



Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Química
Coordenação de Graduação



Trabalho de Conclusão de Curso

Estudo da Viabilidade de Incorporação de Resinas Pós-consumo à base de PEBDL/PEBD e PEAD em Embalagens Flexíveis do Tipo “Stand-up Pouch”

Aluna: Giulia Grassa Lima - RA 168792

Supervisor: Roniérrik Pioli Vieira

Campinas – SP
agosto de 2020

GIULIA GRASSA LIMA

**ESTUDO DA VIABILIDADE DE INCORPORAÇÃO DE RESINAS PÓS-CONSUMO À
BASE DE PEBDL/PEBD E PEAD EM EMBALAGENS FLEXÍVEIS DO TIPO “STAND-UP
POUCH”**

Trabalho de Conclusão de Curso submetido à
Coordenação do curso de graduação em Engenharia
Química da Universidade Estadual de Campinas, como
requisito para a obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Roniérik Pioli Vieira

Campinas – SP

2020

FOLHA DE APROVAÇÃO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado por Giulia Grassa Lima e aprovado em agosto de 2020 pela banca examinadora constituída pelas doutoras:

Prof.^a Dr.^a Ana Rita Morales

Prof.^a Dr.^a Ângela Maria Moraes

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, por sempre terem me encorajado a seguir os meus objetivos e por terem me apoiado durante esta longa jornada que considero o primeiro passo em direção a uma nova fase da vida. Especialmente ao meu pai, Severino, e minha mãe, Caterina, para quem eu sempre compartilhei todos os meus aprendizados.

À empresa Dow Química por ter viabilizado a realização deste trabalho junto com as atividades de estágio. Aos meus colegas e supervisores na Dow, especialmente ao Felipe Barbosa por ter me passado inúmeros conhecimentos e pela inspiração que me fez ter brilho nos olhos pela área de polímeros e pelo trabalho de sustentabilidade que desenvolvemos. Aos meus supervisores, Davidson Lütkenhaus e Nicolas Mazzola, por terem confiado a mim este projeto, por terem alimentado minha curiosidade científica, pelas orientações e pelo constante incentivo a dar o meu melhor. À Angels Domenech pela oportunidade e aprovação final do trabalho. Aos técnicos dos laboratórios de plásticos, pelos ensinamentos técnicos, acolhimento e companheirismo.

Ao João Batista Neto, por ter sido um dos meus maiores mentores até agora, pela oportunidade que fez eu me apaixonar ainda mais pela pesquisa, pelos ensinamentos, pelos incentivos, por acreditar no meu potencial e, principalmente, pela amizade que foi um importante ponto de apoio durante a graduação.

Ao professor Roniérrik Vieira, pela orientação neste trabalho. Aos demais professores da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, por me fazerem olhar para a profissão com entusiasmo e orgulho.

Por fim, a todos os meus amigos que a faculdade me trouxe, que com certeza são a melhor parte dela, pelo companheirismo e apoio durante esta jornada.

RESUMO

A contaminação do meio ambiente por resíduos plásticos tem sido um tópico amplamente discutido na atualidade. Entre as medidas apresentadas para solucionar este problema está o desenvolvimento de uma economia circular para os plásticos, cujo principal pilar é a reciclagem. Recentemente, alguns dos principais donos de marca se comprometeram, em encontros globais, a adotar medidas de sustentabilidade que se alinham a essa ideia, entre elas, o uso de resinas pós-consumo (PCR) em suas embalagens. No entanto, pouco se conhece acerca das alternativas e tecnologias necessárias para alcançar esses objetivos. Portanto, a oportunidade para este projeto reside na criação de diretrizes para a incorporação de PCR em embalagens flexíveis, em específico para *Stand-up Pouch* (SUP), de forma que haja pouco ou nenhum impacto no desempenho da embalagem com a adição do material reciclado. Este estudo discutiu a relação de propriedades e desempenho de filmes multicamadas para SUP contendo PCR. Os resultados descreveram os efeitos de concentração de PCR, tipo de PCR incorporado (de resíduos plásticos rígidos ou flexíveis), camada de incorporação de PCR e adição de PELBD virgem de alto desempenho (LLDPE C) nas propriedades finais dos filmes. A caracterização das resinas revelou que a composição do PCR de resíduos plásticos flexíveis (LLDPE PCR) consistia principalmente de PELBD e PEBD com traços de PP, PA e EVA. Quanto ao PCR de resíduos plásticos rígidos (HDPE PCR), o PEAD foi o principal componente, junto com PP e PET em menores quantidades. Para avaliações do *Stand-up Pouch*, uma estrutura típica de três camadas à base de polietileno foi definida como referencial. Nos filmes fabricados com PCR na camada externa, houve uma diminuição de 16% em transparência e de 62% em brilho em relação ao referencial. As condições de brilho foram equilibradas em filmes com LLDPE A. A opacidade dobrou com a adição de HDPE PCR na camada central. As resistências ao rasgo e perfuração foram melhor mantidas em filmes sem PCR nas camadas externas e na presença de LLDPE A. As propriedades de dardo foram aprimoradas em 32% com a adição de LLDPE C para filmes com 16% de PCR, embora para a concentração de 32% de PCR não houve melhora significativa. Portanto, concluiu-se que a incorporação de PCR na camada central mostrou o menor impacto em termos de redução de resistência mecânica, que por sua vez também pôde ser aprimorada mantendo-se o LLDPE A na camada externa. Finalmente, para concentrações de 16% de PCR, o uso de modificadores, como o LLDPE C, ajudou na resistência ao impacto, embora outras alternativas devam ser investigadas para conter a diminuição do desempenho em filmes com maior concentração de reciclados.

Palavras-chave: Resinas pós-consumo. Filmes multicamadas. Embalagens flexíveis.

ABSTRACT

In recent years, environmental contamination by plastic waste has been a widely discussed matter. Among the actions presented to solve this problem is the development of a circular economy for plastics, whose main pillar is recycling. Recently, some of the main brand owners have committed, at global meetings, to adopt sustainability measures that are in alignment with this idea, which includes the use of post-consumer resins (PCR) in their packaging. However, little is known about the alternatives and technologies necessary to achieve these goals. Therefore, the opportunity for this project lies in the development of guidelines for the incorporation of PCR in flexible packaging, specifically for Stand-up Pouch (SUP), so that there is little or no impact on the performance of the packaging with the addition of the recycled material. This study discussed the relationship between properties and performance of multilayer films for SUP containing PCR. The results described the effects of PCR concentration, type of PCR incorporated (from rigid or flexible plastic waste), PCR incorporation layer and addition of high-performance virgin LLDPE (LLDPE C) on the final properties of the films. The characterization of the resins revealed that the composition of the flexible plastic waste PCR (LLDPE PCR) consisted mainly of LLDPE and LDPE with traces of PP, PA and EVA. As for the rigid plastic waste PCR (HDPE PCR), HDPE was the main component, along with PP and PET in smaller quantities. For Stand-up Pouch films evaluation, a typical three-layer structure based on polyethylene was defined as a baseline. In the films manufactured with PCR in the outer layer, there was a decrease of 16% in clarity and 62% in gloss in relation to the baseline. Clarity conditions were balanced in films with LLDPE A. The haze has doubled in structures with the addition of HDPE PCR in the core layer. Tear and puncture resistances were better maintained in films without PCR in the outer layers and in the presence of LLDPE A. Dart properties were improved by 32% with the addition of LLDPE C for films with 16% PCR, however, for 32% PCR concentration, there was no significant improvement. Therefore, it was concluded that the incorporation of PCR in the core layer revealed the least impact in terms of decrease in mechanical resistance, which in turn could also be improved by maintaining LLDPE A in the outer layer. Finally, for concentrations of 16% PCR, the use of modifiers, such as LLDPE C, helped with impact resistance, although other alternatives should be investigated in order to mitigate the decrease in performance in films with a higher concentration of recycled materials.

Keywords: Post- consumer resins. Multilayer films. Flexible packaging.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação de embalagens do tipo <i>Stand-up Pouch</i>	12
Figura 2 – Fluxograma das etapas do projeto	14
Figura 3 – Linha de reciclagem <i>Wortex</i>	14
Figura 4 – Principais etapas de produção do PCR	15
Figura 5 – Pellets de PCR de resíduos rígidos (A) colorido e (B) branco e de (C) PCR de resíduos flexíveis	15
Figura 6 – Impurezas retidas no filtro do cabeçote após processamento de resíduos plásticos rígidos	16
Figura 7 – Resultados de FT-IR para pellets de LLDPE PCR	22
Figura 8 – Análise DSC para o LLDPE PCR	23
Figura 9 – Resultados TGA para o LLDPE PCR	23
Figura 10 – Análise de FT-IR para resíduos inorgânicos no LLDPE PCR.....	24
Figura 11 – Resultados de FT-IR para pellets de HDPE PCR.....	25
Figura 12 – Análise de DSC para o HDPE PCR.....	25
Figura 13 – Resultados de TGA para o HDPE PCR.....	26
Figura 14 – Análise de FT-IR para resíduos inorgânicos no LLDPE PCR.....	26
Figura 15 – Estrutura de referência para o <i>Stand-up Pouch</i>	27
Figura 16 – Comparação (em porcentagem) de propriedades mecânicas entre filme compostos inteiramente por PCR (HDPE ou LLDPE) e o filme para a estrutura de referência.....	28
Figura 17 – Aparência do filme de PCR com destaque para os pontos de gel (em vermelho): à esquerda, um filme de HDPE PCR e, à direita, um filme de LLDPE PCR	29
Figura 18 – Contraste entre os filmes de referência, de LLDPE PCR e HDPE PCR com destaque para os pontos de gel (em vermelho).....	30
Figura 19 – Possíveis alterações feitas a partir do filme de referência para elaborar as estruturas com PCR.....	31
Figura 20 – Resultados de testes ópticos para opacidade, brilho e transparência	33
Figura 21 – Resultados de resistência ao rasgo para estruturas de SUP	34
Figura 22 – Resultados de impacto de queda de dardo para estruturas de SUP	35
Figura 23 – Resultados de perfuração para estruturas de SUP	36
Figura 24 – Módulo secante à 2% para estruturas de SUP	37
Figura 25 – Resultados de alongamento sob tração no ponto de ruptura para estruturas de SUP	38

Figura 26 – Resumo comparativo (em porcentagem) das propriedades testadas para as estruturas de SUP contendo PCR em relação ao filme de referência	39
Figura 27 – Fluorescência dos géis A, B e C sob luz UV	40
Figura 28 – Análise por microscopia de <i>Hot Stage</i> para os géis A, B e C	40
Figura 29 – Espectro de FT-IR para o gel A indicando óleo de silicone	41
Figura 30 – Espectro de FT-IR para o gel 1B indicando poliamida.....	42
Figura 31 – Espectro de FT-IR para o gel 2B indicando celulose.....	42
Figura 32 – Espectro de FT-IR para o gel C indicando PET.....	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resinas utilizadas para a produção dos filmes para estrutura de SUP	17
Tabela 2 – Densidade e índice de fluidez médios para os PCRs rígido e flexível	21
Tabela 3 – Estruturas incorporadas com PCR com sua respectiva densidade média do filme e representação visual	32

