTRODUÇÃO .....  | 10 |
| 2.     | FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....   | 11 |
| 3.     | HISTÓRICO .....   | 11 |
| 3.1    | EMBALAGENS MULTICAMADAS .....   | 12 |
| 3.2    | MANUFATURA DE EMBALAGENS MUTICAMADAS.....                                 | 13 |
| 3.2.1. | COEXTRUSÃO .....  | 13 |
| 4.     | MATERIAIS UTILIZADOS EM EMBALAGENS MULTICAMADA.....                       | 19 |
| 2.3    | PREOCUPAÇÃO AMBIENTAL .....   | 22 |
| 2.4    | DESAFIOS DA RECICLAGEM DE EMBALAGENS MULTICAMADAS<br>25                   |    |
| 2.5    | BLENDAS POLIMÉRICAS .....   | 27 |
| 2.5.1  | MISCIBILIDADE E COMPATIBILIDADE .....                                     | 30 |
| 4.     | AGENTES COMPATIBILIZANTES .....   | 31 |
| 5.     | OBJETIVOS.....  | 33 |
| 6.     | METODOLOGIA .....   | 33 |
| 7.     | RESULTADOS E DISCUSSÕES.....  | 34 |
| 7.1    | SEPARAÇÃO INDIVIDUAL DAS CAMADAS .....                                    | 34 |
| 7.2    | COMPATIBILIZAÇÃO .....  | 37 |
| 7.3    | CATALISADORES DE MACROMOLÉCULAS <i>IN SITU</i><br>(ORGANOMETÁLICOS) ..... | 44 |
| 7.4    | APLICAÇÕES .....  | 47 |
| 8.     | CONSIDERAÇÕES FINAIS.....   | 50 |
| 9.     | REFERÊNCIAS .....   | 52 |

## 1. INTRODUÇÃO

A conscientização em relação ao esgotamento dos recursos naturais e o impacto socioambiental do consumo desenfreado vem crescendo ao longo dos anos. Tais características se mostram presentes em incentivos através de políticas públicas, como metas progressivas de logística reversa, a busca da indústria por redução de embalagens e pesquisas por alternativas mais sustentáveis (MMA, 2008).

Paralelamente, temos a elevada produção de materiais plásticos dada as inúmeras possibilidades de aplicação, benefícios práticos e financeiros tanto para a indústria como para o consumidor final (CRIPPA et al. 2007). Anualmente, o Brasil gera cerca de 11,35 milhões de toneladas de resíduos plásticos, e apenas 145 mil toneladas (1,28%) é reciclada (WWF-BRASIL, 2019). Em função das suas propriedades, ele está presente no dia-a-dia, principalmente em itens descartáveis, como nas embalagens, onde 40% da sua produção é destinada para esse mercado (ABRE, 2020a).

Dentre as embalagens descartáveis, destaca-se as multicamadas, devido a crescente demanda por embalagens com propriedades específicas e multifuncionais. Embora sejam recicláveis, fatores que envolvem a sua logística reversa, como o transporte e a identificação dos materiais, além da falta de tecnologias eficientes para a reciclagem desses materiais tem sido um grande desafio para a indústria e a sociedade, resultando em grande parte desses resíduos sendo enviados para aterros ou incinerados.

Com o objetivo de superar os desafios citados, estudos sobre a viabilidade técnica e econômica da reciclagem de embalagens multicamadas tem aumentado. Alternativas como a separação das camadas para a reciclagem individual e a produção de blendas poliméricas por meio da reciclagem termomecânica, são as principais soluções tratadas atualmente (PAUER et al., 2020).

No entanto, por questões termodinâmicas, a reciclagem termomecânica tem como produto a formação de blendas imiscíveis e usualmente incompatíveis, ou seja, misturas poliméricas com baixa adesão entre as fases, comprometendo suas propriedades mecânicas e inviabilizando sua reinserção na cadeia produtiva. Visto

isso, a interferência no sistema para melhorar a adesão, através da compatibilização seja por meio da interação física ou reativa entre as fases, é necessária (SOARES et al., 2022).

Outro desafio enfrentado pela circularidade das embalagens multicamadas está relacionada aos materiais pós consumo, onde o problema se agrava quando é necessário intervir em um sistema parcialmente degradado, no qual a compatibilização física ou reativa não são suficientes para a recuperação do material (SOARES et al., 2022).

Baseado no cenário mencionado, o objetivo deste trabalho é fazer um levantamento das principais tecnologias de reciclagem de embalagens multicamadas poliméricas, sem a presença de materiais metálicos ou cartonados, avaliando a viabilidade técnica e econômica dessas alternativas para reduzir o impacto ambiental desses materiais na cadeia produtiva e na sociedade. Além desta investigação, são apresentadas aplicações possíveis para a reinserção do produto reciclado.

## **2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

### **3. HISTÓRICO**

A indústria de embalagens tem crescido e evoluído ao longo dos anos, tais mudanças andam em paralelo com os avanços da sociedade moderna, em que produtos que envolvem praticidade ganham espaço no mercado.

Foi a partir da Revolução Industrial, na qual o avanço dos equipamentos somado a exigência de novos mercados e produtos geraram um maior incentivo na produção de embalagens mais eficientes e na produção em larga escala (ABRE, 2020b). Com o desenvolvimento do plástico e a mudança no comportamento de consumo pós-guerra, vieram novas oportunidades para o mercado de embalagem, principalmente no que tange a necessidade de conservar os produtos por mais tempo, seja para o armazenamento ou transporte. Isso fez com que a indústria desenvolvesse materiais mais adequados para esses objetivos. As embalagens antes predominantemente de materiais têxteis, cerâmicos e metais, deram lugar a praticidade das embalagens

únicas e descartáveis de plástico, reduzindo o custo, facilitando o transporte, mantendo a resistência necessária para a proteção do produto (MUNHOZ, 2021).

### 3.1 EMBALAGENS MULTICAMADAS

As embalagens multicamadas são embalagens caracterizadas por conter múltiplas camadas de materiais poliméricos e/ou não poliméricos, como materiais celulósicos ou de alumínio, com o objetivo de promover toda proteção química e física necessária para aumentar o tempo de prateleira (*shelf life*), além de outras finalidades que as embalagens passaram a assumir ao longo do tempo, tal como comunicação de informações importantes para o consumidor, promoção da marca, usabilidade do produto, sendo o *design* outro fator de peso para a consolidação da compra (MIRANDA, 2014a). As embalagens multicamadas são consideradas hoje a melhor solução tecnológica de conservação e transporte de alimentos, no entanto, ainda é considerada um material que gera desafios de reciclabilidade e circularidade (CRIPPA; SYDENSTRICKER; AMICO, 2007). Aqui, este presente trabalho terá como escopo principal embalagens multicamadas apenas com camadas poliméricas.

Inicialmente, as embalagens consistiam apenas de um único material, o que por si só nem sempre atendiam todos os requisitos necessários, devido a limitação das propriedades intrínsecas do material. O polietileno (PE), por exemplo, é uma ótima camada selante, pois seu baixo ponto de fusão permite a difusão das cadeias durante a selagem da embalagem, proporcionando uma boa vedação. Além disso, possui um bom equilíbrio nas propriedades mecânicas (tração, impacto e rasgo) e uma alta barreira ao vapor d'água, no entanto sua barreira aos gases O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> é baixa. Por outro lado, o poli(tereftalato de etileno) (PET) apresenta boas propriedades de barreira ao CO<sub>2</sub>, resistência ao calor, brilho e transparência, o que o torna um ótimo candidato para bebidas carbonatadas e para substratos de impressão. Dessa maneira, cada camada possui uma função específica, e a junção das propriedades de cada material aplicado resulta em uma embalagem mais completa em relação à monocamada (MIRANDA, 2014b).

As embalagens multicamadas apresentam vantagens e desvantagens em relação às embalagens rígidas e flexíveis monocamada. Embora forneça uma proteção

aprimorada, maior preservação e melhor exibição do produto, a sua composição contendo diferentes materiais poliméricos tornam a reciclagem um processo complicado e conseqüentemente menos sustentável dada a realidade atual de custo e tecnologia. No entanto, a indústria deste tipo de embalagem está em crescimento, impulsionada pela demanda do mercado de alimentos, bebidas, produtos farmacêuticos e cosméticos, além do aumento da conscientização dos consumidores sobre a segurança alimentar. Dessa maneira, fabricantes e pesquisadores estão investindo em tecnologias e soluções inovadoras para tornar as embalagens mais eficientes e sustentáveis, atendendo às necessidades específicas do produto e do cliente (SCHMIDT et al., 2022).

## 3.2 MANUFATURA DE EMBALAGENS MUTICAMADAS

Diversas técnicas de conversão são utilizadas para a manufatura de estruturas multicamadas, dentre os principais métodos têm-se a coextrusão, laminação e co-injeção.

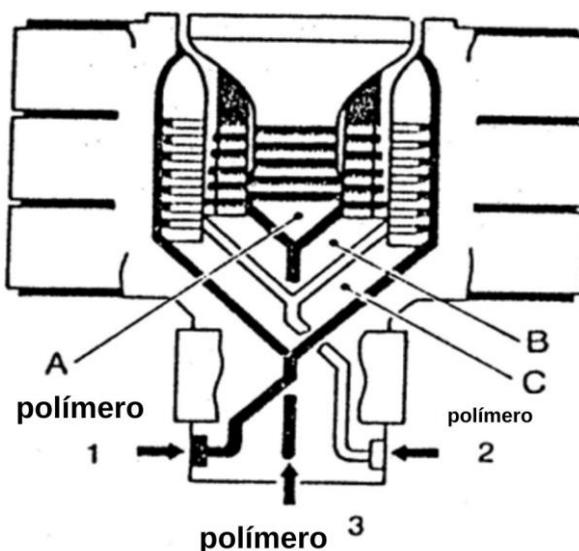
### 3.2.1. COEXTRUSÃO

A coextrusão é a técnica mais utilizada na produção de embalagens multicamadas. O processo de formação de camadas em termoplásticos é realizado por meio da extrusão simultânea de duas ou mais resinas termoplásticas em um mesmo cabeçote de extrusão. Cada resina é alimentada em uma extrusora diferente e fundida separadamente antes de serem unidas em uma matriz comum, onde por meio do contato com as paredes do cilindro aquecido e o efeito cisalhante da rosca recíproca, a resina é fundida, homogeneizada e transportada ao longo do equipamento, mantendo as características dos diferentes constituintes, para que então uma única embalagem multicamada seja produzida (AGASSANT; DEMAY, 2022).

Os processos derivados da coextrusão são: i) moldagem por sopro (*blown film co-extrusion*) (a configuração da matriz é mostrada na **Figura 1**), para a produção de

corpos ocos, como garrafas, tanques, entre outros perfis contínuos, e; ii) planar (*film cast co-extrusion*), no qual o produto obtido são filmes, chapas para termoformagem, tubos e revestimentos de cabos.

Figura 1. Exemplo de geometria de matriz de sopro de filme multicamada.

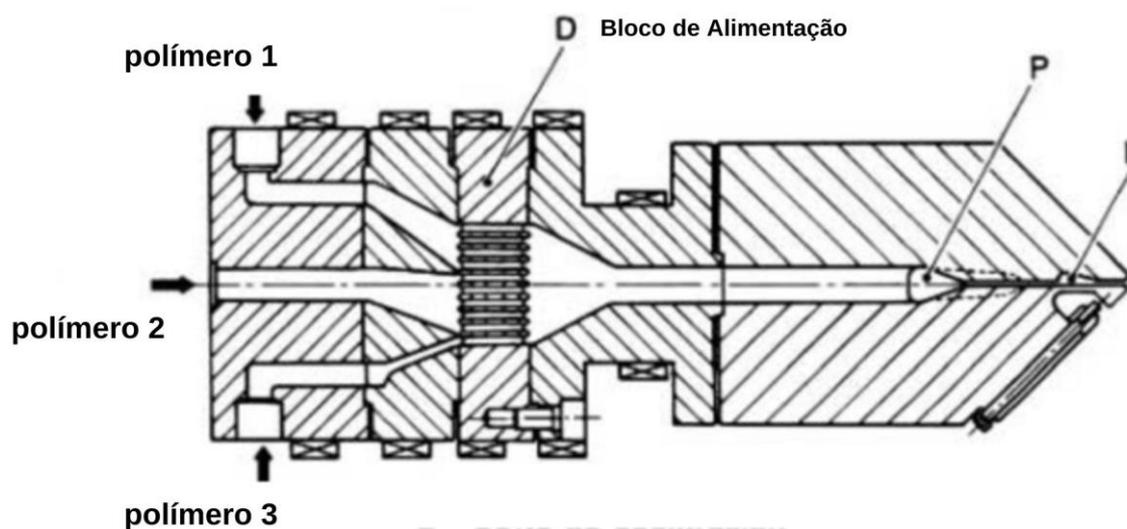


Fonte: Adaptado de Agassant et al. (2022)

Baseado no ponto de junção dos diferentes polímeros e formação das camadas, o processo de coextrusão planar possui 2 sistemas diferentes que implicam em diferentes resultados no que diz respeito ao brilho, transparência, grau de cristalinidade e orientação do produto final: *feed block coextrusion* e *die coextrusion* (vide **Figuras 2 e 3**). No primeiro caso, os polímeros fundidos são colocados em contato no *feed block*, etapa anterior à matriz que consiste em uma zona com diferentes lamelas cuja geometria pode ser alterada de acordo com o processo, este é o sistema mais barato e flexível. O segundo sistema, no entanto, não possui o *feed block* e sim uma matriz mais sofisticada, o que encarece o processo. A viscosidade dos polímeros fundidos é um parâmetro importante no processamento, principalmente no sistema *feed block*, podendo resultar na mistura das camadas ao passar pela matriz, diferentemente do sistema de coextrusão, no qual a distância percorrida do

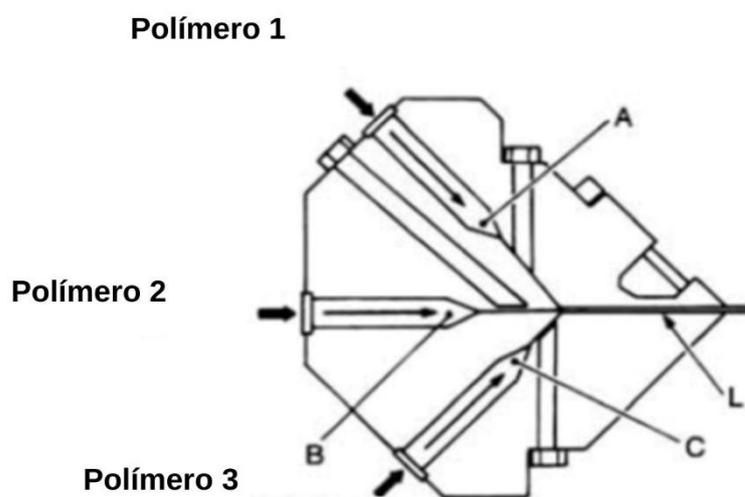
fluxo multicamada até a matriz é curta, o que possibilita uma ampla combinação de diferentes polímeros (ANUKIRUTHIKA et al.,2020; AGASSANT; DEMAY, 2022).