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CD	<i>Cross direction</i> (direção transversal) ¹
DSC	<i>Diferencial Scanning Calorimetry</i> (calorimetria exploratória diferencial)
EVA	Acetato de vinila
FT-IR	<i>Fourier-Transformed Infrared Spectroscopy</i> (espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier)
I2	Índice de fluidez medido com peso de 2,16 kg
I21	Índice de fluidez medido com peso de 21,6 kg
IR	<i>Infrared</i> (Infravermelho)
MD	<i>Machine direction</i> (direção máquina) ¹
MDPE	Medium density polyethylene (polietileno de média densidade)
PA	Poliamida
PCR	<i>Post-consumer resin</i> (resina pós-consumo)
PEAD/HDPE	Polietileno de alta densidade (high density polyethylene)
PEBD/LDPE	Polietileno de baixa densidade (low density polyethylene)
PELBD/LLDPE	Polietileno linear de baixa densidade (linear low density polyethylene)
PET	Politereftalato de etileno
PP	Polipropileno
SUP	<i>Stand-up Pouch</i>
TGA	<i>Thermogravimetric analysis</i> (análise termogravimétrica)

¹ O sentido de máquina se refere ao sentido longitudinal de extrusão do filme, para onde as moléculas do polímero são, em geral, majoritariamente orientadas. O sentido transversal, portanto, é o sentido contrário deste.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	10
2 OBJETIVOS.....	13
3 METODOLOGIA.....	13
3.1 Produção de PCR a partir de resíduos plásticos.....	14
3.2 Fabricação de filmes multicamadas.....	17
3.3 Caracterização de pellets e filmes plásticos.....	17
3.3.1 Caracterização de pellets.....	18
3.3.2 Caracterização de filmes plásticos.....	19
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	20
4.1 Densidade e índice de fluidez.....	20
4.2 Caracterização dos pellets de PCR.....	21
4.2.1 PCR de resíduos plásticos flexíveis (LLDPE PCR).....	21
4.2.2 PCR de resíduos plásticos rígidos (HDPE PCR).....	24
4.2 Formulação de referência para os filmes de <i>Stand-up Pouch</i> e avaliação de filmes 100% PCR.....	27
4.3 Estruturas de SUP com incorporação de PCR.....	30
4.3.1 Estratégias de incorporação.....	30
4.3.2 Caracterização das estruturas de <i>Stand-up Pouch</i>	32
4.3.3 Análises de gel.....	39
5 CONCLUSÃO.....	43
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	44
APÊNDICE - Resultados dos testes físicos para comparação entre o filme de referência e os de 100% PCR.....	51
ANEXO A – CARTA DE ANUÊNCIA PARA A REALIZAÇÃO DO TRABALHO.....	52
ANEXO B – DECLARAÇÃO DE ANUÊNCIA PARA A PUBLICAÇÃO DO TRABALHO FINAL.....	53

1 INTRODUÇÃO

Em 2017, o mercado de plásticos valia US \$ 522,66 bilhões e está previsto para alcançar uma taxa de crescimento anual composta de 4,0% até 2025 (GRAND VIEW SEARCH, 2019). O amplo uso de plásticos se deve à sua grande versatilidade em propriedades mecânicas, sensoriais, de conformabilidade e de controle de transferência de massa (barreira) podendo, desta forma, suprir as necessidades de diferentes mercados, além de ser um material leve e com boa durabilidade (BRITISH PLASTICS FEDERATION, 2020).

Por outro lado, a percepção do plástico pelos consumidores tem-se tornado cada vez mais negativa. Em discussões recentes, a ONU Meio Ambiente apontou para os resíduos plásticos como um dos problemas mais desafiadores deste século (BRASIL, 2018). A principal razão por trás disso é o descarte inadequado de itens de plástico e os 400 anos (ou mais) que levam para que o plástico seja degradado no meio ambiente (PARKER, 2018b). Em particular, a contaminação do oceano ganhou muita atenção da mídia, pois é estimado que 8 milhões de toneladas métricas de plástico entram nos oceanos a cada ano. Com as marés, o plástico acaba atingindo inúmeras praias ao redor mundo e causa a morte de animais que o ingerem ou se enredam nele, como é o caso das tartarugas marinhas (PARKER, 2018a, 2018b). Além disso, por meio do intemperismo, o plástico é fragmentado em pedaços inferiores a 5 mm, os chamados microplásticos, o que dificulta sua recuperação do meio ambiente e viabiliza a entrada de plásticos nos organismos vivos através do consumo de água (BRASIL, 2017).

Com todo este cenário, os consumidores estão pressionando governos e fabricantes para encontrar soluções de modo a reduzir a quantidade de plástico no meio ambiente. No ano passado, a União Europeia aprovou uma lei para proibir plásticos de uso único (como canudos e pratos e talheres descartáveis), copos de poliestireno expandido e itens de plásticos oxidegradáveis até 2021. Além disso, foram estabelecidas metas para alcançar uma coleta de 90% das garrafas plásticas, para ter 25% de conteúdo reciclado nas mesmas até 2025 e aumentar este conteúdo para 30% até 2030 (CHATAIN, 2019). O Canadá, por sua vez, também seguiu os passos da UE para proibir plásticos de uso único até 2021 (THIBEDEAU, 2019). No Reino Unido, o governo propôs taxar os produtores de embalagens plásticas com menos de 30% de conteúdo reciclado (WESTON, 2019).

De acordo com um relatório das Nações Unidas, os principais donos de marca de bens de consumo, produtores de plásticos e varejistas também começaram a se alinhar às estratégias de sustentabilidade. Muitos concordaram em tomar medidas relativas ao uso de

fontes renováveis, reciclagem e uso de resinas pós-consumo (PCR). Como exemplo, Amcor, SC Johnson, L'Oréal e L'OCCITANE estabeleceram metas para incorporar, respectivamente, 10, 15, 30 e 40% de PCR em seus produtos até 2025, um prazo comum para a maioria dos participantes neste acordo (ELLEN MACARTHUR FOUNDATION, 2019).

Isso cria oportunidades para as empresas produtoras de plástico desenvolverem tecnologias de reciclagem, como o desenvolvimento de PCRs e tecnologias que permitam sua incorporação na produção de materiais plásticos. Como exemplo, a Braskem *America*TM lançou sua primeira classe de PCRs baseados em polipropileno em outubro de 2019 e já anunciou estar trabalhando no desenvolvimento de mais resinas recicladas para o seu portfólio *I'm green*TM (BRASKEM, 2019).

Além disso, a coleta seletiva de plásticos depende fortemente de seu valor comercial e da demanda dos compradores, o que significa que, para impulsionar o retorno das embalagens plásticas, é essencial criar valor nas resinas pós-consumo (CONSÓRCIO INTERMUNICIPAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS DA REGIÃO SUL, 2020). Assim, uma maneira de impulsionar uma economia circular para os plásticos é através do incentivo para a aplicação de PCR em embalagens de maior valor agregado.

Com um mercado que deve crescer à US \$ 28,9 bilhões até 2023 (MARKETS AND MARKETS, 2019), o *Stand-up Pouch* (SUP) é um dos tipos de embalagem com potencial para a aplicação de materiais pós-consumo (Figura 1). As embalagens do tipo SUP são feitas a partir de filmes flexíveis de plásticos com um formato desenhado para que fiquem de pé. Além disso, são estruturas bastante versáteis, com capacidades de até 2 litros em geral, podendo armazenar líquidos e sólidos, sendo comumente utilizadas para refil de sabonetes líquidos, produtos de cuidado doméstico, *snacks* e alimentos em conserva. Como atores-chave na fabricação de SUP, Amcor e Bemis Company, ProAmpac e Berry Global são, por exemplo, alguns dos fabricantes que já anunciaram o desenvolvimento de embalagens com conteúdo reciclado como parte de suas estratégias de sustentabilidade (BERRY GLOBAL, 2020; MARKETS AND MARKETS, 2019; PROAMPAC, 2020).

Figura 1 – Representação de embalagens do tipo *Stand-up Pouch*



Fonte: Adaptado de GREENNI (2020)

No entanto, embora as metas tenham sido definidas em termos de quantidade de conteúdo reciclado que se pretende incorporar às embalagens, os convertedores responsáveis por cumpri-las não possuem o conhecimento necessário sobre o PCR, muito menos sobre a tecnologia para aplicá-la a diferentes tipos de estruturas plásticas, visto que é algo relativamente novo. Portanto, há a oportunidade de se criar diretrizes de incorporação de PCR nas formulações de embalagens de forma a desenvolver produtos com a melhor qualidade possível em um âmbito sustentável.

2 OBJETIVOS

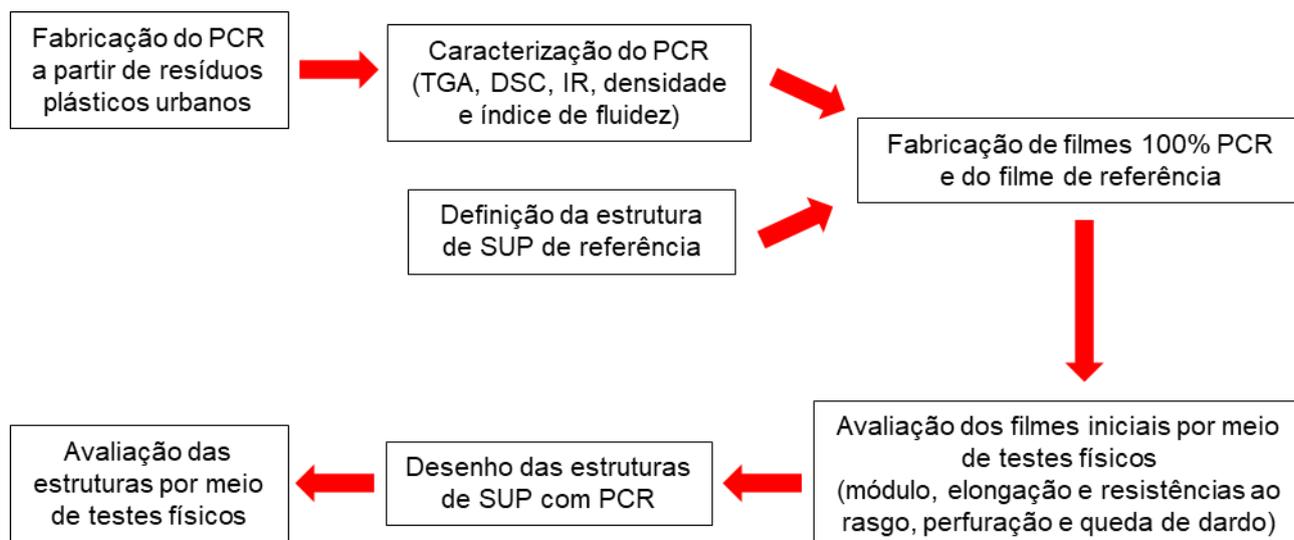
O principal objetivo deste projeto é entender quais são as melhores maneiras de incorporar o PCR nas estruturas do tipo *Stand-up Pouch*, com foco nas aplicações de cuidado pessoal e doméstico. Para alcançar isso, os seguintes objetivos específicos foram definidos:

- a) estabelecer uma relação entre a concentração de PCR e as propriedades do filme;
- b) definir o tipo de PCR que melhor se adequa à aplicação: de fonte de resíduos plásticos rígidos (HDPE PCR) ou de fonte de resíduos plásticos flexíveis (LLDPE PCR);
- c) definir a camada da estrutura na qual a PCR estará presente;
- d) avaliar a influência da adição de um PELBD de alta performance (LLDPE C) como um modificador de estrutura para contornar possíveis perdas mecânicas decorrentes da adição de material reciclado.

3 METODOLOGIA

As etapas para a realização do projeto são descritas segundo o fluxograma da Figura 2. De modo geral, o estudo teve início com a fabricação e caracterização de resinas pós-consumo à base de polietileno (originado tanto filmes de PELBD/PEBD, como de garrafas de PEAD), seguido de uma avaliação preliminar do comportamento mecânico destas resinas na forma de filmes plásticos em comparação com uma estrutura de referência para o *Stand-up Pouch* para que, por fim, fossem desenhadas e testadas as estruturas de SUP com incorporação de PCR de acordo com as características observadas do PCR.

Figura 2 – Fluxograma das etapas do projeto



3.1 PRODUÇÃO DE PCR A PARTIR DE RESÍDUOS PLÁSTICOS

O resíduo plástico foi processado na linha de reciclagem *Wortex Challenger* geração II (Figura 3), instalada no laboratório de fabricação do *Pack Studios™* Jundiaí. A máquina atua em quatro zonas principais, sendo elas a moagem, extrusão, resfriamento e secagem para a produção de pellets de PCR. Essas etapas são descritas na Figura 4.

Figura 3 – Linha de reciclagem *Wortex*



Fonte: Adaptado de GRUPO WORTEX (2019)

Figura 4 – Principais etapas de produção do PCR



Foram recebidos de cooperativas variadas, aproximadamente, 200 kg de material por lote. Cada lote continha resíduos plásticos flexíveis ou rígidos, já limpos e pré-moídos. A limpeza dos flocos foi realizada por fricção hidromecânica em um tanque de água com um impelidor girando à temperatura ambiente e sem adição de surfactantes.

Os pellets oriundos do material rígido foram identificados como colorido, para aqueles que continham flocos de cores variadas; ou branco, para os flocos com uma paleta de cores predominantemente em torno dos tons brancos e/ou com alguns outros tons de cor mais claros (por exemplo, cinza claro, bege, etc.) (Figura 5). Os pellets flexíveis, por sua vez, eram acastanhados devido a contaminações de papel e etiqueta, bem como por conta da própria degradação do PCR durante o processo de obtenção. Devido à baixa disponibilidade de lotes de resíduos plásticos rígidos brancos, neste estudo foram utilizados apenas os lotes coloridos.

Figura 5 – Pellets de PCR de resíduos rígidos (A) colorido e (B) branco e de (C) PCR de resíduos flexíveis



Assim que o material foi recebido, o mesmo foi processado no moinho da recicladora para reduzir o tamanho dos flocos a um que atendesse às especificações de alimentação da extrusora. Assim, os flocos rígidos foram separados através de uma peneira que reteve partes com mais de 8 mm de diâmetro, enquanto que, para os flocos flexíveis, o limite de tamanho era de 25 mm. Os flocos rígidos foram então transportados para um silo a partir do qual seriam posteriormente coletados e alimentados à extrusora através de um funil dedicado a materiais rígidos. Por outro lado, os fragmentos flexíveis foram transportados para um silo maior na entrada da extrusora, que por sua vez a alimenta diretamente.

Durante o processamento, um sistema de dupla degasagem foi acionado no corpo da extrusora para remover voláteis e vapor de água. Além disso, na cabeça da extrusora, um sanduíche de filtros de 103 mm de diâmetro, composto por 3 filtros de aço de malha 20/60/20, foi inserido para reter as impurezas contidas no material extrudado (Figura 6). Entre os materiais retidos, foram identificados principalmente fragmentos metálicos, que podem ter origem nos componentes de válvula presentes em algumas embalagens. Depois disso, a granulação foi feita cortando-se fios da resina fundida diretamente na cabeça da extrusora, o que foi seguido por um resfriamento a água. Finalmente, os pellets foram secos em uma centrífuga e armazenados em um silo.

Figura 6 – Impurezas retidas no filtro do cabeçote após processamento de resíduos plásticos rígidos



De forma a mitigar a contaminação ente lotes, a extrusora foi limpa ao final de cada ciclo de processamento com um PEBD industrial, juntamente com uma purga de aproximadamente 10 kg de material no silo de armazenagem dos pellets. Após a purga e o

processamento seguinte, os pellets da resina final foram armazenados em sacos com barreira à umidade de 25 kg cada, sendo estes identificados de acordo com a fonte e a data de lançamento pela cooperativa.

3.2 FABRICAÇÃO DE FILMES MULTICAMADAS

Todos os filmes feitos para o estudo foram fabricados na linha de filmes tubulares *Dr. Collin*, instalada no *Pack Studios™* Jundiaí, seguindo parâmetros de processo pré-estabelecidos. Os tipos de polietileno utilizados para produzir as estruturas de *Stand-up Pouch* são descritos na Tabela 1.

Tabela 1 – Resinas utilizadas para a produção dos filmes para estrutura de SUP

Nome do Produto	Principal Função	Densidade (g/cm ³)	Índice de Fluidez ² (g/10 min)
LDPE convencional	Estabilidade do filme durante o processamento	0,922	3,00
LLDPE A	Óticas e mecânicas	0,917	0,90
MDPE	Rigidez	0,935	1,00
LLDPE B	Selagem	0,918	1,00
LLDPE C	Tenacidade	0,918	0,85

3.3 CARACTERIZAÇÃO DE PELLETS E FILMES PLÁSTICOS

A partir da caracterização do PCR, foi possível obter mais informações acerca de sua composição, em termos de polímeros e resíduos inorgânicos presentes, bem como suas propriedades físico-químicas e seu comportamento na forma de filmes. Assim, os resultados foram tomados como ponto de partida para a formulação das estruturas de *Stand-up Pouch* que foram, posteriormente, avaliadas conforme os mesmos critérios de testes mecânicos para o PCR na forma de filme com acréscimo de propriedades óticas.

² Medido à 190°C com uma massa de 2,16 kg.

3.3.1 Caracterização de pellets

Para os pellets de PCR, as análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização do *Pack Studios*TM Jundiaí, com exceção dos ensaios para medidas de densidade e índice de fluidez, que por sua vez foram enviadas para realização no laboratório *Lake Jackson ASTM Lab* nos Estados Unidos. No total, as seguintes caracterizações foram realizadas para os pellets:

- a) **calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)** (DOW, 2019a) - Uma amostra de 5 a 10 mg de cada lote foi caracterizada quanto à sua composição polimérica em um equipamento Q1000 da TA Instruments, em atmosfera de nitrogênio, de acordo com a seguinte rotina:
 - resfriamento do sistema até -40°C;
 - estabilização isotérmica por 3 minutos;
 - aquecimento do sistema a 10°C min⁻¹ até 180°C;
 - estabilização isotérmica por 3 minutos;
 - resfriamento do sistema a 10°C min⁻¹ até -40°C;
 - estabilização isotérmica por 3 minutos;
 - aquecimento do sistema a 10°C min⁻¹ até 150°C.

- b) **espectroscopia FT-IR** (DOW, 2019b) - Um espectrômetro de infravermelho por transformada de fourier Nexus 670 Thermo Nicolet foi usado para analisar a composição do PCR em relação a componentes poliméricos e resíduos inorgânicos;

- c) **análise termo-gravimétrica (TGA)** (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM, 2019a, 2020a) - Com um equipamento Q50 da TA Instruments, a composição da amostra foi determinada em relação às porcentagens orgânicas, inorgânicas e de CaCO₃, analisando-se degradações de 25°C a 900°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min;

- d) **densidade** (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM, 2020b) - Para cada lote de PCR, a densidade foi medida para 3 amostras sólidas, de 1 pol x 1 pol e espessura de 0,02 mm, por meio da determinação da massa das mesmas no ar e por imersão em isopropanol, calculando-se, assim, a gravidade específica;

- e) **índice de fluidez** (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM, 2013a) - Para cada lote, os índices de fluidez I_2 e I_{21} foram calculados utilizando-se cargas de 2,16 e 21,6 kg, respectivamente, acopladas a um plastômero extrusor da marca Tinius Olsen (modelo MP600) sob temperatura constante de 190°C.

3.3.2 Caracterização de filmes plásticos

A caracterização dos filmes plásticos foi feita inteiramente no Laboratório de Testes Físicos do *Pack Studios*TM Jundiaí, com temperatura e umidade controlados. Os ensaios óticos e mecânicos que compuseram a caracterização são apresentados a seguir:

- a) **brilho** (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM, 2013b) - As medições foram feitas com um dispositivo Micro Gloss 45° no modo STATISTIC, que calculou uma média de 5 medições em diferentes posições do filme em cada amostra. Um total de 5 amostras foram analisadas para cada estrutura de filme SUP. Para evitar qualquer interferência de superfície, um pedaço de papel fosco preto macio foi colocado embaixo das amostras;
- b) **opacidade e transparência** (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM, 2013c, 2015) - Através do Haze-Gard plus, 5 amostras de filmes condicionadas a 23°C e 50% de umidade relativa por 40 horas tiveram suas medições de opacidade e transparência realizadas por meio da passagem de um feixe de luz na máquina em Modo Estatístico;
- c) **resistência ao rasgo (Elmendorf Tear)** (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM, 2020c) - A resistência ao rasgo foi analisada com o equipamento para Elmendorf da CEAAT. Um total de 15 amostras estampadas em geometria de raio constante com um pré-corte foram posicionadas adequadamente no dispositivo e submetidas a um corte vertical. O peso anexado à faca foi selecionado entre 4000, 8000, 16000, 32000 e 64000 mN de acordo com a força de ruptura detectada em uma amostra da sonda;

- d) **resistência à queda de dardo** (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM, 2016) - Medidas de resistência a impactos rápidos foram feitos por meio de ensaios de queda de dardo conforme o Método A, no qual um dardo de 50g com 38 mm de diâmetro, acoplado a pesos variados, caiu de uma altura de 0,66 m. Este método é adequado para amostras que rompem entre 50 g e 2 kg em relação ao peso do dardo. Em um total de 20 quedas, os pesos presos ao dardo variaram de acordo com os pontos de ruptura observados conforme descrito na norma;
- e) **resistência à perfuração** (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM, 2019b) - A análise foi realizada para 5 amostras diferentes de cada filme usando o modo de perfuração do equipamento Instron a uma taxa de 250,0 mm/min;
- f) **módulo secante e alongamento sob tração** (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM, 2018) - Ambos os testes foram realizados usando o modo de extensão no equipamento Instron para 5 amostras de cada filme. As amostras, de geometria retangular, foram cortadas com 1 polegada de largura e 6 polegadas de comprimento. Ensaios de módulo secante foram conduzidos a uma taxa de extensão de 50,0 mm/min, enquanto o alongamento sob tração foi executado a uma taxa de 500 mm/min.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DENSIDADE E ÍNDICE DE FLUIDEZ

A matéria-prima para a resina pós-consumo pode apresentar, tipicamente, alta variabilidade. Não apenas porque não é possível definir um padrão para o que é descartado, mas também pela maneira como os resíduos sólidos são separados. Devido à agilidade requerida no processo de separação, os trabalhadores das cooperativas classificam os resíduos de acordo com aspectos visuais e táteis dos materiais (por exemplo, cores, etiquetas, formas, texturas, etc.), muitas vezes sem levar em conta os símbolos impressos que classificam o tipo do plástico, de forma que diferentes tipos de polímeros possam terminar juntos nesse processo. Assim, a primeira etapa do projeto foi focada na produção de PCR e na sua caracterização, a fim de entender sua composição. A Tabela 2 mostra a densidade e o índice de fluidez médios para 8 lotes de PCR rígido

(predominantemente garrafas de PEAD) e 3 de PCR flexível (majoritariamente filmes de PEBD e PELBD).