Figura 2. Exemplo de *feed block coextrusion* (bloco de alimentação de coextrusão).



Fonte: Adaptado de Agassant et al. (2022)

Figura 3. Exemplo de Matriz de Coextrusão multicanal para chapas.



Fonte: Adaptado de Agassant et al. (2022)

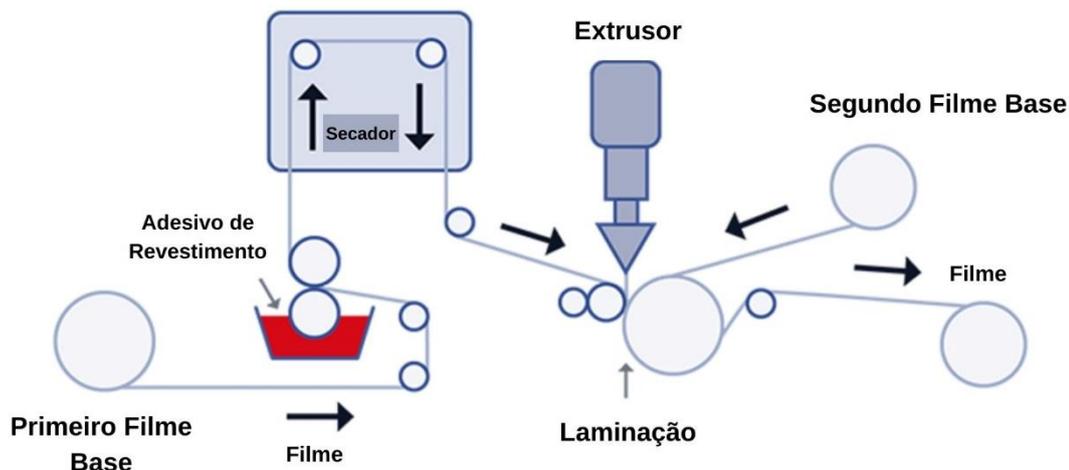
Alguns polímeros requerem a incorporação de uma camada adesiva na estrutura para evitar possíveis problemas de incompatibilidade, melhorando a eficiência da estrutura. No entanto, este adesivo adicional em filmes coextrusados torna o processo de fabricação mais complexo e trabalhoso, exigindo a incorporação de um bloco de alimentação especial e, às vezes, uma extrusora adicional no sistema de coextrusão, além de impactar negativamente no potencial de reciclabilidade e circularidade da embalagem multicamada (CRIPPA, 2006).

### 3.2.2. LAMINAÇÃO

Outro processo muito utilizado na manufatura de embalagens multicamadas é a laminação. O processo consiste na junção de dois ou mais materiais através da adesão entre as camadas (vide **Figura 4**). Dessa maneira, o fator crucial da laminação é a força de adesão, envolvendo substratos específicos para melhor eficiência do produto final. A laminação pode ser feita através de diversos processos, seja por extrusão, laminação à seco ou úmida (PAULA; STASCHOWER, 2014).

Na laminação por extrusão a união dos substratos é feita através de uma fina camada polimérica. Nesse processo, a resina termoplástica extrudada é depositada entre dois substratos, que então passam por rolos de pressão e resfriamento. Essa etapa é responsável por conferir maior adesão entre as camadas por meio de aplicação de pressão e temperatura (PAULA; STASCHOWER, 2014).

Figura 4. Esquema do processo de laminação.



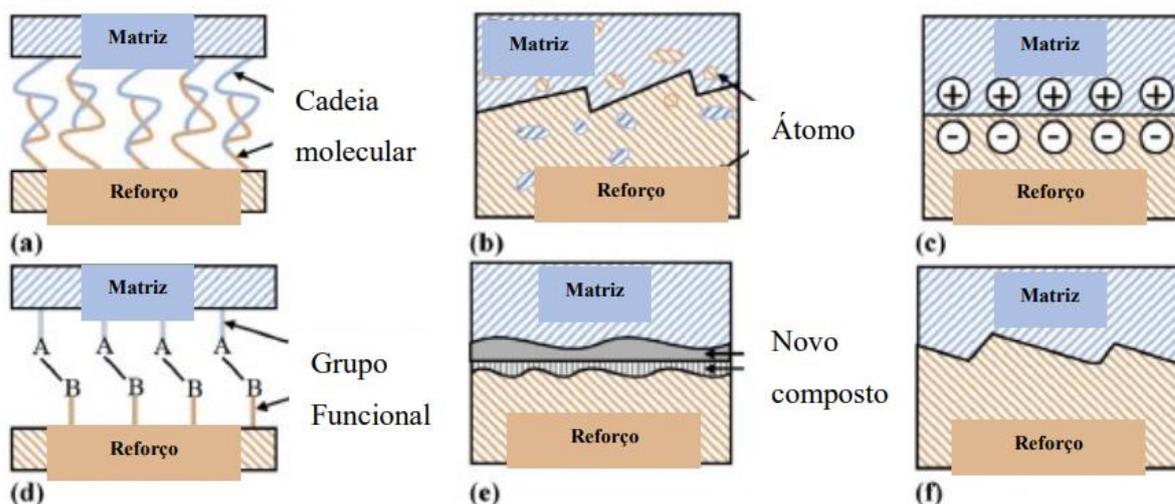
Fonte: Adaptado de Toyo-Morton [s.d].

A laminação úmida e a seco pode ser feita utilizando adesivos a base de solvente/água ou não, respectivamente. Para ambos os métodos o processo é semelhante, porém, para adesivos a base de solvente/água, o material passa por uma etapa de secagem, onde o solvente/água é evaporado e então a primeira camada adere no segundo substrato. No processo livre de solvente, o adesivo é aplicado entre as camadas, sem a necessidade da etapa de secagem (PAULA; STASCHOWER, 2014).

No processo de fabricação de embalagens multicamadas por vias úmidas é utilizado um adesivo a base de água, este é aplicado entre as camadas, que são comprimidas para garantir que o adesivo se espalhe uniformemente, removendo quaisquer bolhas de ar. Este método, é comumente utilizado quando um dos substratos utilizados é poroso (PAULA; STASCHOWER, 2014).

Os principais mecanismos de adesão, responsáveis pela formação da interface são: atração física entre corpos eletricamente neutros, entrelaçamento molecular, interdifusão, atração eletrostática, ligações químicas, ligações por reação e ligações mecânicas (**Figura 5**) (Huang et al, 2021).

Figura 5. Mecanismos de adesão interfacial: (a) entrelaçamento molecular; (b) interdifusão; (c) atração eletrostática; (d) e (e) reações químicas; (f) ligações mecânicas.



Fonte: (RECICAR, 2022).

### 3.2.3. CO-INJEÇÃO

A co-injeção de embalagens multicamada é um processo de fabricação que envolve a injeção simultânea de diferentes polímeros em um único molde. O equipamento de moldagem por injeção possui duas ou mais cavidades de moldagem, cada uma com uma câmara de injeção separada. Durante o processo de injeção, os materiais são injetados simultaneamente nas cavidades do molde. À medida que os materiais se encontram no interior do molde, estes se unem para formar uma única peça multicamada (ASHTON et al., 2016).

O tempo de resfriamento é um fator crítico no processo de co-injeção. O resfriamento deve ser cuidadosamente controlado para garantir que as diferentes camadas se unam de forma adequada. Uma vez que a peça é removida do molde, esta pode ser submetida a um processo adicional de acabamento, como corte ou perfuração, para criar a embalagem final. O produto obtido é composto por um material principal e o material da superfície.

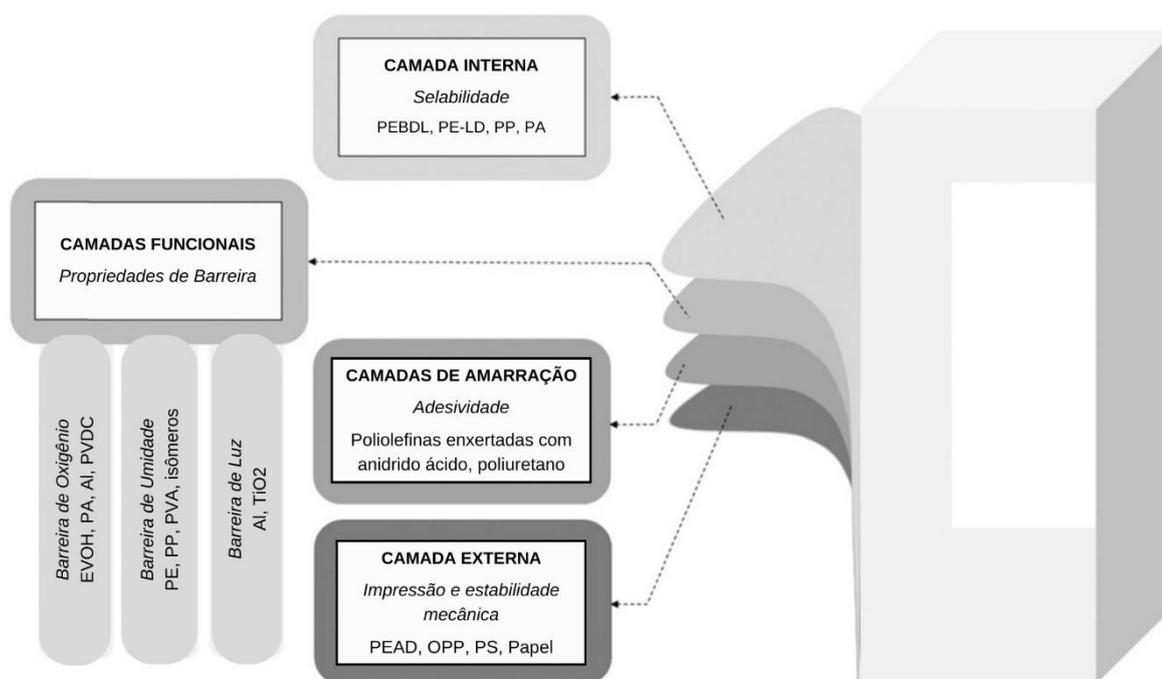
A co-injeção de embalagens multicamada é amplamente utilizada em uma variedade de indústrias, incluindo alimentos, cosméticos e farmacêutica dada a

possibilidade de fabricação de geometrias complexas, com elevado acabamento superficial (ASHTON et al., 2016).

#### 4. MATERIAIS UTILIZADOS EM EMBALAGENS MULTICAMADA

As embalagens multicamada plásticas podem apresentar um número variado de camadas e combinações de diferentes de materiais (vide **Figura 8**). Seus componentes podem ser divididos em: (i) principais, ou seja, substratos utilizados para compor as camadas, e; (ii) secundários, utilizados sobre ou entre as camadas, tais como revestimentos, tintas e adesivos. De maneira geral, a camada interna, em contato direto com o produto, deve desempenhar o papel de um selante, enquanto as camadas intermediárias e externas devem apresentar uma boa resistência mecânica, boa capacidade de impressão e propriedade de barreira. (KAISER; SCHMID; SCHLUMMER, 2018)

Figura 6. Estrutura de uma embalagem multicamada.



Fonte: adaptado de (Anukiruthika et al, 2020).

Os principais substratos poliméricos utilizados são os polietilenos, as características podem ser melhoradas usando a coextrusão de filmes, tecnologia que permite a utilização de diferentes materiais em camadas para promover melhor propriedades mecânicas e de barreira, integridade no processo de selagem, porém mantendo a fácil abertura. O principal uso do polietileno é como camada selante para diversas aplicações de produtos alimentícios, de higiene, cosméticos, fármacos, medicinais. O polietileno de baixa densidade (PEBD) é utilizado em aplicações convencionais, polietileno linear de baixa densidade (PELBD) é usado quando é necessário reforçar a força selante e velocidade de produção são necessárias. O polietileno de alta densidade (PEAD) é importante para o processo de aplicação térmica, como produtos que entram quente na embalagem, e pode ser uma boa opção de selante com baixa força selante em comparação com PEBD. Também podem ser utilizados como camada única de selante e a camada que será impressa quando a barreira de filme é adequada para proteger o produto durante o tempo de prateleira.

O polipropileno apresenta boa resistência química e ao calor, além de boa estabilidade dimensional, barreira à umidade e acabamento brilhoso. A fim de melhorar as propriedades mecânicas, os filmes de polipropileno passam pelo processo de estiramento mecânico longitudinal e transversal sequencialmente, resultando nos filmes de polipropileno biorientado (BOPP), que possuem propriedades de barreira, rigidez e resistência mecânica superiores ao filme não orientado em espessuras inferiores. Tais características o tornam ideal para aplicações como substrato de impressão, além da excelente capacidade de impressão e acabamento brilhoso, sua resistência térmica mantém a integridade do material durante a etapa de selagem, aumentando a performance e produtividade de embalagens.

Assim como BOPP, outro material utilizado como substrato de impressão é o poli(tereftalato de etileno) (PET), termoplástico popular na produção de garrafas, possui excelentes propriedades mecânicas, barreira à gases, óleos e gordura. Sua barreira ao vapor d'água é boa, porém inferior ao BOPP, sendo mais utilizada em embalagens que possuem metalização.