Tabela 2 – Densidade e índice de fluidez médios para os PCRs rígido e flexível

PCR	DENSIDADE (g/cm ³)	I ₂ (g/10min)	I ₂₁ (g/10min)
Rígido	0,961 ± 0,002	0,32 ± 0,03	36,72 ± 3,27
Flexível	0,930 ± 0,001	0,64 ± 0,15	28,57 ± 3,48

Observa-se que há pouca variação nessas propriedades para resinas pós-consumo, o que é um bom indício da reprodutibilidade do material em relação à fonte de resíduos de plástico. Para o PCR de resíduos rígidos, foram encontradas características muito semelhantes às resinas de moldagem por sopro (DOW, 2016; LYONDELL BASELL, 2020). Como referência, a resina DOW™ HPDE 35060L tem uma densidade de 0,9605 g/cm³ e índices de fluidez de 0,29 g/10min (I₂) e 27,0 g/10min (I₂₁). Quanto ao PCR de resíduos flexíveis, os resultados indicaram a presença de PEBD fracionado, característico de I₂ <1g/10min (DEMIRORS et al., 2014), e uma densidade superior a de PEBD para aplicações em filmes (geralmente em torno de 0,920 g/cm³), o que pode ser consequência da presença de compostos inorgânicos na matéria-prima, discutido mais adiante.

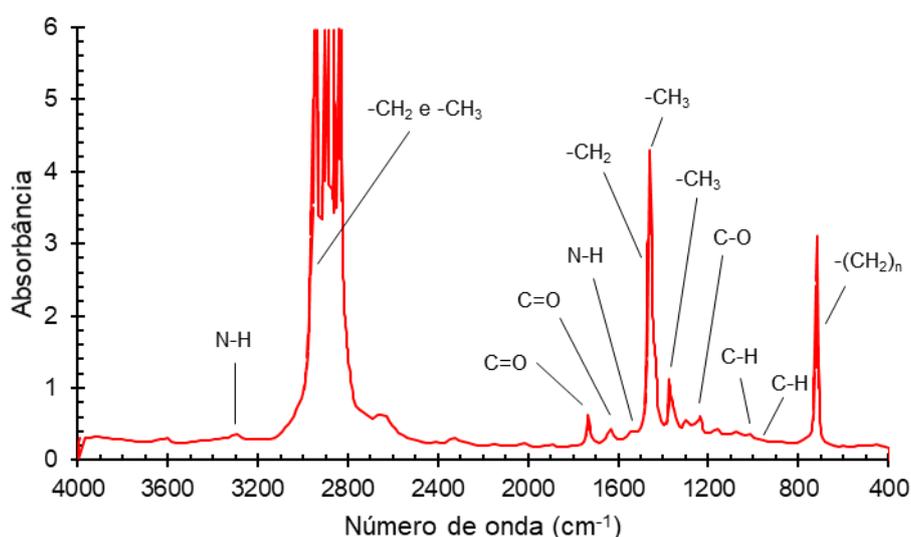
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PELLETS DE PCR

4.2.1 PCR de resíduos plásticos flexíveis (LLDPE PCR)

A análise de espectroscopia de infravermelho foi realizada para identificar os componentes presentes na fonte de resíduos plásticos, principalmente polímeros e aditivos. Para o PCR oriundo de resíduos flexíveis (Figura 7), as bandas de 1170 e 1153 cm⁻¹ correspondem, respectivamente, aos movimentos de deformação angular no plano assimétrica e deformação angular simétrica fora do plano do C-H de um grupo metil em um alcano, o que sugeriu a presença de polipropileno (URBANIÁK-DOMAGALA, 2012). Nos comprimentos de onda de, aproximadamente, 1740 e 1250 cm⁻¹, o EVA pôde ser identificado pelos respectivos movimentos de estiramento das ligações C=O e C-O presentes em ésteres (GASTON et al., 2016). A detecção de EVA pode ser esperada em resíduos de filmes plásticos devido ao seu uso como componente de selagem (MCKEEN,

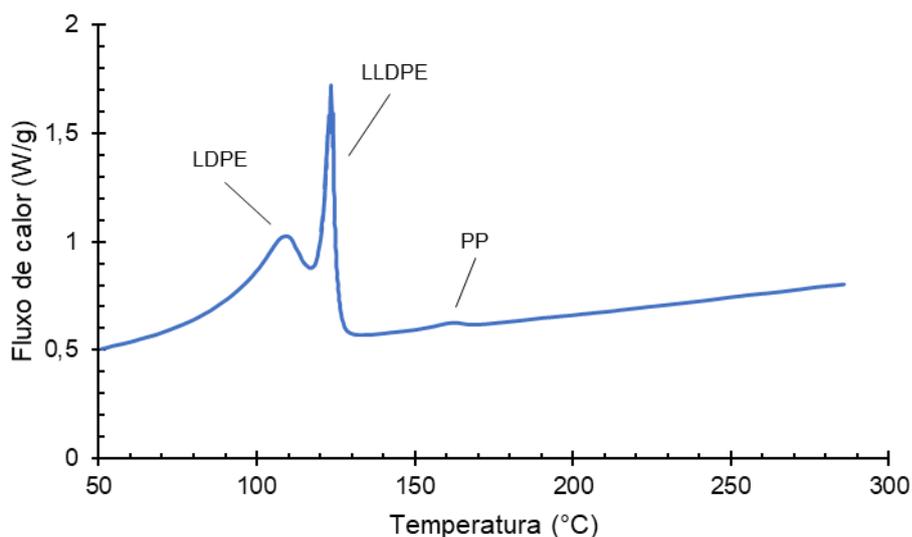
2017), para dar elasticidade e resistência à *stretch hoods* (PARKINSON; PATEL; NIETO, 2018) e para o aumento da força de encolhimento em *shrink sleeves* (MUELLER et al., 1980). Também foi verificada a presença de poliamida, um filme de barreira utilizado em embalagens multicamadas, caracterizada pelo estiramento de uma ligação C=O para um grupo amida a 1680 cm^{-1} (MERCK, 2020) e por flexão e estiramento dos grupos -NH em, respectivamente, 1570 e 3310 cm^{-1} (THERMO FISHER SCIENTIFIC, 2019) . Os componentes encontrados (PE, PP, EVA e PA) são difíceis de se separar no mecanismo de coleta seletiva, pois são típicos de filmes multicamadas e podem até participar de uma dessas camadas na forma de blenda.

Figura 7 – Resultados de FT-IR para pellets de LLDPE PCR



A partir dos ensaios de DSC, os polímeros presentes nas amostras foram identificados através de uma análise térmica de acordo com suas temperaturas de fusão. As bandas mostradas na Figura 8 indicam uma grande presença de PELBD, fundido à $123,36^{\circ}\text{C}$, seguido de PEBD a uma temperatura de fusão de $109,52^{\circ}\text{C}$ e quantidades mínimas de polipropileno que fundiram à $162,51^{\circ}\text{C}$ (RAUWENDAAL, 2014). Assim, concluiu-se que esses são os principais polímeros presentes no material plástico selecionado e que tanto a PA como o EVA identificados na análise de infravermelho podem estar em baixas concentrações. Além disso, ao verificar a predominância de PELBD nesta resina, passou-se a denominá-la de LLDPE PCR (PCR de PELBD, em inglês).

Figura 8 – Análise DSC para o LLDPE PCR



A quantidade de materiais inorgânicos foi detectada a partir da análise de TGA (Figura 9). No total, 0,18% foi determinado como CaCO_3 e 0,38% como outros inorgânicos. A Figura 10 mostra a análise de FT-IR do resíduo inorgânico, onde foi detectada a presença de silicato de alumina; um pigmento branco usado em impressão. Quanto ao CaCO_3 , sua presença está relacionada ao seu uso como carga de preenchimento no processamento de polímeros de forma a reduzir custos.

Figura 9 – Resultados TGA para o LLDPE PCR

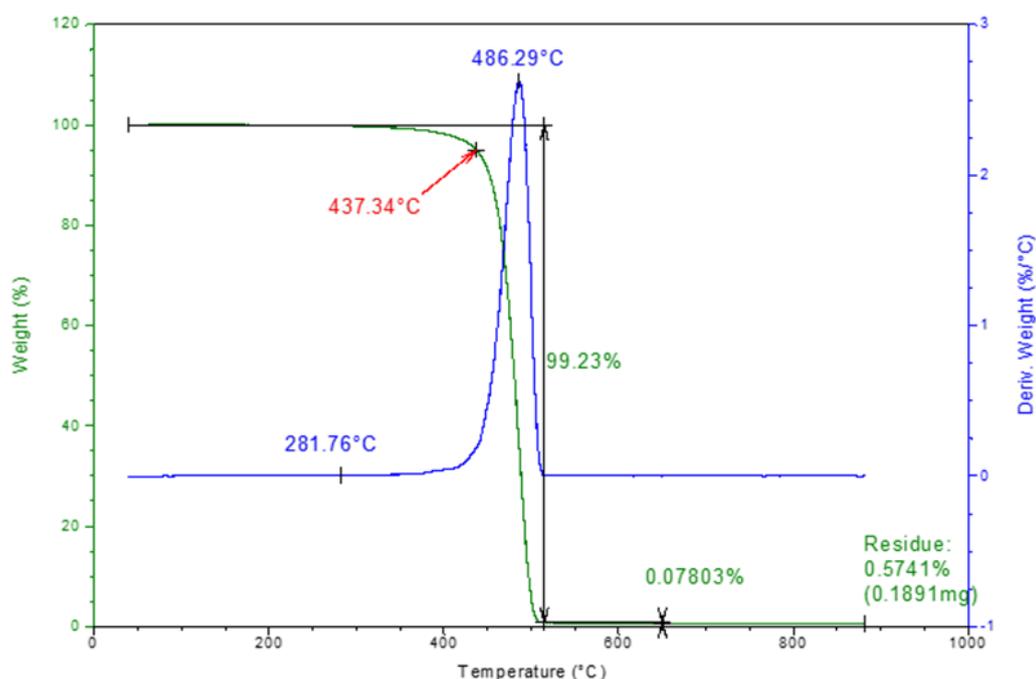
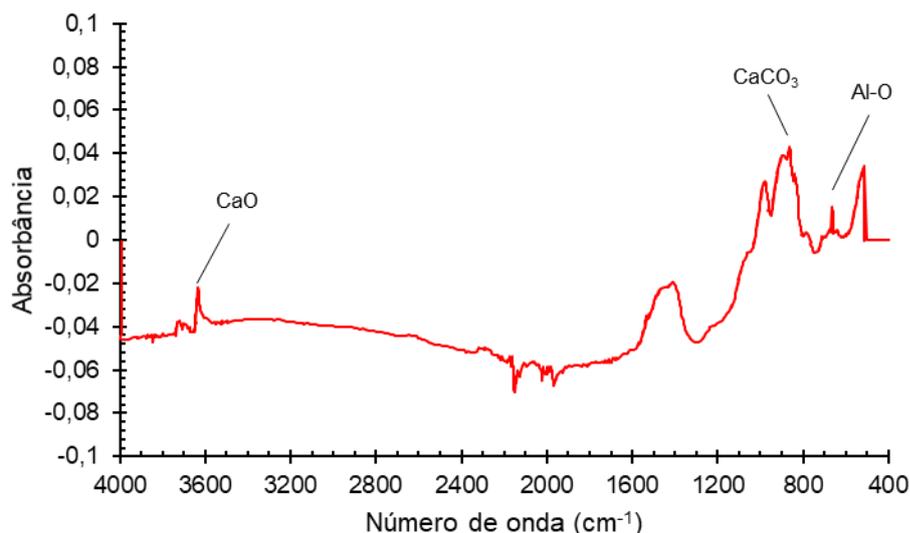
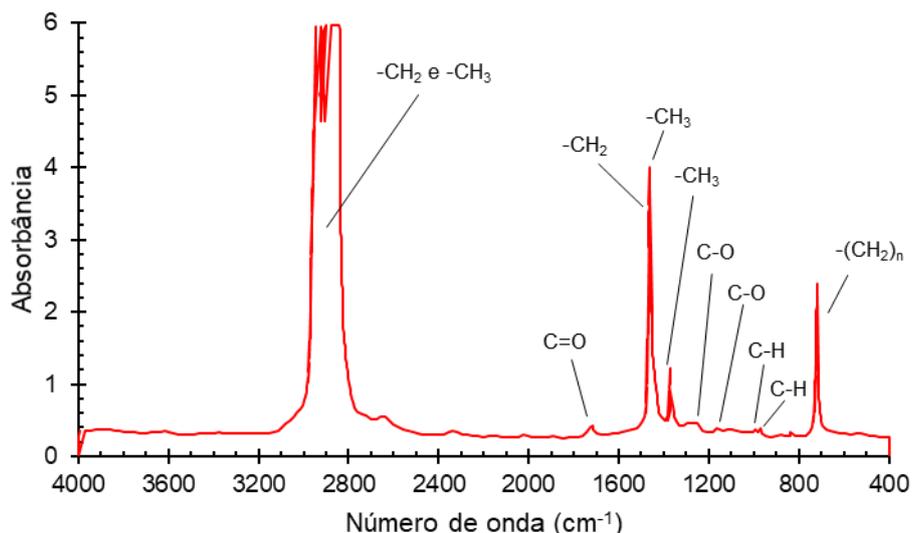


Figura 10 – Análise de FT-IR para resíduos inorgânicos no LLDPE PCR

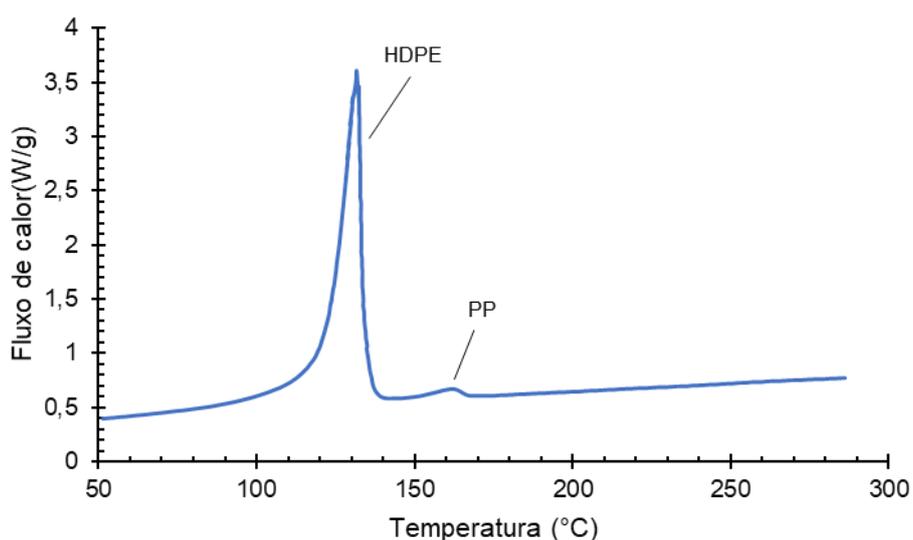


4.2.2 PCR de resíduos plásticos rígidos (HDPE PCR)

Da mesma maneira que para o LLDPE PCR, foi realizada a caracterização dos pellets de HDPE PCR de modo a investigar sua composição. A partir da espectroscopia de infravermelho (Figura 11), foi identificada a presença de polietileno, polipropileno e PET. Tanto o PE quanto o PP foram interpretados pelo estiramento dos grupos $-CH_2$ e $-CH_3$, respectivamente, entre 2840 e 2975 cm^{-1} , por uma vibração do tipo deformação angular simétrica no plano de $-CH_2$ em 1486 cm^{-1} , deformações assimétricas e simétricas de $-CH_3$ em 1467 e 1379 cm^{-1} , respectivamente, e vibrações do tipo deformação angular simétrica no plano de um grupo $-CH_2$ (THERMO FISHER SCIENTIFIC, 2019). O polipropileno, identificado pelas mesmas duas bandas descritas para o LLDPE PCR, é utilizado em materiais rígidos para a fabricação de tampas e lacres. Por outro lado, identificado pelo estiramento do grupo $C=O$ para um éster insaturado em 1740 cm^{-1} , bem como por estiramentos de $C-O$ em 1180 e 1250 cm^{-1} , o PET é um polímero comum na fabricação de garrafas e rótulos (MERCK, 2020).

Figura 11 – Resultados de FT-IR para pellets de HDPE PCR

Para identificar aspectos quantitativos da composição de polímeros no PCR rígido, foi realizada a análise de DSC. De acordo com a Figura 12, foi identificado PEAD em maior quantidade para o pico de fusão à 131,62°C, seguido pelo polipropileno, que por sua vez foi fundido à 162,34°C (RAUWENDAAL, 2014). Da mesma maneira que para o LLDPE PCR, ao confirmar a predominância de PEAD na composição desta resina, a mesma passou a ser denominada HDPE PCR (PCR de PEAD, em inglês).

Figura 12 – Análise de DSC para o HDPE PCR

Em relação ao percentual de componentes da amostra, a análise de TGA (Figura 13) identificou 0,71% de CaCO_3 e 1,30% de resíduos inorgânicos no total. No espectro de infravermelho para resíduos de TGA, apresentado na Figura 14, foram identificados

componentes inorgânicos como TiO_2 , CaO e MgO , que são cargas minerais usadas para dar cor branca às tintas. Em contrapartida, a cor predominante nos pellets rígidos é o azul. A análise, no entanto, é feita na faixa do infravermelho médio, onde os materiais que podem estar relacionados a essa pigmentação não são detectados porque possuem absorção nos espectros de infravermelho distante.

Figura 13 – Resultados de TGA para o HDPE PCR

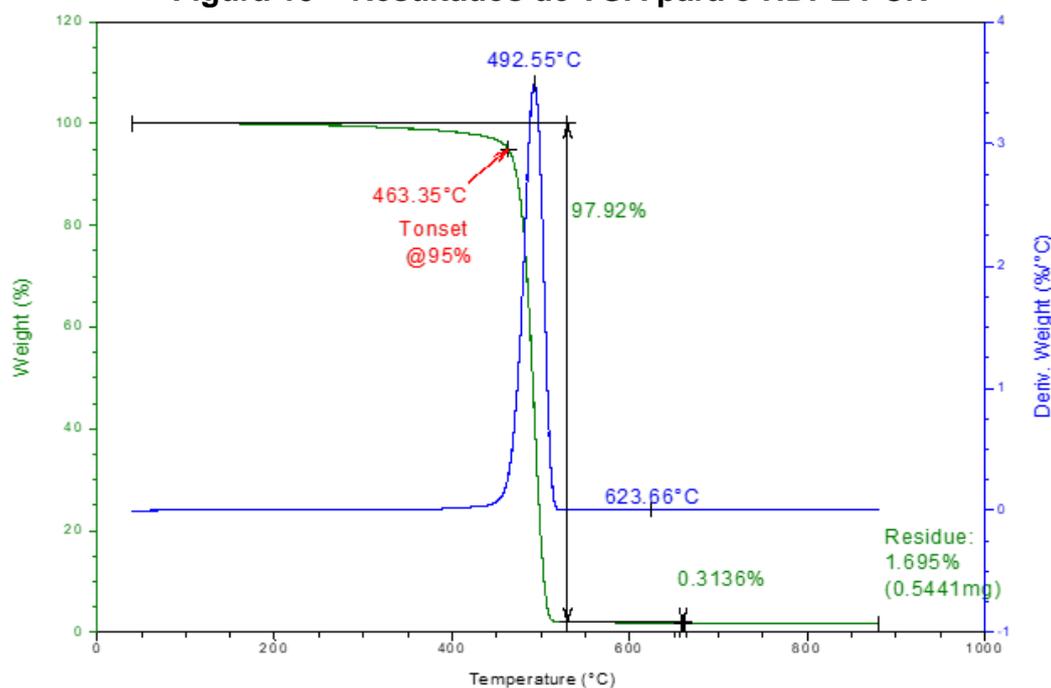
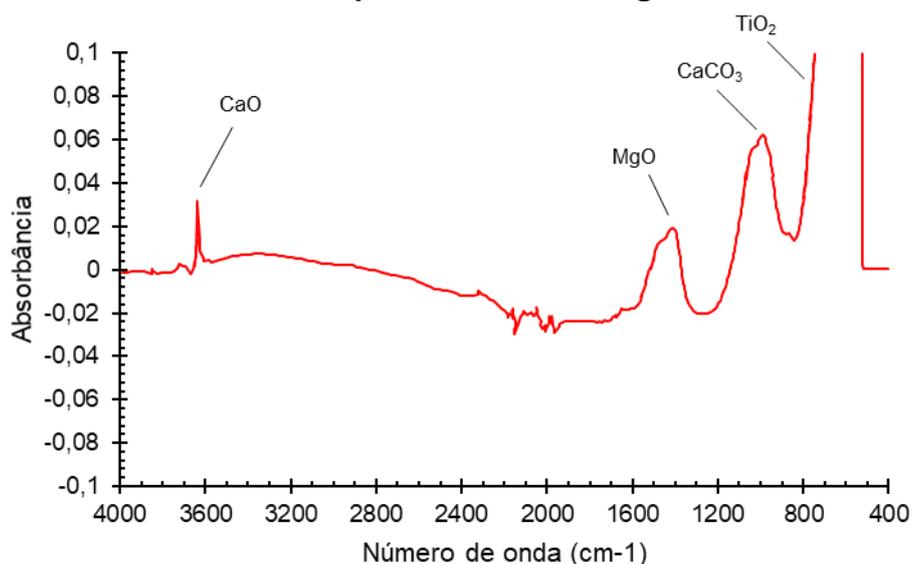


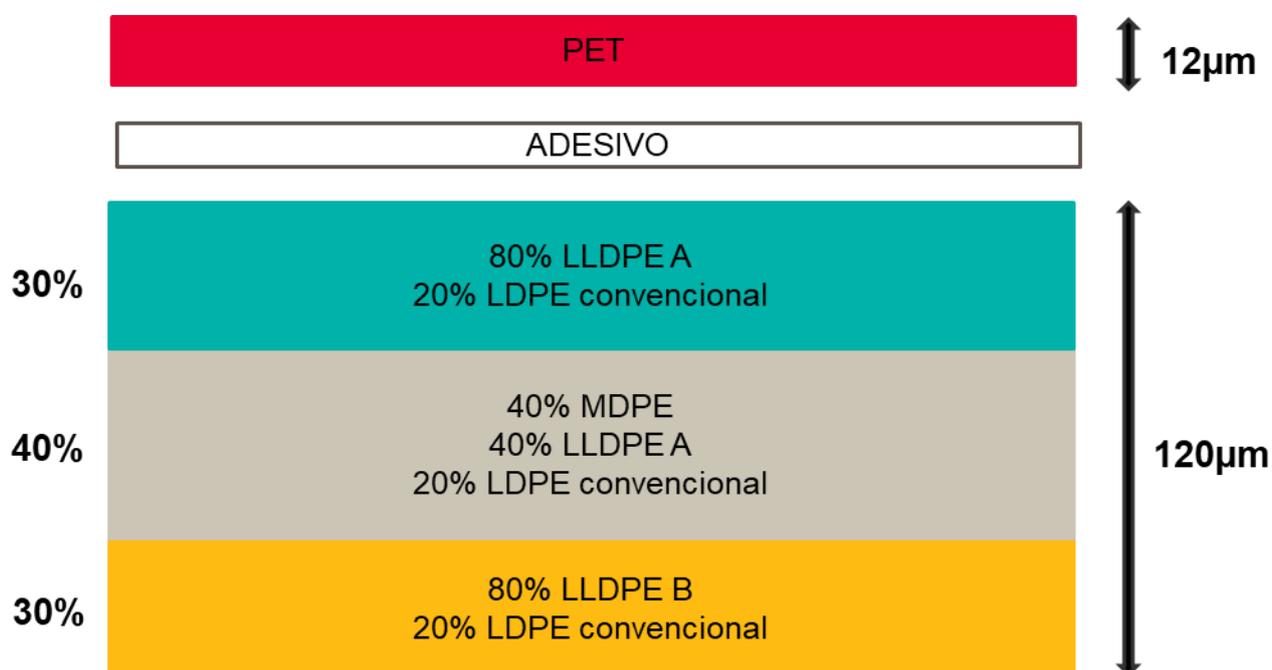
Figura 14 – Análise de FT-IR para resíduos inorgânicos no LLDPE PCR