As poliamidas (PA) possuem excelentes propriedades ópticas, mecânicas e térmicas e boa barreira à gases, porém são materiais higroscópicos e tem suas propriedades facilmente influenciadas pela estrutura e grau de cristalinidade. Quanto

maior o estiramento, maior a capacidade de cristalização, dessa maneira, filmes biorientados de nylon (BOPA) são utilizados quando elevadas propriedades de barreira a gases, gorduras e aromas são requeridas.

Na **Tabela 1** estão descritos alguns exemplos de embalagens multicamada e as funções de cada componente.

**Tabela 1.** Exemplos de embalagens multicamada e suas aplicações.

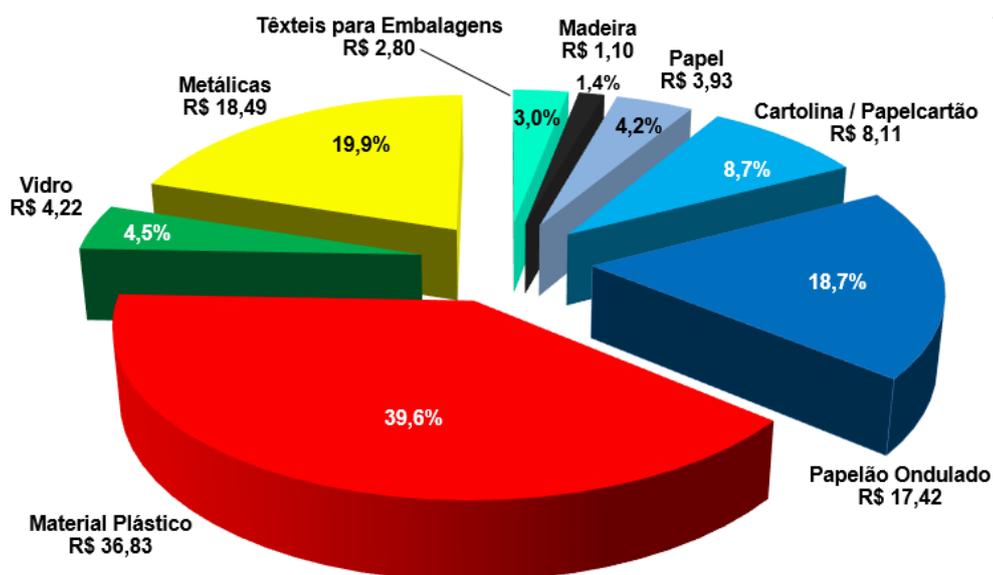
| <b>Tipo de multicamada</b> | <b>Aplicação</b>                         | <b>Função dos componentes</b>   |
|----------------------------|--|---|
| PA/PE                      | Massas, carne, queijo, vegetais e peixes | PA6 (poliamida 6): barreira O <sub>2</sub> , resistência PEBD, PELBD: vedação   |
| PA/ionômero                | Massas, carne e queijo                   | PA6: barreira O <sub>2</sub> e umidade<br>Ionômero: vedação, abrasão  |
| PA/EVOH/PE                 | Salsicha e patê                          | PA6: barreira O <sub>2</sub> e umidade, resistência EVOH (etileno vinil álcool): barreira O <sub>2</sub> PEBD: vedação, flexibilidade, barreira à umidade |
| PE/EVOH/PP                 | Salsicha                                 | PEBD, PELBD: vedação, flexibilidade, barreira à umidade<br>EVOH: barreira O <sub>2</sub>  |
| PE/EVOH/PE                 | Leite, sucos e molho                     | PEBD, PELBD: vedação, flexibilidade, barreira à umidade<br>EVOH: barreira O <sub>2</sub>  |
| PET/PE                     | Detergente líquido                       | PET (polietileno tereftalato - poliéster): barreira O <sub>2</sub> , PEBD, PELBD: vedação, flexibilidade, barreira à umidade                              |

Fonte: (FERREIRA, 2016)

## 2.3 PREOCUPAÇÃO AMBIENTAL

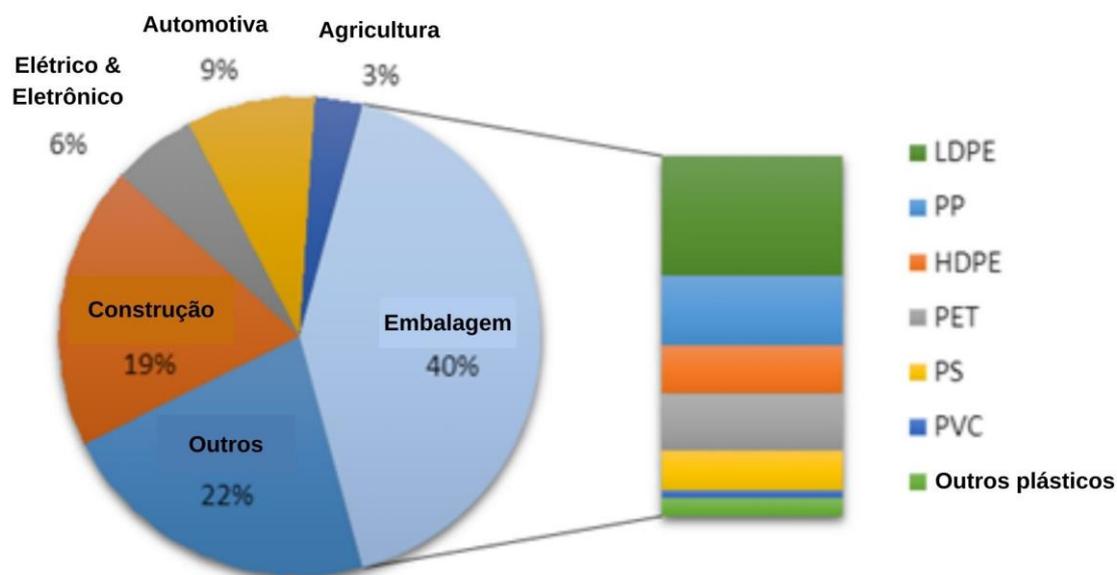
O aumento na demanda por materiais poliméricos, devido as inúmeras possibilidades de processamento, aplicação, custo, propriedades de barreira, brilho, entre outras para o setor de embalagens, impulsionaram o mercado do plástico, que atualmente representa 39,6% do valor da produção, sendo o maior dentre os segmentos (**Figura 9**). Além disso, cerca de 40% da aplicação de materiais poliméricos é voltada para esse mercado (**Figura 10**) (ABRE, 2020a; CRIPPA; SYDENSTRICKER; AMICO, 2007).

Figura 7. Valor bruto da produção por segmento de embalagem.



Fonte: ABRE, 2020.

Figura 8. Áreas de aplicação de materiais plásticos e tipos de polímeros predominantemente utilizados para embalagens.



Fonte: Adaptado de Kaiser et al, 2018.

O tempo de vida dos produtos, principalmente de alimentos, é estendido com o uso de embalagens multicamadas, sendo uma solução para o estilo de vida atual. Porém, essa praticidade teve como consequência a dependência desse material de uso único e de difícil decomposição, contribuindo com o acúmulo de resíduos sólidos. De acordo com o relatório Global Plastic Report 2019 da WWF Internacional, o Brasil gera 11,3 milhões de toneladas de lixo plástico, ocupando a 4ª posição no ranking mundial de produção de lixo. Desse total, apenas 1,28% da produção é reciclada, abaixo da média global de 9%, consequência do descarte incorreto e das perdas na etapa de separação do plástico, seja por motivo de contaminação, baixo valor ou materiais multicamadas (WWF-BRASIL, 2019).

De acordo com a Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (Abrelpe), os resíduos recicláveis secos são compostos por 1,4% de embalagens multicamadas com 1,15 milhões de toneladas por ano (**Tabela 2**). Levando em consideração a espessura e densidade dessas embalagens, é uma quantidade considerável de resíduo sólido gerado, que muitas vezes são destinadas a aterros sanitários, dada a dificuldade da sua reciclagem (ABRELPE, 2022). Neste

contexto, este presente trabalho visa tratar de estratégias disponíveis para melhorar a reciclabilidade e circularidade de embalagens multicamadas.

**Tabela 2.** Quantidade em toneladas do volume de resíduos gerados por tipo de material.

| <b>Material</b>         | <b>Quantidade (t/ano)</b> | <b>Quantidade (t/dia)</b> |
|-------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Plásticos               | 13.856.173,80             | 37.962,12                 |
| Papel e Papelão         | 8.577.631,40              | 23.500,36                 |
| Vidro                   | 2.226.885,08              | 6.101,06                  |
| Metais                  | 1.896.976,18              | 5.197,20                  |
| Embalagens Multicamadas | 1.154.681,15              | 3.163,51                  |

Fonte: Adaptado de GANDRA, 2022.

O consumo desenfreado e o agravamento dos impactos socioambientais gerados, despertaram a urgência na criação de políticas que incentivam o desenvolvimento de soluções sustentáveis e a preocupação com toda a cadeia produtiva, incluindo o descarte e a reinserção do material na cadeia produtiva pós-consumo, voltados para a economia circular. O estabelecimento da logística reversa pela Lei nº 12.305/2010, que instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos, como responsabilidade das empresas, fizeram com que iniciassem a implementação desse sistema. Além disso, metas progressivas foram traçadas através do Decreto nº 11.044, que através do Certificado de Crédito de Reciclagem (Recicla+) incentiva a recuperação de 25% do total de embalagens inseridas no mercado em 2024 e o aumento progressivo atingindo 45% do retorno das embalagens na cadeia produtiva até 2040.

## 2.4 DESAFIOS DA RECICLAGEM DE EMBALAGENS MULTICAMADAS

As exigências de políticas sustentáveis, voltadas para economia circular, têm aumentado, assim como os requisitos de desempenho das embalagens visando prolongar o tempo de prateleira mantendo a qualidade do produto. Tratando-se de produtos alimentícios, os requisitos básicos envolvem boas propriedades mecânicas, de barreira (gases, umidade e/ou luz), boa processabilidade, *design* prático para armazenamento, transporte e baixo custo, além da ausência de interação do material com o alimento, ou seja, não deve haver a migração de substâncias provenientes da embalagem para o alimento, características das quais as embalagens multicamadas atendem todas e de forma personalizada de acordo com cada produto (KAISER; SCHMID; SCHLUMMER, 2018).

A reciclagem de embalagens multicamada é um processo complexo devido a sua natureza de camadas múltiplas de diferentes tipos de materiais, embora a solução pós-consumo não diferencie das embalagens monocamadas.

A complexidade se inicia na identificação dos materiais, que de acordo com a classificação as embalagens multicamadas encontram-se na categoria “7 – Outros” (vide **Figura 11**), não fornecendo informações suficientes que possibilitem o encaminhamento correto do material e o que dificulta o sistema de gerenciamento dos resíduos sólidos e conseqüentemente o desenvolvimento de tecnologias e estratégias adequadas para a reciclagem.

Figura 9. Classificação dos plásticos.



Fonte: Mais Polímeros, 2018.

Um dos métodos de reciclagem convencionais e mais utilizado globalmente é a reciclagem mecânica, trata-se de um reprocessamento por meios físicos, que é constituído das etapas: i) coleta; ii) separação; iii) empacotamento, no qual o plástico é moído; iv) lavagem e secagem e; v) extrusão; para que assim o material possa ser reinserido na cadeia produtiva. Porém, a reciclagem mecânica de embalagens multicamada resulta em uma blenda polimérica, com uma provável separação de fases, devido a imiscibilidade entre os polímeros, predito pela Termodinâmica. Além disso, em sua maioria, geram misturas incompatíveis, que impactam nas propriedades mecânicas, conseqüentemente não agregando valor ao material reciclado. A incompatibilidade é um termo subjetivo predito por questões estruturais de interface, ou seja, limitados graus de interpenetração molecular na região da interface, o que resultam em misturas poliméricas de baixa adesão interfacial (S. Thomas, 2014). Tais particularidades exigem estratégias adicionais em relação a reciclagem convencional de embalagens monocamadas que serão discutidas ao longo deste trabalho.

Outro desafio na reciclagem de embalagens multicamadas é o tratamento das camadas de adesivos, pois são usados para unir camadas de diferentes materiais, tornando difícil a separação destes durante o processo de reciclagem. Isto pode afetar a qualidade do material reciclado e torná-lo inadequado para determinadas aplicações. No entanto, essas técnicas ainda estão em fase de desenvolvimento e precisam ser aprimoradas para tornar a reciclagem de embalagens com adesivos mais eficiente e sustentável (YUGUE, 2020).

No geral, todas as embalagens plásticas são passíveis de serem recicladas, o desafio que reflete na realidade atual em relação a baixa adesão da maioria dos países é a capacidade tecnológica e financeira de investimento nesse setor, seja em pesquisas e projetos, como no custo da operação, cujas empresas não observam um grande retorno financeiro (BLUEVISION, [s.d.]).

Alguns processos de reciclagem de embalagens multicamadas são capazes de separar as camadas poliméricas e reciclá-las individualmente, enquanto outros processos podem tratar as camadas como um todo e reciclar a embalagem como um único material com o uso de compatibilizantes. No entanto, ainda há muitos desafios técnicos e econômicos a serem superados para tornar a reciclagem de embalagens multicamadas mais amplamente viável e eficiente (SCHMIDT et al., 2022). Ainda, em um cenário de reciclagem de embalagens multicamadas pós-consumo, o desafio é ainda maior pois parte de um material degradado. A adição de compatibilizantes pode ser insuficiente para a reutilização do produto reciclado dependendo da aplicação desejada, o que exige estratégias não convencionais de reciclagem, estas serão discutidas no presente trabalho.

## **2.5 BLENAS POLIMÉRICAS**

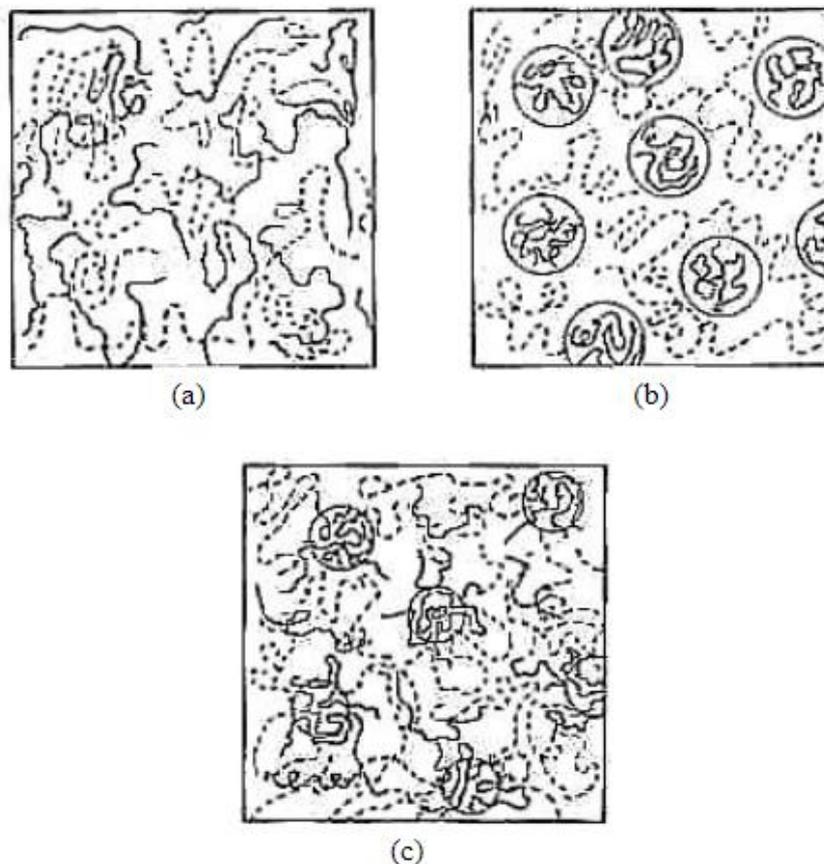
A reciclagem termomecânica através da extrusão da embalagem multicamada pode resultar em uma blenda polimérica de baixa adesão entre as fases, causada justamente pela falta de compatibilidade entre os polímeros, dada as diferentes propriedades químicas e/ou físicas, o que resulta em problemas de desempenho como propriedades mecânicas limitadas e durabilidade de um produto (SOARES et al., 2022).

Dado a intrínseca incompatibilidade da maioria das blendas imiscíveis, isto torna difícil o reprocessamento e reinserção da embalagem multicamada reciclada na cadeia produtiva, o que exige interferências no sistema para aumentar a utilidade da blenda polimérica resultante da reciclagem.

Blendas poliméricas são misturas de diferentes tipos de polímeros que são combinados para criar novas propriedades e características em comparação com os polímeros originais. Além disso, para que um composto seja classificado como blenda, é necessário que a concentração do segundo componente seja superior a 2% em massa. (CANEVAROLO, 2010; HAGE et al., 2001). As blendas possuem um grande interesse comercial dado o balanço de propriedades que um único polímero não pode oferecer. São amplamente utilizadas em uma variedade de aplicações, como embalagens, artigos esportivos, peças automotivas, revestimentos e adesivos, entre outros. Essas misturas podem melhorar a resistência mecânica, flexibilidade, durabilidade, resistência ao impacto, às intempéries, à umidade e outras propriedades, dependendo dos polímeros que estão sendo misturados. No entanto, esse balanço de propriedades depende da morfologia da blenda (BARRETO LUNA et al., 2015).

Tratando-se do grau de mistura entre os polímeros, as blendas podem ser classificadas como: miscíveis, parcialmente miscíveis e imiscíveis. Quando os polímeros são completamente miscíveis, estes formam uma fase homogênea com uma única transição vítrea ( $T_g$ ) localizada entre as  $T_g$  de cada componente, e as propriedades finais estão relacionadas com a proporção dos dois polímeros na mistura, isso dá a blenda um controle rápido e econômico sobre o equilíbrio de propriedades para diferentes aplicações. Por outro lado, blendas imiscíveis são caracterizadas pela completa separação de fases, geralmente com uma elevada tensão interfacial e baixa adesão, que conferem más propriedades de transferência de tensão na interface (Simon, 2019). E existem as blendas parcialmente miscíveis, quando há uma solubilização parcial entre os componentes, dessa maneira, a blenda apresenta separação de fases com duas  $T_g$ , porém deslocadas em relação a  $T_g$  do polímero constituinte (SANTOS et al., 2015). Na **Figura 10** é mostrada um esquema da morfologia das blendas miscíveis, imiscíveis e parcialmente miscíveis.

Figura 10. Morfologia esquemática das blendas: (a) blenda miscível, (b) blenda imiscível e (c) blenda parcialmente miscível.



Fonte: (FIEGENBAUM, 2007).

A criação de blendas também pode apresentar desvantagens. Alguns aspectos termodinâmicos limitam a quantidade de sistemas miscíveis envolvendo polímeros, levando a uma heterogeneidade a nível molecular e limitando a dispersão das diferentes fases constituintes (SCHMIDT et al., 2022). Isso acarreta uma compatibilidade comprometida e desempenho físico-mecânico inadequado do produto final. Além disso, as blendas não compatibilizadas tendem a coalescer, o que resulta em uma dispersão grosseira de fases. Tais fatos exigem interferências no sistema por meio de compatibilização, que permite aumentar a utilidade da mistura. Isso também torna a reinserção da embalagem multicamada na cadeia produtiva um desafio. Uma das soluções é o uso de compatibilizantes, responsáveis por promover a melhor adesão entre dois componentes, tornando possível o processo convencional de reciclagem mecânica (SCHMIDT et al., 2022). Aqui neste trabalho será discutido as

várias estratégias disponíveis para a reciclagem de embalagens multicamadas, a compatibilização física é uma delas.

### 2.5.1 MISCIBILIDADE E COMPATIBILIDADE

O conceito de miscibilidade está atrelado à termodinâmica da mistura, ou seja, dois polímeros são miscíveis quando a mistura ocorre de maneira completa, resultando em uma mistura homogênea. Se a blenda polimérica não é miscível, resulta em uma mistura heterogênea com diferentes fases. Na grande maioria das vezes a compatibilidade fica comprometida, levando a uma má transferência de tensão mecânica entre as fases e propriedades físico-mecânicas limitadas. Isso pode acarretar desempenho insuficiente do produto final, e conseqüentemente ser um problema para a sua aplicação (Simon, 2019).

A miscibilidade não pode ser modificada, pois é uma propriedade termodinâmica intrínseca do sistema, governada pela variação da energia livre de Gibbs da mistura:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

Onde:

- $\Delta G_m > 0$ , blenda com separação de fases;
- $\Delta G_m < 0$ , blenda miscível.

Por outro lado, compatibilidade se refere à habilidade dos diferentes tipos de polímeros presentes na blenda polimérica se comportarem de maneira coerente com uma determinada propriedade-alvo. A imiscibilidade de uma blenda polimérica leva a uma separação de fases, cuja interface poderá falhar sob qualquer tensão mecânica ou térmica (FERREIRA DA SILVA; BRUNO; LUNA, 2016). Quando os polímeros são compatíveis, estes formam uma blenda com boas propriedades mecânicas e físicas, com eficaz transferência de tensão entre as fases. Diferentemente do termo de miscibilidade, a compatibilidade não é necessariamente uma mistura a nível molecular (STAFFA, 2021).

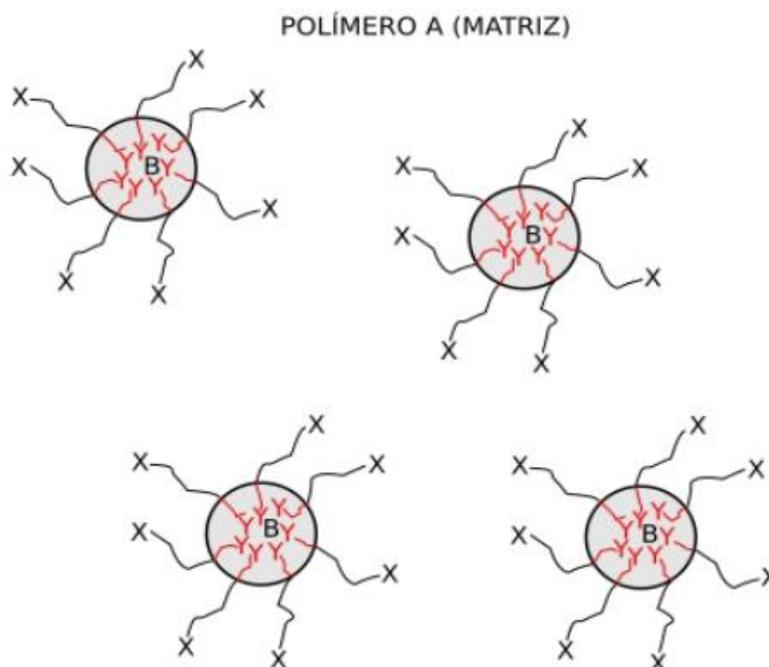
#### 4. AGENTES COMPATIBILIZANTES

A falta de compatibilidade entre polímeros imiscíveis é um grande desafio na produção de blendas, uma vez que pode gerar tensão interfacial elevada, e, conseqüentemente, adesão insuficiente entre as fases. Essa condição resulta em propriedades mecânicas inadequadas, que comprometem a qualidade do produto final. Para superar essa limitação, são adotados métodos de compatibilização, incluindo a compatibilização física, promovida pela introdução de copolímeros em bloco, ou a reativa, que atua formando ligações químicas entre as fases (CAMPOY, 1995).

A função dos compatibilizantes é atuar como um surfactante polimérico na interface das fases imiscíveis, modificando a interface; Em uma morfologia gota-matriz, pode levar a um refinamento da morfologia, reduzindo a tensão interfacial e promovendo a adesão entre os polímeros (AJJI, 1996). Em alguns casos, quantidades muito pequenas de agente compatibilizante, geralmente 0,5 a 2% em massa, são suficientes para a estabilização das fases. Um agente compatibilizante eficaz é capaz de modificar a morfologia e a adesão interfacial da blenda, resultando em uma redução da tensão interfacial, uma dispersão mais fina, maior estabilidade em relação à segregação das fases e melhor adesão interfacial (FIEGENBAUM, 2007).

A compatibilização física é promovida pela introdução de um terceiro componente que contenha segmentos capazes de interagir com ambas as fases da mistura, por exemplo, em blendas de polímeros A e B, um copolímero do tipo X-Y pode ser utilizado, onde X é miscível com o polímero A, mas imiscível com o polímero B, enquanto o bloco Y é miscível com o polímero B, mas imiscível com o polímero A (**Figura 11**) (BETTANIN, 2020).

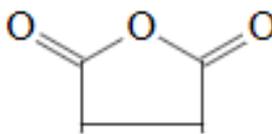
Figura 11: Ilustração representativa do efeito de compatibilização em uma blenda polimérica.



Fonte: (BETTANIN, 2020).

Já a compatibilização reativa é um processo químico que ocorre durante a extrusão dos polímeros, onde o equipamento de extrusão funciona como um reator químico e não apenas como uma ferramenta de processamento (MARK, 1986). As poliolefinas podem ser funcionalizadas, por exemplo, com monômeros como anidrido maleico, metacrilato de glicidila e ácido acrílico. Entre esses monômeros, o anidrido maleico é o mais comumente utilizado na funcionalização de poliolefinas (XANTOS, 1992). Na **Figura 12** é mostrada a estrutura do anidrido maleico.

Figura 12: Ilustração representativa da estrutura do anidrido maleico.



### **Anidrido Maleico (MA)**

Fonte: (FIEGENBAUM, 2007)

Uma forma de funcionalizar polímeros é realizando a reação no estado fundido durante o processo de extrusão reativa, onde se utiliza um iniciador de radical livre. Para isso, geralmente são utilizados sistemas compostos por um peróxido, um monômero ou uma mistura de monômero e a poliolefina. Na primeira etapa da reação, ocorre a decomposição térmica do iniciador, gerando radicais livres. O radical livre formado abstrai um átomo de hidrogênio da cadeia polimérica, produzindo um macroradical (XANTHOS, 1992; MOAD, 1999).

## 5. OBJETIVOS

Objetiva-se com este trabalho destacar as possíveis rotas de reciclagem de embalagens multicamadas. Para isso, será tomado como metas a discussão e revisão da literatura a respeito das seguintes estratégias:

- (i) Separação das camadas poliméricas e reciclá-las individualmente;
- (ii) Formação de blendas poliméricas por extrusão. Nesta etapa será discutido sobre compatibilização física, reativa e catálise macromolecular *in situ*.
- (iii) Perspectivas de aplicação do material reciclado

## 6. METODOLOGIA

Este trabalho compreende um estudo de revisão de literatura e análise crítica de artigos, publicações e livros de diferentes fontes, como Portal de Periódicos CAPES e da UFSCar, repositórios e bancos de teses e dissertações, que abordam o tema de reciclagem de embalagens multicamadas a partir dos anos 2000 até os dias atuais. Esta envolve a revisão de teorias e a análise crítica de pesquisas práticas disponíveis na literatura, com o objetivo de discutir diferentes perspectivas e construir um panorama sólido sobre o tema.