4.2 FORMULAÇÃO DE REFERÊNCIA PARA OS FILMES DE *STAND-UP POUCH* E AVALIAÇÃO DE FILMES 100% PCR

Como referência para o estudo, foi selecionado um filme de 3 camadas à base de polietileno e laminado com PET, uma vez que esse tipo é o mais utilizado para estruturas de *Stand-up Pouch* no Brasil. A Figura 15 mostra como cada camada é distribuída no filme. As camadas de polietileno são depositadas na forma A/B/C (30/40/30). Todas as camadas possuem 20% de LDPE convencional para garantir uma boa estabilidade do filme durante sua formação por extrusão tubular. A principal resina da camada externa é o LLDPE A, que por sua vez confere características de brilho e resistência mecânica ao filme. Já na composição da camada central, além do LLDPE A, há também 40% de MDPE para garantir rigidez à estrutura e manter a embalagem em pé depois de formatada. Por fim, na camada interna (selante), é adicionado LLDPE B para garantir uma boa selagem, visto que esta é uma propriedade indispensável para a formatação deste tipo de embalagem que contém dobras relativamente complexas.

Figura 15 – Estrutura de referência para o *Stand-up Pouch*

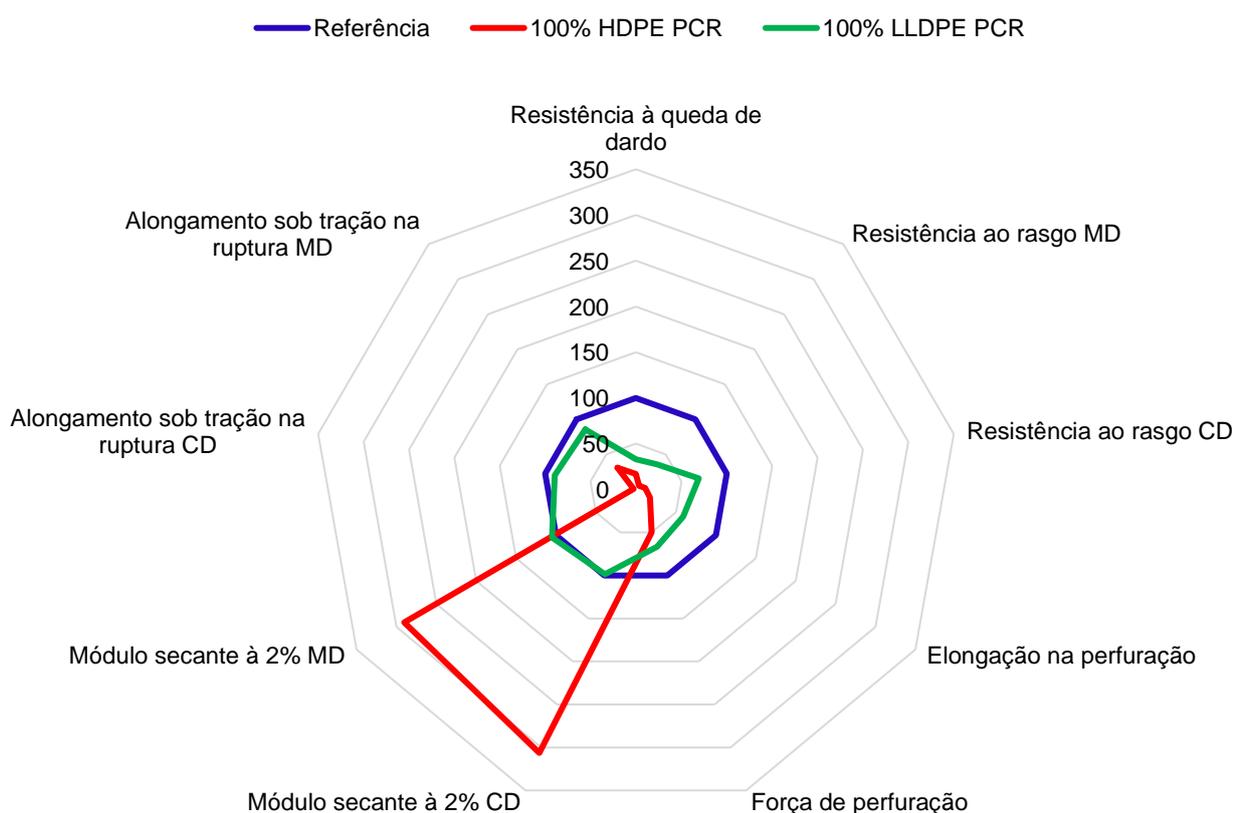


Junto com a definição da estrutura de referência, filmes 100% PCR foram produzidos para avaliar seu desempenho mecânico. Assim, foram produzidos filmes de PCR puro, tanto de HDPE PCR quanto de LLDPE PCR, e o filme de referência, todos com 120 μm de espessura sem aplicar ainda a laminação de PET.

Testes físicos foram realizados comparativamente entre os filmes para verificar quais propriedades poderiam ser mais afetadas pela incorporação do PCR. Os dados dos testes estão disponíveis no Apêndice A.

A Figura 16 mostra um aumento de 192% no módulo secante para o filme 100% HDPE PCR em comparação com a referência, pois sua maior densidade naturalmente resulta em maior rigidez. Esta característica é desejável para aplicações de filmes em que é necessária rigidez, sugerindo um possível uso desse PCR em *Stand-up Pouch* e filmes de encolhimento (muito utilizados, por exemplo, para envolver um conjunto de latas de bebidas, também chamado de “*pack*”). Além disso, também houve reduções significativas nas resistências ao dardo, ao rasgo e à perfuração para filmes de ambos os tipos de PCR. Esses resultados são possivelmente um reflexo dos defeitos observados nos filmes que serão discutidos em seguida de forma mais detalhada.

Figura 16 – Comparação (em porcentagem) de propriedades mecânicas entre filme compostos inteiramente por PCR (HDPE ou LLDPE) e o filme para a estrutura de referência



Na Figura 17 e na Figura 18 são mostradas as aparências dos filmes. Nas estruturas de PCR, uma grande quantidade de géis e pontos pretos pode ser vista, especialmente na estrutura de HDPE PCR, o que provavelmente foi a razão por trás de sua baixa resistência mecânica. Os géis podem se originar principalmente da polimerização, quando são formadas porções de alto peso molecular, ou em processos de extrusão, onde altos níveis de temperatura e oxigênio levam à degradação do material e, portanto, manchas pretas aparecem (FAIRHALL; COWAN, 2015; RAUWENDAAL, 2004, 2014). Eles também podem se originar de contaminantes, que criam pontos fracos nos filmes, facilitando o rasgo e a perfuração e, assim, diminuindo a resistência mecânica (RAUWENDAAL, 2004). Para o PCR, é muito provável que a degradação térmica e os contaminantes sejam as principais fontes de géis, uma vez que resíduos inorgânicos e polímeros contaminantes, como PP e PET, foram identificados nas caracterizações iniciais.

Figura 17 – Aparência do filme de PCR com destaque para os pontos de gel (em vermelho): à esquerda, um filme de HDPE PCR e, à direita, um filme de LLDPE PCR

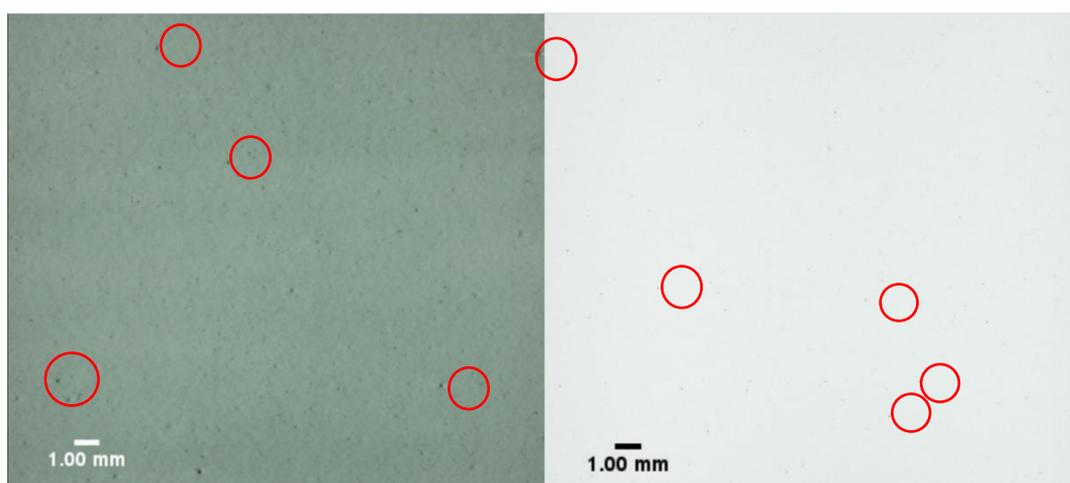
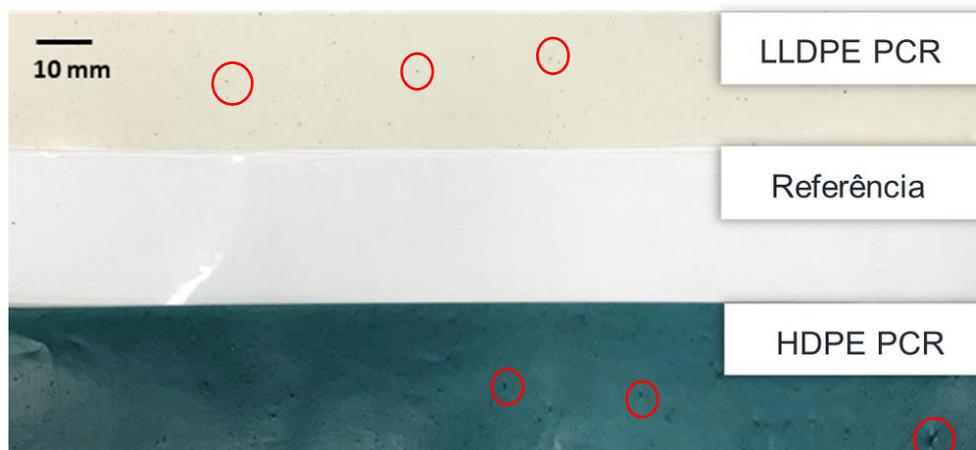


Figura 18 – Contraste entre os filmes de referência, de LLDPE PCR e HDPE PCR com destaque para os pontos de gel (em vermelho)