## 7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

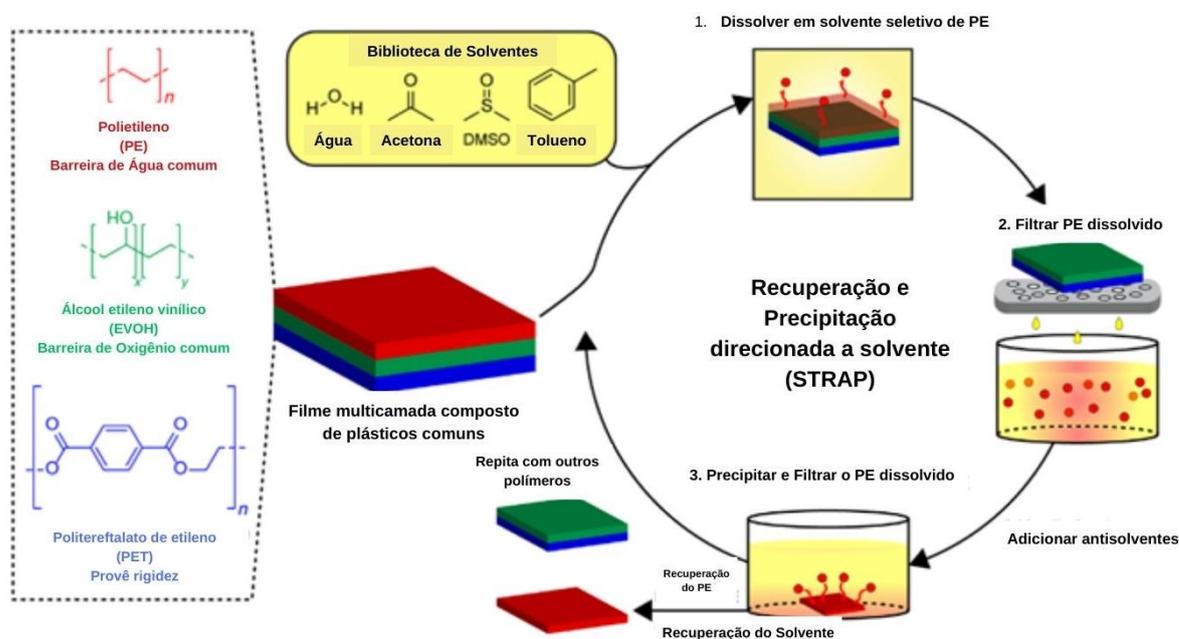
### 7.1 SEPARAÇÃO INDIVIDUAL DAS CAMADAS

Uma das soluções de reciclagem de embalagens multicamadas é a separação dos diferentes componentes e disponibilização para a reciclagem em fluxos distintos. A separação pode ser promovida através de um sistema de delaminação ou dissolução seletiva com a precipitação de um dos componentes. Enquanto os métodos de delaminação podem ser baseados na decomposição química de uma camada interna ou adesiva, os métodos baseados na dissolução seletiva podem ser descritos pelas termodinâmicas das soluções poliméricas (KAISER; SCHMID; SCHLUMMER, 2018).

O método de separação *via* dissolução seletiva, denominado STRAP (*solvent-targeted recovery and precipitation*), tem como princípio dissolver seletivamente uma única camada polimérica em um sistema de solvente no qual o polímero alvo é solúvel, mas os demais não são. A camada de polímero solubilizado é então separada do filme multicamada por filtração mecânica e precipitada pela mudança de temperatura e/ou adição de um não-solvente, que torna o polímero dissolvido insolúvel. O solvente e o não-solvente são destilados e reutilizados neste processo, e a camada de polímero alvo é recuperada como um sólido seco e puro. Este processo é repetido para cada material que compõe a embalagem multicamadas, resultando em materiais que podem então ser reciclados separadamente (vide **Figura 12**) (WALKER et al., 2020).

A APK AG e Coperion ZSK, ambas companhias situadas na Alemanha, possuem como premissa a dissolução seletiva de poliolefinas em solventes de hidrocarbonetos, cujo processo é denominado “*Newcycling*”. Esse se dá a partir da embalagem multicamada composta por poliamida e polietileno, esta é reciclada mecanicamente, passando pela trituração e triagem. A fração de polietileno é dissolvida no solvente, e separada da poliamida, não dissolvida. A poliamida passa por um extrusora dupla rosca, obtendo *grades* de poliamida de elevada qualidade. Quanto às demais etapas, após a etapa de pré-evaporação, o polietileno, junto com o solvente, é adicionado a uma extrusora dupla rosca, onde ocorre uma intensa desvolatilização. O polietileno é extrudado e transformado em *pellets* de alta qualidade. O solvente, completamente volatilizado, retorna ao processo, um sistema fechado (COPERION, 2020).

Figura 13. Visão Geral do processo de STRAP. Representação esquemática de um filme plástico multicamada consistindo em três resinas poliméricas e etapas chave do processo de recuperação e precipitação direcionada a solvente (STRAP) ao segregar esses componentes em componentes puros, com fluxos recicláveis usando uma série de lavagens com solvente.



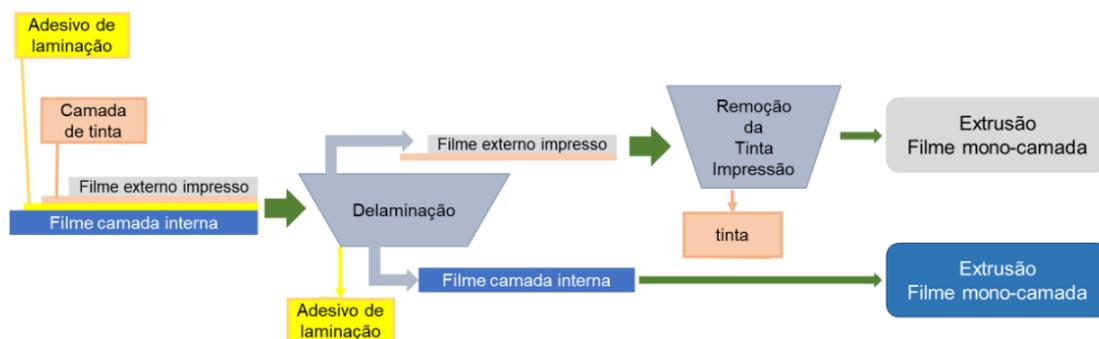
Fonte: Adaptado de Walker et al, 2020.

As embalagens multicamadas frequentemente utilizam adesivos para unir as camadas intermediárias, tornando a reciclagem um processo complexo (HORODYTSKA; VALDÉS; FULLANA, 2018). No entanto, é possível promover a separação das camadas e facilitar a reciclagem através da delaminação envolvendo o uso de solventes para dissolver o adesivo e processos mecânicos que separam as camadas com base em suas propriedades físicas. A delaminação bem-sucedida pode permitir a reciclagem de cada camada separadamente, aumentando a eficiência do processo de reciclagem e reduzindo o desperdício de materiais.

O processo de separação por delaminação consiste na segregação das diversas camadas do filme, permitindo a reciclagem individual dos polímeros presentes na mistura. Geralmente, a tinta é depositada entre as camadas dos filmes, na face interna do filme externo, como em embalagens de alimentos para evitar o contato direto da tinta com o alimento. Para remover a tinta, o processo de delaminação deve ser realizado antes da remoção da tinta. Este processo remove o adesivo e a tinta de

impressão, resultando em filmes monocamada sem impressão, que podem ser transformados em polímeros com propriedades similares às dos respectivos materiais virgens (vide **Figura 13**) (YUGUE, 2020).

Figura 14. Processo conjugado de delaminação e remoção de tintas de estruturas multicamadas



Fonte: Yugue, 2020.

As técnicas convencionais de delaminação envolvem a dissolução seletiva de cada camada do material usando solventes orgânicos, mas isso traz consigo questões ambientais e de segurança, já que esses solventes são tóxicos e inflamáveis. Além disso, o alto custo dos produtos químicos necessários para a dissolução seletiva torna esses métodos inviáveis para a maioria dos materiais laminados. Dessa maneira, o grupo de pesquisa *Engineering for Circular Economy* (E4CE) da Universidade de Alicante, tem desenvolvido um processo de remoção do adesivo que une as camadas poliméricas e da tinta. O procedimento consiste em 6 etapas: i) acondicionamento e trituração do material plástico laminado; ii) microperfuração, nessa etapa o material triturado passa entre um par de rolos duplos que contém microagulhas, produzindo as microperfurações no material que permitem o acesso do reagente a área interlaminar; iii) remoção de qualquer tinta ou adesivo através da introdução do material microperfurado em um reator para que solventes acessem a zona interlaminar e removam a tinta e o adesivo; iv) centrifugação, onde material com a solução é centrifugado para a remoção da solução, separação das camadas poliméricas e consequentemente remoção do adesivo, devido a altas forças de cisalhamento.; v) tratamento da solução química em uma centrífuga clarificadora com floculantes e coagulantes, dessa maneira as partículas adesivas e de tinta são separadas como

lodo e a solução é reciclada para o reator principal; vi) separação dos diferentes polímeros, para que o material seja extrudado e reciclado separadamente, os polímeros são separados através da decantação em fase úmida com base na diferença de densidade com auxílio de hidrociclones. Atualmente esta tecnologia é desenvolvida em escala laboratorial para laminados de PE/PET, PP/tinta/PP e PP/alumínio/PE. Para que inicie a comercialização, é necessário construir uma planta com capacidade de 500 kg/h para demonstração do processo que permita a validação da tecnologia (UNIVERSITY OF ALICANTE RESEARCH, 2019).

Outra solução tecnológica em desenvolvimento é o Processo Híbrido de Reciclagem Química e Mecânica (*Mechanical Chemical Hybrid Process*). Trata-se de um projeto da Braskem em conjunto com Case Western Reserve University (CWRU), MH&R, SANDIA National Lab, Lawrence Livermore National Lab e P&G que foca na separação das camadas poliolefínicas, que geralmente compõem 80% das embalagens multicamadas, das não poliolefínicas, que corresponde a 20%, através da modificação química, ainda em desenvolvimento, durante o processamento do material fundido em uma extrusora dupla-rosca. O produto poliolefínico resultante é encaminhado para a reciclagem mecânica, que em seguida pode ser submetido a um segundo processo de extrusão reativa adicional, onde por meio de elevadas temperaturas (cerca de 350°C) se transforma em ceras ou óleos. Estes materiais podem ser reestruturados através da quebra e reorganização de suas moléculas, formando novas resinas para aplicação industrial (BRASKEM, 2022).

## 7.2 COMPATIBILIZAÇÃO

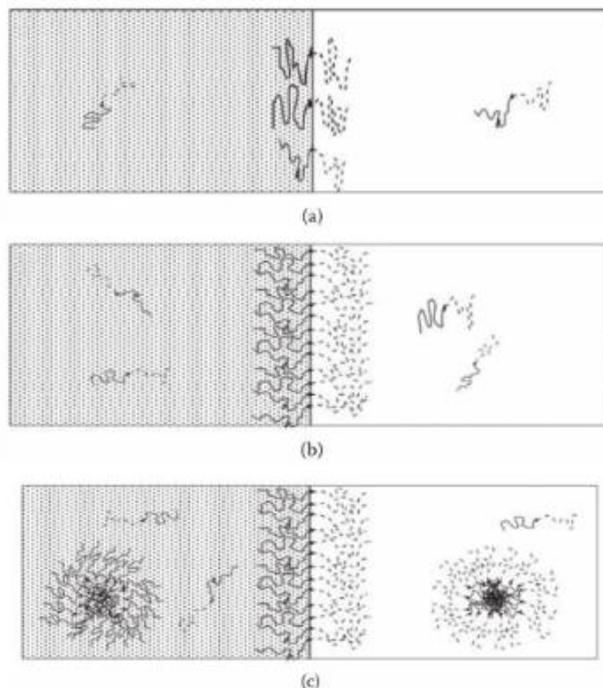
Grande parte das blendas poliméricas provenientes da extrusão de embalagens multicamadas são termodinamicamente imiscíveis e majoritariamente incompatíveis, o que acarreta misturas de baixo desempenho mecânico dada a elevada tensão interfacial, com baixa transferência de tensões mecânicas e coalescência das partículas, fenômeno provocado pela má dispersão, causada pela fraca adesão entre as fases (LAURINDO, 2012).

Para melhorar a estabilidade e contornar a baixa adesão interfacial na mistura, esses sistemas precisam ser compatibilizados para se obter uma morfologia adequada. O mecanismo de ação dos agentes de compatibilização ocorre tanto por meio de interações físicas quanto de reações químicas. Esses agentes podem ser adicionados separadamente à mistura ou ser formados *in situ* durante o processamento, através de reações químicas de funcionalização (KHAMWICHITA, 2006; KONING et al., 1998; LUSINCHI et al., 2001; BETTANIN, 2020)

A compatibilização física é a mais utilizada, nessa categoria os compatibilizantes, geralmente copolímeros em blocos ou enxertados, ajudam a reduzir a tensão interfacial na mistura e a minimizar o tamanho da fase dispersa, garantindo uma boa dispersão e estabilidade, além de reforçar mecanicamente a interface. Para que isso ocorra, é necessário que os copolímeros tenham um bloco com maior afinidade por uma das fases da mistura e outro bloco com maior afinidade pela outra fase polimérica na mistura (SIQUEIRA; BRUNS; NUNES, 1993)

Uma vez que copolímeros em bloco e enxertados são utilizados, apenas uma parte do agente compatibilizante é capaz de penetrar na região interfacial da blenda para completar a compatibilização, enquanto o excesso, após a saturação da interface, é segregado na fase contínua na forma de micelas, o que torna uma desvantagem da compatibilização física frente a compatibilização reativa (vide **Figura 15**) (STAFFA, 2021).

Figura 15. Figura esquemática do estado do copolímero em bloco na interface de uma blenda polimérica AB. (a) Copolímero dissolvido em A e B; (b) copolímero em bloco segrega na interface e os blocos de A e B apresentam partições nas fases A e B; (c) cadeias do copolímero em bloco formam micelas tanto na fase A quanto na B. Tal fenômeno ocorre quando adiciona-se o compatibilizante em uma concentração maior que a concentração crítica micelar (CMC).



Fonte: Harrats et al. (2006)

Castilhos (2004) estudou o uso do copolímero elastomérico randômico etileno propileno (EPR) como compatibilizante físico para blendas poliolefínicas, obtidas através da extração da fração poliolefínicas do resíduo termoplástico, proveniente de centros de triagem de resíduos sólidos urbanos, a fim de se obter uma matéria-secundária para reinserção na cadeia produtiva de materiais reciclados. O estudo se deu a partir do tratamento do rejeito polimérico, no qual foi obtido uma fração poliolefínicas (FP), cuja caracterização apontou a composição de uma blenda PP/PEAD/PEBD (76/15/9). Após a obtenção da fração poliolefínicas, essa foi homogeneizada com o copolímero EPR - comumente utilizado para melhorar a tenacidade do PP - por extrusão e moldada por injeção em amostras com baixas concentrações (1,0%, 2,0% e 3,0%, % em massa) e moderadas concentrações (5,0%, 10,0% e 15,0%, % em massa) de compatibilizante EPR.

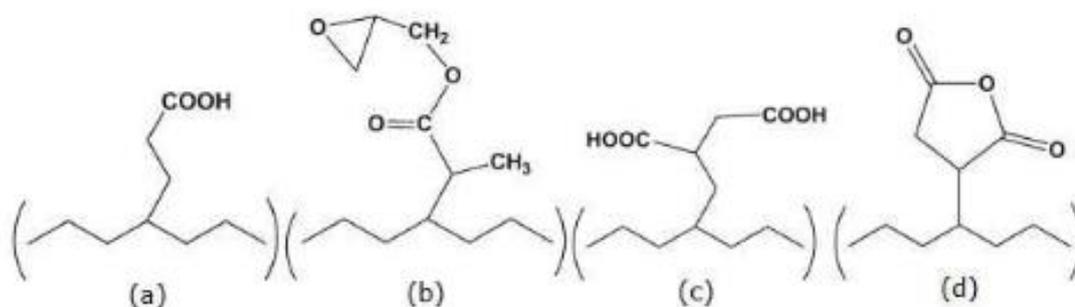
As propriedades mecânicas de alongamento no escoamento, tensão e alongamento na ruptura do material, tanto na tração quanto na flexão, mostraram-se

inferiores em comparação com o PP virgem, apresentando um efeito sinérgico negativo quando utilizado em conjunto com o copolímero randômico de etileno propileno. No entanto, a fração poliolefínica, com ou sem copolímero EPR apresentaram melhorias na resistência ao impacto, quando comparadas ao PP virgem, tal resultado pode ser atribuído ao aumento da dispersão do polietileno na matriz, devido ao fenômeno de oclusão do PEBD entre os esferulitos do PP, o que pode levar à quebra das oclusões em fases separadas. Esse aumento na dispersão resulta em melhorias consideráveis nas propriedades mecânicas, como tração e impacto da blenda (Bartczak & Galeski, 1986). Ainda assim, concentrações moderadas do compatibilizante EPR de 10% e 15% (% em massa) aumentaram de 5 e 9 vezes a resistência ao impacto da blenda sem o copolímero, um ganho de 805% em relação ao PP virgem e de 15% em relação à amostra sem compatibilizante, o que demonstra uma melhora na adesão interfacial (CASTILHOS, 2004).

A compatibilização química (ou reativa) se baseia na formação de ligações primárias entre as fases, através de um terceiro componente adicionado à blenda ou pela adição de algum catalisador que permita, por exemplo, transesterificar as fases em uma blenda de poliésteres. Este possui segmento de cadeia polimérica miscível com um dos constituintes da blenda, enquanto um grupo terminal da cadeia reage com o segundo constituinte (MORENO, 2015). O agente compatibilizante é produzido *in situ* durante o processamento da mistura em estado fundido (**Figura 16**). Isso ocorre por meio da reação entre grupos químicos presentes nos compostos da blenda, formando um copolímero enxertado ou em bloco na interface. Dessa forma, o objetivo é criar condições favoráveis para a ocorrência de reações químicas entre os componentes da mistura. A compatibilização reativa oferece vantagens em relação à compatibilização física na melhora da interação entre os componentes da blenda, por meio da formação de ligações químicas covalentes entre as cadeias poliméricas. Isso resulta em melhor estabilidade térmica, mecânica e morfológica, além de maior resistência a fatores ambientais. A compatibilização reativa também pode levar a propriedades sinérgicas na blenda, proporcionando aprimoramentos em relação às blendas imiscíveis, enquanto a compatibilização física resulta em menor interação entre as cadeias poliméricas e, conseqüentemente, em menor estabilidade da blenda. Outra grande vantagem da compatibilização reativa em relação à física é a

impossibilidade da formação de micelas na fase matriz, que quando presentes, prejudicam o comportamento mecânica da blenda polimérica (CASTRO, 2014).

Figura 16. Estruturas químicas de alguns agentes compatibilizantes (a) PE-g-AA, (b) PE-g-GMA, (c) PE-g-IA e (d) PE-g-MA.



Fonte: Uehara, 2013.

Uma técnica comum para produzir poliolefinas enxertadas é o processo de extrusão reativa. Esse processo consiste em adicionar monômeros funcionais que possuam grupos reativos, como metacrilato de glicidila ou anidrido maleico, às cadeias de poliolefinas durante o processamento *via* reação química. O objetivo é permitir que esses grupos reativos possam reagir com outros grupos químicos presentes em outro polímero, como hidroxilas, ácidos ou aminas, durante a mistura na extrusora, ou pelo menos estabelecer ligações secundárias, como ligações de hidrogênio, entre estes. Esses polímeros modificados atuam como agentes de acoplamento que promovem uma maior adesão entre dois polímeros imiscíveis, melhorando assim as propriedades mecânicas e de processamento das blendas (UEHARA, 2013).

Barros (2013) realizou um estudo da reciclagem de embalagens multicamadas constituídas por poliamida 6 (PA 6), polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno de baixa densidade linear (PEBDL), com o objetivo de avaliar o uso de polietileno funcionalizado com anidrido maleico (PE-g-AM) e de polietileno de alta densidade pós-consumo (PEADpc) como compatibilizantes. Foram preparadas 8

formulações que variavam entre 50 e 100% nas composições em massa de embalagem aglutinada. Tais materiais foram processados em extrusora monorosca e posteriormente injetados. Os resultados mostraram que a blenda sem a compatibilização sofreu delaminação, diferentemente da blenda compatibilizada com o *PE-g-AM*. Comparando as formulações com a adição de PEAD pós-consumo com aquelas que contém o PEAD virgem, foi possível observar melhores propriedades de flexão, o que pode ser atribuído aos grupos polares originados na degradação oxidativa do polímero pós-consumo, que reagiram com grupos polares da poliamida, promovendo melhor compatibilização. As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fraturas dos corpos de prova injetados mostraram que os compatibilizantes contribuíram para a diminuição do tamanho dos domínios da fase dispersa, resultando em uma mistura mais homogênea. De acordo com as propriedades físico-químicas, esses materiais reciclados podem ser utilizados em diversas aplicações, tais como na área moveleira, na fabricação de lonas e vasos.

Uehara (2013) utilizou compatibilizantes olefínicos à base de metacrilato de glicidila (E-GMA) e anidrido maleico (PE-g-MA) em blendas de PET/HDPE, a fim de estudar a viabilidade da reciclagem de aparas pós-industriais, proveniente de embalagens multicamadas oriundas do setor de cosméticos. O PE-g-MA é um compatibilizante enxertado, enquanto o E-GMA é um copolímero, ambos capazes de promover interações entre as fases de poliéster e poliolefina, mas o E-GMA tem a capacidade de reagir com ambas as funcionalidades reativas do PET, ou seja, hidroxílicas ou carboxílicas, devido à presença de grupos epóxi em sua estrutura. A adição de um copolímero que apresente afinidade entre as fases de poliéster e poliolefina resulta na redução do tamanho das partículas da fase dispersa, aumentando a adesão entre as fases. No entanto, a utilização de copolímeros que contenham grupos GMA geralmente leva a um aumento da viscosidade da mistura. Isso pode ser atribuído à formação de transreações (*crosslinking*) durante a mistura dos componentes.

O material foi processado por extrusão na presença dos compatibilizantes nas proporções de 0, 3, 5, 10 e 15 % (% em massa). A concentração de compatibilizantes afetou as propriedades mecânicas das blendas, com aumento da deformação no escoamento e diminuição do módulo de elasticidade. O uso de 10% (% em massa) de PE-g-MA resultou em um aumento de mais de 12 vezes na deformação na ruptura

das blendas, enquanto o uso de 10% de E-GMA apenas dobrou essa propriedade. As blendas compatibilizadas com PE-*g*-MA também apresentaram melhor resistência ao impacto, com formulações contendo 15% em massa, aumentando essa propriedade em mais de 250%. Acredita-se que o melhor desempenho do PE-*g*-MA na reciclagem de aparas possa estar relacionado à presença de nylon-6 no material reciclado, que reage com os grupos anidrido succínicos do compatibilizante de maneira mais rápida. No geral, as blendas recicladas produzidas a partir de aparas de filmes multicamadas compatibilizadas apresentaram desempenho físico-mecânico considerável, especialmente quando se utilizou médios e altos teores dos compatibilizantes. No entanto, observou-se que o PE-*g*-MA é um melhor compatibilizante para as aparas. Isso pode ser explicado por um possível efeito sinérgico entre os grupos do anidrido maleico e os grupos aminas terminais do nylon presente nas aparas, os quais reagem quimicamente de forma favorável para a compatibilização (UEHARA, 2013).

As blendas de poliamida e polietileno são interessantes devido ao comportamento complementar. As poliamidas se destacam pelas excelentes propriedades de barreira a hidrocarbonetos e alta resistência à tração, mas possuem baixa estabilidade dimensional devido à sua natureza higroscópica. Por outro lado, os polietilenos possuem alta resistência ao impacto, boa processabilidade, mas apresentam baixa permeabilidade a solventes orgânicos e gases. Porém, as blendas PA/PE são imiscíveis e incompatíveis, sendo necessário a compatibilização para promover a interação entre as fases. Para isso, a Cassiane (2007) utilizou copolímeros de etileno e ácido acrílico (EAA) ou metacrílico (EMAA) como agentes de compatibilização. Foi constatada, durante o processamento das blendas, a reação entre o grupo ácido metacrílico presente no polietileno e o grupo amino terminal da poliamida que permitiu a obtenção *in situ* do copolímero de enxertia (PEBD-*g*-rPA66), resultando em maior adesão interfacial para a blenda rPA-66/EMAA em comparação com a rPA-66/vPEBD. No entanto, a degradação prévia dos polímeros reciclados (rPEBD e PEAl) durante sua vida útil e as etapas de reciclagem, bem como sua maior susceptibilidade à degradação durante o processamento, mostrou ser um fator de maior influência para a obtenção do copolímero de enxertia do que a presença do grupo ácido metacrílico. Portanto, os polietilenos reciclados são eficientes precursores para a obtenção de copolímeros gerados *in situ* durante o processamento de blendas com poliamida-66 reciclada (CASSIANE, 2007).

Os compatibilizantes são essenciais para a reciclagem de produtos com múltiplas resinas. Sem o uso deles, a recuperação de embalagens multicamadas não seria possível. Essas camadas de resinas, que de outra forma são incompatíveis, podem ser misturadas e, em seguida, usadas em níveis variáveis para serem reinseridos na cadeia produtiva (SOCIETY OF PLASTICS INDUSTRY (SPI), 2015).

A compatibilização reativa oferece diversas vantagens em relação à compatibilização física. Em primeiro lugar, a reação química que ocorre durante a compatibilização reativa pode resultar em uma melhor adesão interfacial entre as fases, o que leva a propriedades mecânicas superiores e maior estabilidade térmica da blenda. Além disso, a compatibilização reativa pode ser utilizada em sistemas com incompatibilidade extrema, em que as fases não se misturam de forma alguma, enquanto a compatibilização física pode não ser suficiente para resolver esse tipo de problema. Outra vantagem da compatibilização reativa é que esta pode ser realizada com menor quantidade do agente compatibilizante em comparação à compatibilização física, o que pode resultar em menor custo do processo e redução de resíduos, além de não possibilitar a segregação de copolímero excedente na fase contínua, após saturação da interface, o que usualmente acontece na compatibilização física com teores excessivos do compatibilizante. No entanto, é importante ressaltar que a compatibilização reativa pode ser mais complexa e exigir maior controle do processo para garantir a obtenção de um produto final homogêneo e de boa qualidade (FIEGENBAUM, 2007).

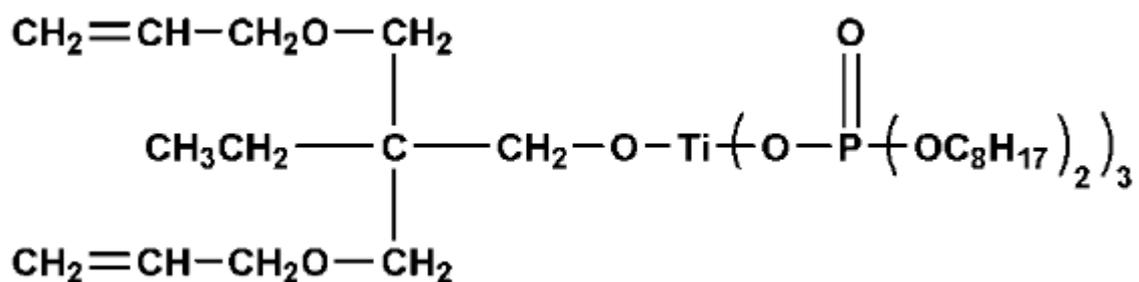
### **7.3 CATALISADORES DE MACROMOLÉCULAS *IN SITU* (ORGANOMETÁLICOS)**

Outro desafio enfrentado durante a reciclagem de materiais multicamadas está relacionado à degradação das embalagens pós-consumo. Diferentemente das aparas pós-industriais, o material descartado pós-consumo, além de apresentar a degradação dos polímeros envolvidos, usualmente por cisão de cadeias, prejudicando suas propriedades mecânicas, possui impurezas que contribuem para a degradação e conseqüentemente propriedades inferiores. Neste contexto, a simples

compatibilização física ou *in-situ* pode não ser suficiente para regeneração das propriedades perdidas durante o ciclo de vida da embalagem multicamada, o que exige uma nova estratégia para prover circularidade.