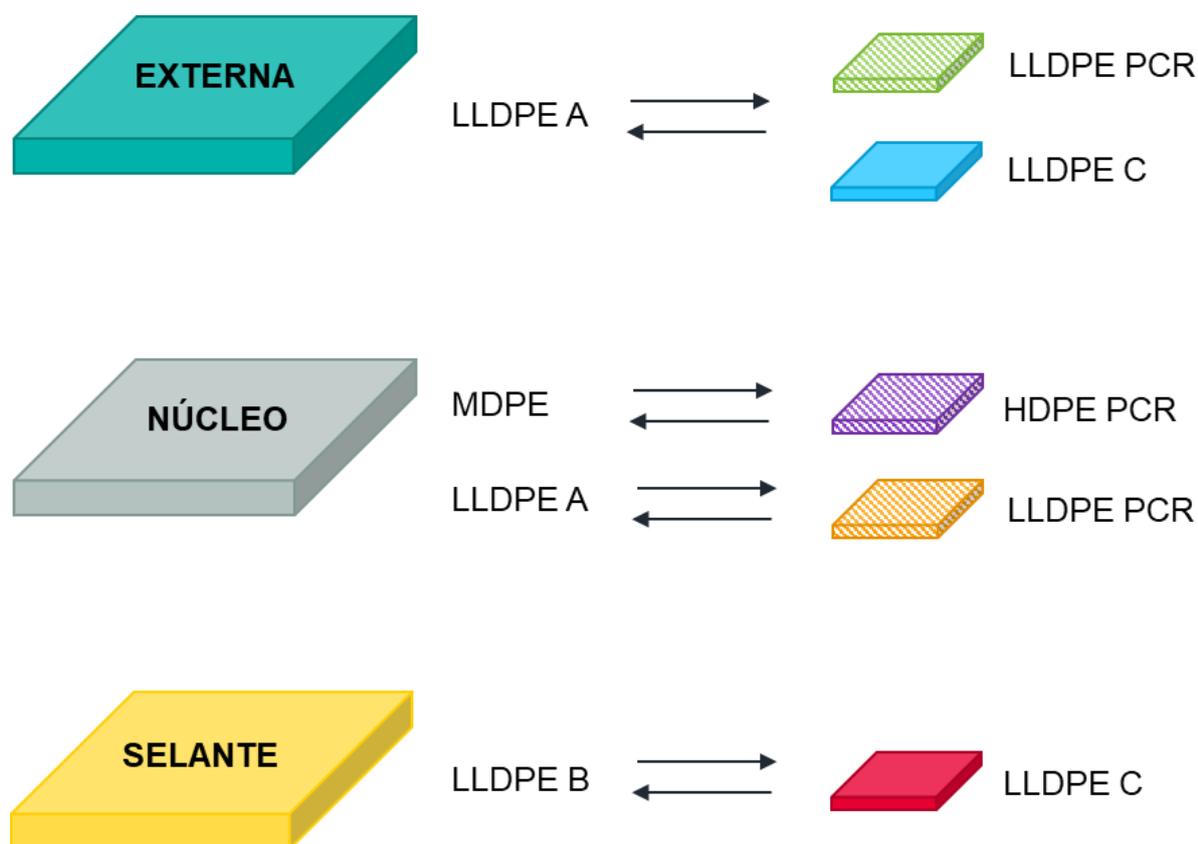


4.3 ESTRUTURAS DE SUP COM INCORPORAÇÃO DE PCR

4.3.1 Estratégias de incorporação

A incorporação do PCR foi realizada de diferentes maneiras, tendo como base a estrutura de referência. A Figura 19 mostra um guia visual no qual as alterações feitas para cada formulação podem ser melhor acompanhadas. As modificações com PCR são indicadas pelas caixas listradas, enquanto as resinas virgens são representadas em cores sólidas. Assim, na camada externa, o LLDPE A pôde ser substituído tanto pelo LLDPE PCR quanto por LLDPE C. Na camada central, o MDPE foi substituído pelo HDPE PCR enquanto o LLDPE A foi trocado por LLDPE PCR, devido à semelhança de cada PCR com a respectiva resina substituída. Por fim, em uma das estruturas, a camada de selagem teve a resina LLDPE B substituída pelo LLDPE C. No entanto, note-se que, em geral, foi evitado remover o LLDPE B para que a selagem não fosse comprometida.

Figura 19 – Possíveis alterações feitas a partir do filme de referência para elaborar as estruturas com PCR



Desta maneira, foram montadas sete formulações contendo PCR, obtendo-se no total 8 filmes com o referencial que são detalhados na Tabela 3. O guia visual foi desenhado com base na representação de cada resina na Figura 19. Em seguida, o impacto do PCR nas propriedades dos filmes foi avaliado de acordo com as seguintes alterações:

- Concentração de PCR - 16% ou 32%;
- Tipo de PCR incorporado - HDPE ou LLDPE;
- Camada em que o PCR é adicionado - núcleo ou ambos o núcleo e a camada externa;
- Presença de LLDPE C como um modificador de impacto.

Tabela 3 – Estruturas incorporadas com PCR com sua respectiva densidade média do filme e representação visual

nº	Estrutura	Densidade (g/cm ³)	Guia Visual
1	Referência	0,921	
2	16% LLDPE PCR - Núcleo	0,923	
3	16% HDPE PCR - Núcleo	0,925	
4	16% HDPE PCR - Núcleo + LLDPE C	0,925	
5	32% HDPE PCR + LLDPE PCR - Núcleo	0,927	
6	32% HDPE PCR + LLDPE PCR – Núcleo + LLDPE C	0,928	
7	32% LLDPE PCR - Externo + Núcleo	0,925	
8	32% LLDPE PCR - Externo + Núcleo + LLDPE C (selagem)	0,925	

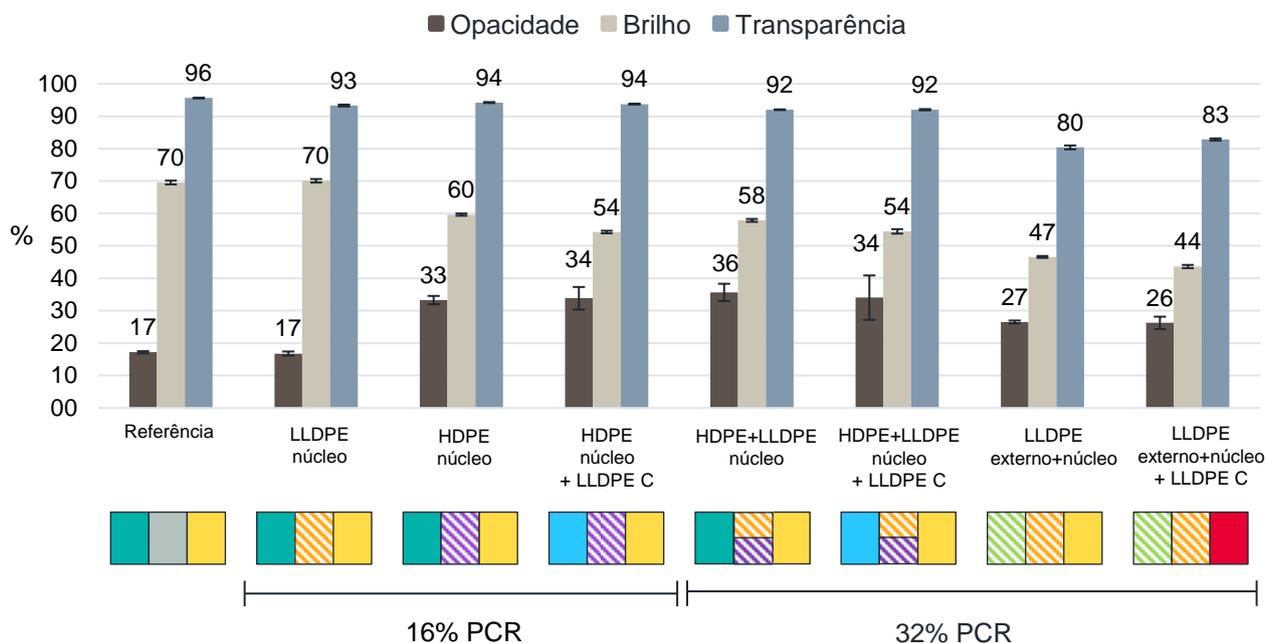
4.3.2 Caracterização das estruturas de Stand-up Pouch

A Figura 20 mostra os resultados dos testes ópticos em estruturas de SUP contendo PCR. Em relação à transparência dos filmes, observa-se uma diminuição significativa de 16% em relação à referência quando o PCR também é adicionado à camada externa. Para essas estruturas, houve uma diminuição adicional de 62% no brilho, o que pode ser uma consequência de um efeito combinado da adição de PCR e da remoção do LLDPE A. Por fim, observou-se um leve aumento na opacidade quando o LLDPE PCR foi colocado na camada externa, propriedade esta que aproximadamente dobrou com a adição da HDPE PCR na fórmula.

Uma possível causa para perdas na transparência do filme é o fato de ambos os tipos de PCR apresentarem uma densidade mais alta do que as resinas LLDPE que estavam respectivamente substituindo. A densidade é um indicativo da cristalinidade do polímero, portanto, quanto maior a cristalinidade, menos luz pode atravessar os filmes (SELKE; CULTER, 2016). Além disso, os tons de azul escuro observados para o HDPE PCR também podem levar ao aumento da opacidade, uma vez que grandes moléculas de

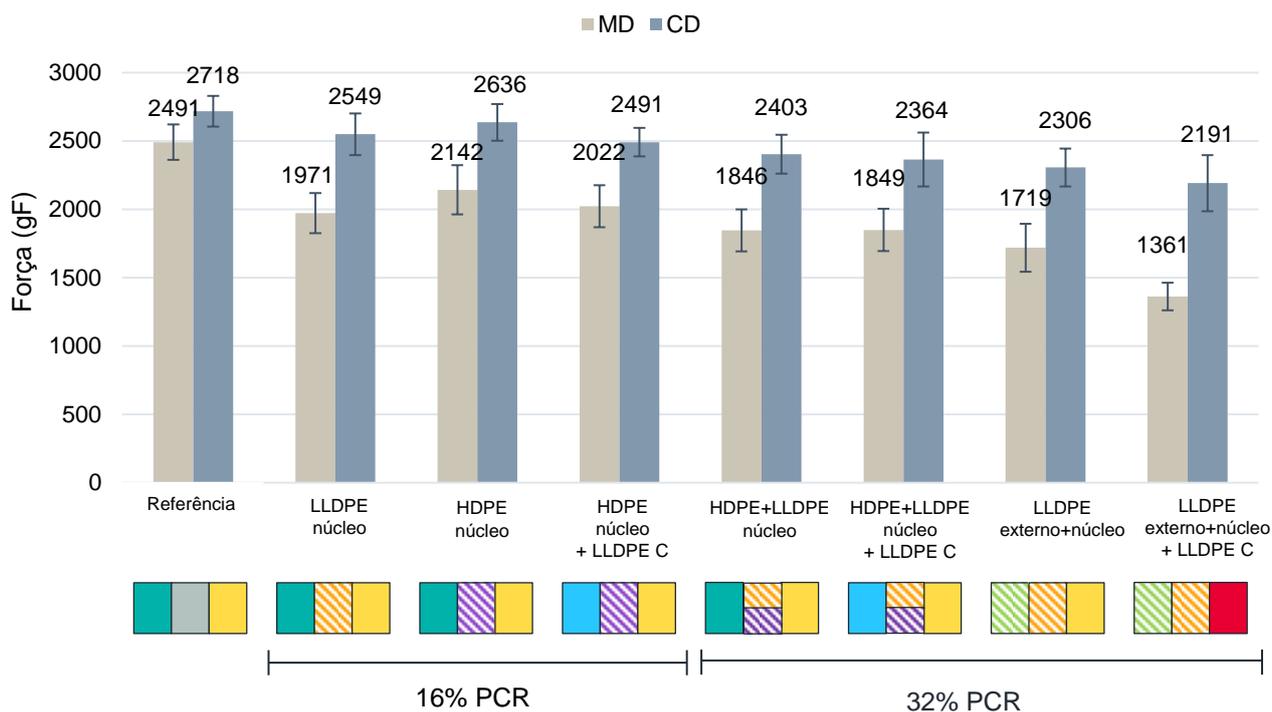
pigmento e aglomerados podem fazer com que a luz incidente se espalhe pela amostra (TOLINSKI, 2015).