Os agentes de acoplamento, como titanatos, zirconatos, aluminatos e zircoaluminatos, podem ser usados como catalisadores para a esterificação e como catalisadores de metallocenos *in situ* para poliolefinas. Um exemplo de um agente de acoplamento de titanato comumente utilizado, cuja o nome comercial é Lica 12, está mostrada na **Figura 17**. A ideia aqui é estabelecer uma repolimerização de cadeias poliméricas que foram degradadas durante seu consumo e descarte, regenerando suas propriedades físico-mecânicas. Esses aditivos podem oferecer soluções para programas de pesquisa e desenvolvimento que buscam alcançar altos níveis de materiais reciclados pós-consumo em bens de consumo. No entanto, a utilização desses catalisadores ainda não é amplamente difundida na indústria de reciclagem e se estabelece como uma química nova na circularidade de materiais multicomponentes. É necessário oferecer sistemas e processos aditivos simples, que possam ser facilmente replicados a um custo razoável pelos recicladores, que em geral não são químicos de P&D (SOCIETY OF PLASTICS INDUSTRY (SPI), 2015).

Figura 17. Estrutura química do agente de acoplamento titanato neoalcoxi (Lica 12).



Fonte:(KENRICH, 2013).

A repolimerização é um processo que permite a regeneração de termoplásticos de forma mais eficiente e sustentável. Ele envolve a reconexão de cadeias poliméricas que normalmente sofreram cisão durante o uso, descarte e reprocessamento da

embalagem, o que permite que o material moído e degradado seja regenerado para as propriedades originais. Agentes acoplantes como aditivos organometálicos a base de titanato ou zirconato, podem ser usados para promover a repolimerização (J. MONTE, 2010).

Além disso, a repolimerização permite melhorar as propriedades de misturas de polímeros, como plásticos reciclados, através da copolimerização na fusão. Isso resulta em ciclos de extrusão, expansão e moldagem por injeção mais rápidos e peças de melhor qualidade, medidas pela resistência, impacto, envelhecimento, resistência a ácido e spray de sal, aparência, eliminação da linha de solda e tolerâncias de folga. Também é possível reduzir o tempo de recristalização e aumentar o fluxo do polímero em temperaturas mais baixas (J. MONTE, 2010).

Ylmaz (2008) investigou o efeito do agente de acoplamento Lica 12 no comportamento de blendas de PEBD/PP com  $\text{CaCO}_3$ , além de analisar a compatibilidade do material. As blendas foram preparadas nas proporções de 75/25, 50/50 e 25/75 de polímeros virgens, com e sem a adição de 0,5% em massa de Lica 12 na forma de pellet (Caps L12). Os resultados mostraram que na blenda PEBD/PP (25/75), a adição do agente de acoplamento Caps L12 não apresentou mudanças significativas nas propriedades de tração, mas aumentou a resistência ao impacto. A adição de 20% de  $\text{CaCO}_3$  resultou em uma diminuição acentuada na porcentagem de deformação na ruptura, mas o Caps L12 melhorou a interação entre os componentes do composto, aumentando a porcentagem de deformação e a resistência ao impacto. Na mistura de PEBD/PP (50/50) o uso do agente de acoplamento de titanato aumentou os valores de deformação, além de melhorar a adesão da carga à fase de mistura de polímero e a resistência ao impacto. Na blenda LDPE/PP (75/25) o uso de agentes de acoplamento de titânio não apresentou melhora nas propriedades de tração e impacto (YILMAZ, 2008).

Os agentes de acoplamento titanato e zirconato podem ajudar na compatibilização de dois tipos diferentes de polímeros. Quando isso acontece ao mesmo tempo com mais de um tipo de polímero (de adição e condensação), com ou sem a presença de reforço ou carga, ocorre uma reação chamada de copolimerização, que melhora a mistura dos polímeros de forma mais eficiente do que misturas físicas simples. Alguns produtos químicos podem ajudar a ativar os polímeros para essa

reação, e isso resulta em diferentes benefícios, como a produção de uma distribuição de massas molares equilibrada, a melhora da ligação entre os polímeros e a redução da variação de tamanho dos polímeros (YILMAZ, 2008). Além disso, esses aditivos reduzem a viscosidade da mistura polimérica, o que facilita o processo de reciclagem e a moldagem do produto final. O uso desses catalisadores também melhora as propriedades mecânicas e térmicas do produto reciclado, como resistência à tração, dureza e temperatura de transição vítrea. Esses benefícios tornam a reciclagem de blendas mais eficiente e reduz impactos ambientais, permitindo a criação de novos produtos a partir de resíduos plásticos que antes eram descartados no meio ambiente (J. MONTE, 2002).

Outros trabalhos sobre a repolimerização de uma blenda reciclada foram estudados, como o uso de 0,2% em massa de Lica 12 em blendas de LDPE/PP (50/50), no qual foi possível contornar perdas de viscosidade após 6 ciclos termomecânicos em uma extrusora dupla-rosca. (J. MONTE, 2010).

## **7.4 APLICAÇÕES**

Uma estratégia comum na redução de resíduos plásticos é a reciclagem de baixo nível, em que os materiais são transformados em produtos secundários, como materiais de construção, lubrificantes, têxteis ou outras embalagens. Reciclados puros ou em misturas de LDPE, HDPE e PP têm sido usados como agente espessante em lubrificantes líquidos.

É possível transformar embalagens plásticas flexíveis (filmes) ou rígidas multicamadas, que atualmente têm baixo interesse comercial para reciclagem, em madeira plástica sem a necessidade de separar as camadas. Para isso, é necessário passar por um processo de reciclagem mecânica em que os filmes são aglutinados e as embalagens rígidas são moídas. Em seguida, é realizada a mistura e extrusão para obter a madeira plástica. Nesse processo, pode-se utilizar uma mistura de PEBD, PEAD, ABS e PP. PS e poliamidas são aceitáveis até 10% m/m, e o PET deve ser usado em uma proporção máxima de 5% m/m para não prejudicar a resistência e o acabamento dos perfis. A madeira plástica pode ser utilizada e trabalhada como a

madeira comum e é comumente utilizada em móveis de jardim, revestimentos de parede, plataformas (“deck”), mourões de cerca, cruzetas para sustentação de fios elétricos, pontaletes de construção civil, bancos de praças, postes de sinalização de ruas e estradas, instalações para marinas e locais onde a corrosão seja elevada. Esses objetos podem ficar expostos a intempéries sem sofrer uma degradação muito rápida (BARROS, 2013).

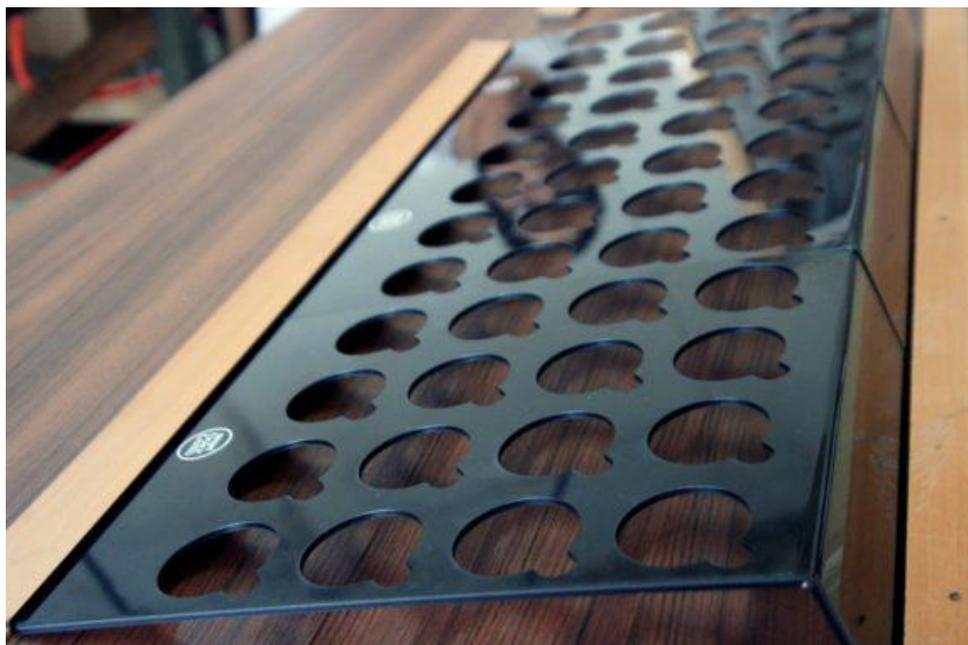
A aplicação do material reciclado na produção de compósitos, materiais compostos por dois ou mais materiais diferentes que, combinados, resultam, geralmente, em um material com propriedades superiores às das dos materiais isoladamente (PAOLI, 2008). A matriz, que é a fase contínua, é constituída por materiais poliméricos, incluindo aqueles obtidos a partir da reciclagem de materiais plásticos. Durante o processo de reciclagem, cargas são adicionadas aos polímeros para modificar suas propriedades, tais como resistência mecânica e rigidez. As cargas podem ser classificadas como ativas ou reforçantes, que têm a função de melhorar as propriedades mecânicas do produto final, ou inerte ou de enchimento, que são adicionadas para diminuir custos e alterar as propriedades físicas do material. A matriz é responsável pela forma estrutural do produto final e isola as fibras e partículas, melhorando o acabamento superficial e os aspectos estéticos. Com isso, a reciclagem de materiais plásticos pode ser uma solução sustentável para a produção de materiais compósitos, resultando em produtos com propriedades mecânicas melhoradas e menor impacto ambiental (MACÊDO, 2018; YUGUE, 2020).

A utilização de cargas de reforço em compósitos de termoplásticos é uma alternativa promissora para melhorar as propriedades dos materiais reciclados, tornando-os competitivos em relação aos polímeros virgens. Os compósitos apresentam uma ampla gama de propriedades físicas, químicas e mecânicas que podem ser obtidas através de diferentes combinações de tipo de matriz e pelas várias opções de tipo de reforço, o que possibilita a sua utilização em diversas aplicações. Na indústria automotiva, aeronáutica, moveleira e na construção civil, os compósitos poliméricos têm sido utilizados principalmente em peças internas, onde a estética não é a prioridade. O compósito de plástico e madeira, conhecido como WPC, é uma opção viável que utiliza serragem e restos de madeira em combinação com plásticos recicláveis, como embalagens multicamadas com BOPP, para produzir materiais duráveis e esteticamente agradáveis para a construção civil, mobiliário, peças de

decoreção e utensílios para área externa. O uso de compósitos de termoplásticos pode representar uma alternativa de custo relativamente baixo para a produção de produtos acabados com valor agregado a partir de plásticos reciclados (YUGUE, 2020).

A Boomera, uma *startup* que tem como objetivo transformar resíduos em matéria-prima através da tecnologia e o princípio da engenharia circular, atuou em parceria com algumas empresas no desenvolvimento de soluções para reciclagem de embalagens multicamada (BRAMMER, 2017). A empresa Natura, que tem como um dos pilares a sustentabilidade, lançou em 2013 a linha de cosmético Sou, onde através do design estratégico utiliza 70% menos plástico que as embalagens convencionais, gerando menor impacto ambiental. Somado ao objetivo inicial da linha, a empresa em parceria com a Boomer desenvolveu a reciclagem mecânica das embalagens laminadas *stand up pouches*, geralmente compostas por 3 polímeros distintos (PET, PA e PE) com o uso de compatibilizantes. O produto obtido da reciclagem da embalagem pós consumo resultou em 4 resinas plásticas, que podem ser incorporadas tanto na fabricação de móveis, como em itens de embalagens dos próprios produtos da Natura. Outro case da Boomer é em parceria com a Nestlé, na reciclagem das cápsulas de café da marca Dolce Gusto, no qual o corpo da embalagem, predominantemente composta por PP e PE, foram recicladas e utilizadas para a fabricação de porta-cápsulas (**Figura 18**), produzidas com material 100% reciclado (NESTLÉ, 2016).

Figura 18. Porta-cápsulas 100% reciclável da Dolce Gusto.



Fonte: Boomera.

## 8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As embalagens multicamadas são amplamente utilizadas na indústria de alimentos e bebidas, proporcionando uma solução tecnológica eficaz para conservação e transporte, principalmente de alimentos. No entanto, a reciclagem dessas embalagens é um grande desafio, uma vez que o produto resultante da reciclagem termomecânica é uma blenda polimérica majoritariamente imiscível e incompatível. Para superar essa dificuldade, estratégias adicionais são necessárias além da simples extrusão de embalagens multicamadas. Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo investigar estratégias como a compatibilização física e reativa, a adição de aditivos organometálicos para catálise macromolecular e a discussão da separação individual das camadas. A partir dessas abordagens, busca-se obter uma qualidade de produto consistente e sustentável, que atenda às demandas do mercado atual.

A compatibilização apresenta uma desvantagem, já que é necessário conhecer a composição do material de entrada para adicionar a quantidade ideal de

compatibilizante. Caso a adição seja insuficiente, as propriedades do produto resultante não serão satisfatórias. Por outro lado, uma quantidade excessiva de compatibilizante leva a custos desnecessários, devido aos preços elevados desses materiais. Para garantir a qualidade consistente do produto final, que é geralmente exigida pelos compradores, é imprescindível que a composição do material de entrada seja consistente e conhecida.

Na compatibilização física é possível observar uma melhoria na homogeneidade da mistura polimérica e, conseqüentemente, um aumento na resistência mecânica e tenacidade do material. No entanto, a desvantagem da compatibilização física é que esta pode levar à formação de micelas caso a concentração crítica de micelização seja ultrapassada, fazendo com que os copolímeros em blocos não estejam todos localizados na interface das fases da blenda, mas presentes na forma de micelas dentro de alguma fase de polímero. Além disso, a compatibilização física não altera as propriedades químicas das fases, o que pode limitar sua eficácia em algumas aplicações.

A compatibilização reativa apresenta a vantagem de promover a ligação química entre as fases da blenda, resultando em uma mistura de maior adesão entre as fases. A reação química ocorre na interface das fases, sem a formação de micelas em outras regiões da blenda. Isso permite que a compatibilizante reativo atue como um agente de união mais eficaz, melhorando as propriedades mecânicas, térmicas e ópticas da blenda. Além disso, a compatibilização reativa pode ser mais durável e resistente à migração, o que aumenta a vida útil do material. Por essas razões, a compatibilização reativa tem sido amplamente utilizada na indústria para melhorar o desempenho e a viabilidade de blends poliméricas.

No entanto, por se tratar de embalagens multicamadas pós-consumo, a simples compatibilização pode não ser o suficiente para o direcionamento do reciclado dependendo da aplicação desejada, neste contexto, os aditivos organometálicos permitem a catálise de polimerização *in situ*. Aqui, adiciona-se aditivos como titanatos, zirconatos neolcoxíis que reagem com as cadeias poliméricas e promovem a repolimerização sem a necessidade de reagentes adicionais ou reações de cura. A repolimerização é uma alternativa promissora à reciclagem de plásticos, pois permite a regeneração do material a um estado mais próximo do original sem a necessidade de degradação e reconstrução completas do polímero.

## 9. REFERÊNCIAS

Brasil. Ministério do Meio Ambiente, MMA, O papel de cada um, disponível em: <<https://www.mma.gov.br/informma/item/7657-o-papel-de-cada-um.html>>, acesso: 18/01/2020.

EVANGELISTA, José. Tecnologia de Alimentos. 4<sup>o</sup> reimpressão da 2<sup>o</sup> edição. São Paulo: Editora Atheneu, 2001.

Hage, E.; Pessan, L. A. "Aperfeiçoamento em tecnologia de plásticos. Módulo 7: blendas poliméricas", ABPol, São Carlos (2001)

ABRE. **ESTUDO ABRE MACROECONÔMICO DA EMBALAGEM E CADEIA DE CONSUMO**. Disponível em: <<https://www.abre.org.br/dados-do-setor/2020-2/>>. Acesso em: 1 jan. 2023a.

ABRE. **A história das embalagens: Como e porque surgiram**. Disponível em: <<https://www.abre.org.br/inovacao/embalagem/a-historia-das-embalagens-como-e-porque-surgiram/>>. Acesso em: 1 jan. 2023b.

ABRELPE. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2022**. [s.l: s.n.].

AGASSANT, J. F.; DEMAY, Y. Investigation of the Polymer Coextrusion Process: A Review. **Polymers**, v. 14, n. 7, 1 abr. 2022.

ANUKIRUTHIKA, T. et al. Multilayer packaging: Advances in preparation techniques and emerging food applications. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, p. 1–30, 2020.

ASHTON, E. G. et al. DESIGN, MATERIAIS E SUSTENTABILIDADE: MICRONIZAÇÃO DE PRODUTO MULTI-MATERIAL VISANDO SUA RECICLAGEM. **DAPesquisa**, v. 10, n. 14, p. 138–155, 11 jan. 2016.

BARRETO LUNA, C. B. et al. Desenvolvimento de Blendas Poliméricas visando a Tenacificação dos Polímeros: Uma revisão. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 36, n. 1, p. 67, 19 maio 2015.

BARROS, N. G. DE. **Propriedades de material polimérico obtido da reciclagem de embalagens multicamadas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)—Campinas: Unicamp, 2013.

BETTANIN, A. **Influência da incorporação de aditivos na performance de filmes multicamadas pós-consumo reciclados mecanicamente**. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais)—Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2020.

BLUEVISION. **Mecânica, energética ou química? Como os tipos de reciclagem funcionam**. Disponível em: <<https://bluevisionbraskem.com/inteligencia/mecanica-energetica-ou-quimica-como-os-tipos-de-reciclagem-funcionam/>>. Acesso em: 10 mar. 2023.

BRAMMER, G. **WiseWaste agora é Boomera. Saiba mais sobre nosso negócio!** Disponível em: <<https://boomera.com.br/bem-vindos-boomera/>>. Acesso em: 15 mar. 2023.

BRASKEM. **Braskem investe em estudos para reinserir embalagens multicamadas na cadeia produtiva**. Disponível em: <<https://www.braskem.com.br/detalhe-noticia/braskem-investe-em-estudos-para-reinserir-embalagens-multicamadas-na-cadeia-produtiva>>. Acesso em: 10 mar. 2023.

CASSIANE, D. **Blendas de Poliamida Reciclada e Polietileno Proveniente da Recuperação de Embalagens Multicamadas**. Tese (Doutorado em Química)—Campinas: Unicamp, 2007.

CASTILHOS, A. F. DE. **Estudo da influência da adição de copolímero etileno propileno nas propriedades de misturas de poliolefinas oriundas do rejeito de centros de triagem de resíduos sólidos urbanos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais)—Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.

Compatibilização e Otimização de Blendas. [s.d.].

COPERION. **APK Relies on Coperion ZSK Extruder Technology for Newcycling® – Coperion**. Disponível em: <<https://www.coperion.com/en/news-media/newsroom/2020/apk-relies-on-coperion-zsk-extruder-technology-for-newcycling>>. Acesso em: 29 mar. 2023.

CRIPPA, A.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; AMICO, S. C. Desempenho de Filmes Multicamadas em Embalagens Termoformadas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, p. 188–193, 2007.

FERREIRA DA SILVA, D.; BRUNO, C.; LUNA, B. BLENDS POLIMÉRICAS: CONCEITOS, OBTENÇÃO E APLICAÇÕES. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, 2016.

FERREIRA, R. **BLENDS TERNÁRIAS POLIOLEFÍNICAS EM FILMES PARA EMBALAGENS DE PET FOOD COM PROPRIEDADES DE BARREIRA**. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais)—Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.

FIEGENBAUM, F. **ESTUDO DA COMPATIBILIZAÇÃO DAS BLENDS PP/PA6 E PA6/EPR**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)—Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.

GANDRA, A. **Índice de reciclagem no Brasil é de apenas 4%, diz Abrelpe**. Disponível em: <<https://agenciabrasil.ebc.com.br/geral/noticia/2022-06/indice-de-reciclagem-no-brasil-e-de-4-diz-abrelpe>>. Acesso em: 8 jan. 2023.

HORODYTSKA, O.; VALDÉS, F. J.; FULLANA, A. Plastic flexible films waste management – A state of art review. **Waste Management**, v. 77, p. 413–425, 1 jul. 2018.

J. MONTE, S. **Neoalkoxy Titanate and Zirconate Coupling Agent Additives in Thermoplastics**. Bayonne: [s.n.]. Disponível em: <<https://doi.org/10.1177/096739110201000202>>. Acesso em: 6 mar. 2023.

J. MONTE, S. Titanate Coupling Agents. Em: XANTHOS, M. (Ed.). **Functional fillers for plastics**. 2ª ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. p. 91–114.

KAISER, K.; SCHMID, M.; SCHLUMMER, M. **Recycling of polymer-based multilayer packaging: A review** *Recycling*. [s.l.: s.n.].

KENRICH. Product Data Sheet: Ken-React CAPS KPR 12/LV–Titanate Coupling Agent. 2013.

LAURINDO, V. **DESENVOLVIMENTO DE BLENDS POLIMÉRICAS POLICARBONATO/ POLI (TEREFTALATO DE BUTILENO) (PC/PBT) COMPATIBILIZADAS E NANOESTRUTURADAS.** [s.l: s.n.].

MIRANDA, O. Other packaging types and accessories. Em: **Better Packaging Better World.** Barueri: [s.n.]. p. 153–202.

MIRANDA, O. Other packaging types and accessories: Flexible packaging. Em: INSTITUTO DE EMBALAGENS (Ed.). **Better Packaging Better World.** [s.l: s.n.].

MORENO, D. D. P. **BLENDS DE REJEITOS PÓS-INDUSTRIAIS DE FILMES MULTICAMADAS DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PEBD) E POLIAMIDA (PA6).** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais)—Lorena: Universidade de São Paulo, 2015.

MUNHOZ, S. **História das embalagens: saiba mais sobre essa solução que tem tanto impacto ambiental - blog eureciclo.** Disponível em: <<https://blog.eureciclo.com.br/historia-das-embalagens/>>. Acesso em: 29 mar. 2023.

NESTLÉ. **NESCAFÉ Dolce Gusto lança porta-cápsulas produzido com material 100% reciclado.** Disponível em: <<https://www.nestle.com.br/media/pressreleases/nescafe-dolce-gusto-lanca-porta-capsulas--produzido-com-material-100-reciclado>>. Acesso em: 15 mar. 2023.

PAUER, E. et al. Sustainability of flexible multilayer packaging: Environmental impacts and recyclability of packaging for bacon in block. **Cleaner Environmental Systems**, v. 1, 2020.

PAULA, A.; STASCHOWER, F. Process: Lamination. Em: **Better Packaging Better World.** Barueri: [s.n.]. p. 233–236.

RECICAR, G. L. **Efeito dos processos de laminação manual e laminação termomecânica nas propriedades mecânicas de material compósito carbono-epóxi.** São Bernardo do Campo: Centro Universitário FEI, 2022.

SANTOS, C. G. et al. USO DE BLENDS POLIMÉRICAS EM NANO E MICROENCAPSULAÇÃO. v. 16, n. 2, p. 311–323, 2015.

SCHMIDT, J. et al. Multilayer Packaging in a Circular Economy. **Polymers**, v. 14, n. 9, 1 maio 2022.

SOARES, C. T. DE M. et al. Recycling of multi-material multilayer plastic packaging: Current trends and future scenarios. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 176, 1 jan. 2022.

SOCIETY OF PLASTICS INDUSTRY (SPI). **Compatibilizers: Creating New Opportunity for Mixed Plastics**. Washington: [s.n.]. Disponível em: <[www.plasticsindustry.org/recycle](http://www.plasticsindustry.org/recycle)>.

STAFFA, L. H. **Efeito da estrutura molecular de copolímeros multiblocos de poli(e-caprolactona-b-etileno glicol) na compatibilidade de blendas biodegradáveis de poli(ácido láctico)/poli(e-caprolactona)**. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais)—São Carlos: Universidade de São Paulo, 2021.

UEHARA, G. A. **ESTUDO DE BLENDAS POLIMÉRICAS PET/PE APLICADO NA RECICLAGEM DE APARAS DE FILMES MULTICAMADAS**. [s.l.: s.n.].

UNIVERSITY OF ALICANTE RESEARCH. **Multilayer film delamination process for plastics recycling**. Spain, 2019.

WALKER, T. W. et al. Recycling of multilayer plastic packaging materials by solvent-targeted recovery and precipitation. **Sci. Adv**, v. 6, 2020.

WWF-BRASIL. **Brasil é o 4º país do mundo que mais gera lixo plástico**. Disponível em: <<https://www.wwf.org.br/?70222/Brasil-e-o-4-pais-do-mundo-que-mais-gera-lixo-plastico>>. Acesso em: 7 jan. 2023.

YILMAZ, G. **EFFECTS OF TITANATE COUPLING AGENTS ON LOW DENSITY POLYETHYLENE AND POLYPROPYLENE BLENDS AND COMPOSITES**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Polímeros)—Morphou: Middle East Technical University, 2008.

YUGUE, E. T. **Desafios e potenciais soluções para reciclagem de embalagens plásticas flexíveis pós-consumo no Brasil**. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais)—Sorocaba: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2020.

YUGUE, E. T. **Desafios e potenciais soluções para reciclagem de embalagens plásticas flexíveis pós-consumo no Brasil**. [s.l.: s.n.].

MARK, H. F.; BIKALES, N. M.; OVERBERGER, C. G.; MENGES, G. **ENCYCLOPEDIA of Polymer Science and Engineering**, 2<sup>a</sup>ed., John-Wiley & Sons, Nova Iorque, 1986.

XANTHOS, M. Review of Reactive Extrusive Process. Reactive Extrusion. Principles and Practice. Nova Iorque, Oxford University Press, cap.4, 1992.

CASTRO, Lucas Daniel Chiba de. **Desenvolvimento de nanocompósitos de blendas PA6/ABS compatibilizadas com copolímeros funcionalizados**. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/7171>.

AJJI, A.; UTRACKI, L.A. “**Interphase and compatibilization of polymer blends**”. Polym. Eng. Sci., v.36, p. 1574, 1996.

XANTHOS, M. Review of Reactive Extrusive Process. Reactive Extrusion. Principles and Practice. Nova Iorque, Oxford University Press, cap.4, 1992.

MOAD, G. “The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion”. Prog. Polym. Sci., v.24, n.81, 1999

SARMENTO, Ana Clara de Oliveira. **Aplicação das ferramentas do controle da qualidade numa empresa de filmes laminados multicamadas**. 2017. 56f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

CAMPOY, I.; ARRIBAS, J. M.; ZAPORTA, M. A.; MARCO, C.; GÓMEZ, M. A.; FATOU, J. G. “**Crystallization kinetics of polypropylene-polyamide compatibilized blends**”. Eur. Polym. J., v.31, n.5, p.475, 1995.

BOOMERA. **Realizações: áreas de atuação**. Disponível em: <<https://boomera.com.br/realizacoes/>>. Acesso em: 15 mar. 2023.

S. Thomas, Y. Grohens, and P. Jyotishkumar, **Characterization of Polymer Blends**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014. doi: 10.1002/9783527645602

KHAMWICHITA, A. **Toughening of Polyester-based Polymers via Reactive Compatibilization**. Degree of Doctor of Philosophy—USA: University of Texas at Austin, 2006.

KONING, C. et al. **Strategies for compatibilization of polymer blends**. Progress in Polymer Science, v. 23, n. 4, p. 707–757, 1998.

LUSINCHI, J. M. et al. **In situ compatibilization of HDPE/PET blends**. Journal of Applied Polymer Science, v. 79, n. 5, p. 874–880, 31 jan. 2001.

Simon, G. (2019) **Polymer Blends and Alloys**. 1st edn. CRC Press. Disponível em: <<https://www.perlego.com/book/1616068/polymer-blends-and-alloys-pdf>>. Acesso em: 28 jan 2023).

BARTCZAK, Z.; GALESKI, A.; PRACELLA, M. **Spherulite nucleation in blends of isotactic polypropylene with high-density polyethylene**. Polymer, v.27, p.537-543, 1986

TANG, T. e HUANG, B. **Interfacial behaviour of compatibilizers in polymer blends**. Polymer, v.35, n.2, p.281-285 1994.

Paoli, M. A., **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 2ª versão online (revisada). 2008.

Macêdo, O.B., **Efeito das modificações superficiais do resíduo de concha de molusco nas propriedades térmicas e mecânicas do PP reciclado**, Trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa – PB, 2018.

Poletto, M., **Compósitos termoplásticos com madeira** - uma breve revisão, 2017.