Figura 20 – Resultados de testes ópticos para opacidade, brilho e transparência



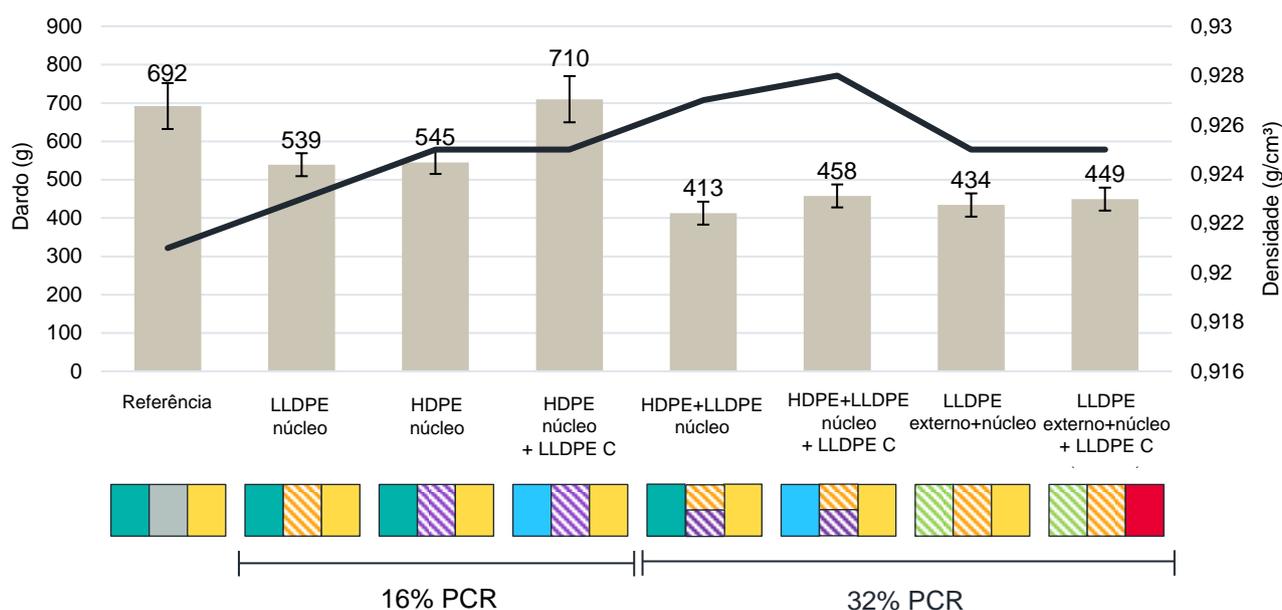
A análise de rasgo, mostrada na Figura 21, revelou que, ao manter o PCR na camada central, grande parte da resistência do filme foi mantida. No entanto, com a adição de PCR à camada externa, bem como com a remoção de LLDPE A e LLDPE B das camadas externas, houve uma diminuição significativa na resistência ao rasgo. Como LLDPE A e LLDPE B são resinas de PELBD, ou seja, ramificadas de baixa densidade, seu grau de cristalinidade é menor que o das outras resinas que compõem as estruturas de SUP estudadas. Portanto, sua capacidade de absorver uma quantidade maior de energia durante a solicitação mecânica é maior e garante maior resistência ao rasgo (SELKE; CULTER, 2016).

Figura 21 – Resultados de resistência ao rasgo para estruturas de SUP



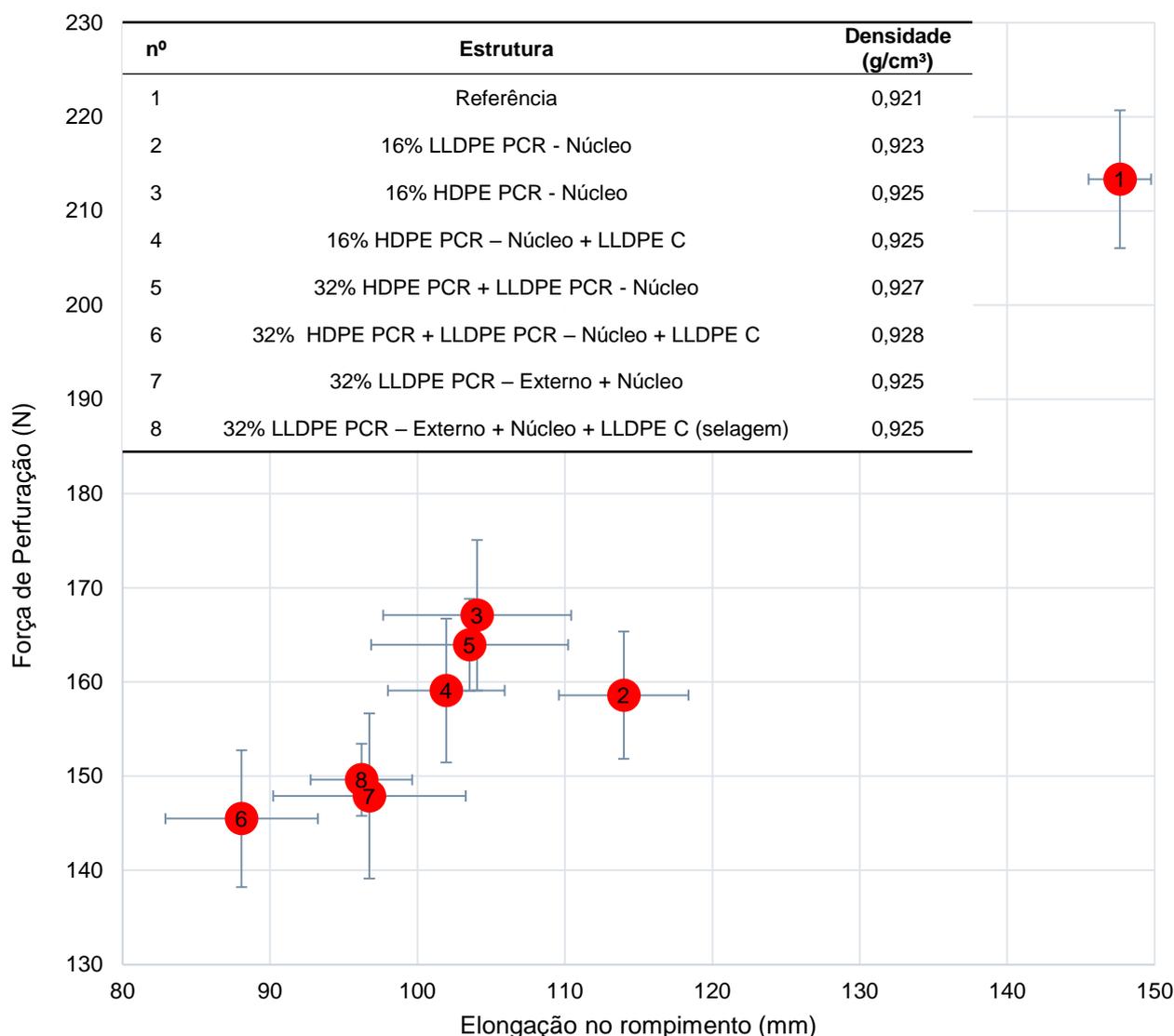
Para os testes de queda de dardo, não houve diferenças significativas em resistência em relação ao tipo de PCR incorporado, como mostrado na Figura 22. Para filmes com concentração de 16% de PCR, observa-se um aumento de 31% na resistência ao impacto com a presença de LLDPE C, que por sua vez tem como principal função conferir tenacidade à estrutura. No entanto, para 32% de PCR no filme, há uma queda de 37% na resistência em relação à referência. Neste ponto, a concentração sustentada de LLDPE C pode não ser mais suficiente para superar as perdas em resistência mecânica, sendo possível aumentar a resistência ao dardo para um máximo de 11% em relação à estrutura não modificada.

Figura 22 – Resultados de impacto de queda de dardo para estruturas de SUP



Para a análise de perfuração (Figura 23), observou-se uma tendência em filmes sem modificação por LLDPE C para um maior alongamento conforme a densidade do filme diminui, o que também pode ser um efeito de regiões menos cristalinas no filme (SELKE; CULTER, 2016). No entanto, quando o LLDPE C foi incorporado, houve uma diminuição de até 12% na força de perfuração. Apesar disso, as maiores quedas foram apontadas para as estruturas 6, 7 e 8, onde a concentração de LLDPE A é a mais baixa, considerando-se que essa resina de alto desempenho foi incorporada anteriormente em estruturas de filme como uma maneira de aumentar sua resistência.

Figura 23 – Resultados de perfuração para estruturas de SUP



A aplicação de filmes plásticos em *Stand-up Pouch* exige rigidez suficiente na estrutura para que o filme não entre em colapso, o que é avaliado pelo teste do módulo secante. De acordo com os resultados da Figura 24, há uma tendência para módulos mais altos em filmes de maior densidade média. Uma maior densidade implica um maior grau de cristalinidade e, portanto, maior rigidez no filme (SELKE; CULTER, 2016).

Com relação ao comportamento plástico dos filmes, foram obtidos resultados de alongamento sob tração no ponto de ruptura, os quais são apresentados na Figura 25. Segundo Demirors (2011), o alongamento está relacionado à densidade, no entanto, como há poucas diferenças entre os filmes em comparação ao referencial, especialmente quando considera-se os intervalos de erro, sugere-se que após o ponto de escoamento as

diferenças entre as densidades do filme se tornam pequenas de forma a não mais modular as propriedades de alongamento.

Chytiri et al. (2006) desenvolveu filmes multicamadas para embalagens de alimentos contendo LDPE PCR. Para filmes não irradiados, também foi observada pouca diferença no alongamento entre filmes contendo 0%, 25% e 50% de material reciclado. Entre as razões apresentadas para isso, está o encapsulamento da PCR na camada interna dos filmes, de modo que as resinas virgens nas camadas externas tiveram maior influência nas propriedades de tração dos filmes.

Outra hipótese levantada neste mesmo estudo foi que a boa qualidade do material permitiu um bom desempenho dos filmes, uma vez que o material reciclado foi proveniente de resíduos industriais e, portanto, existia uma baixa possibilidade de contaminação. No entanto, este não foi o caso para o PCR aqui desenvolvido. Conforme apresentado anteriormente, foram observados géis nos PCRs que poderiam comprometer o desempenho dos filmes, pois são pontos de fragilidade. No entanto, em alguns casos, materiais com maior alongamento em uma camada do filme podem impedir que rachaduras na camada mais quebradiça (neste caso, as camadas com PCR) se espalhem, mantendo assim a ductilidade do filme (SCHRENK; ALFREY, 1978).

Figura 24 – Módulo secante à 2% para estruturas de SUP

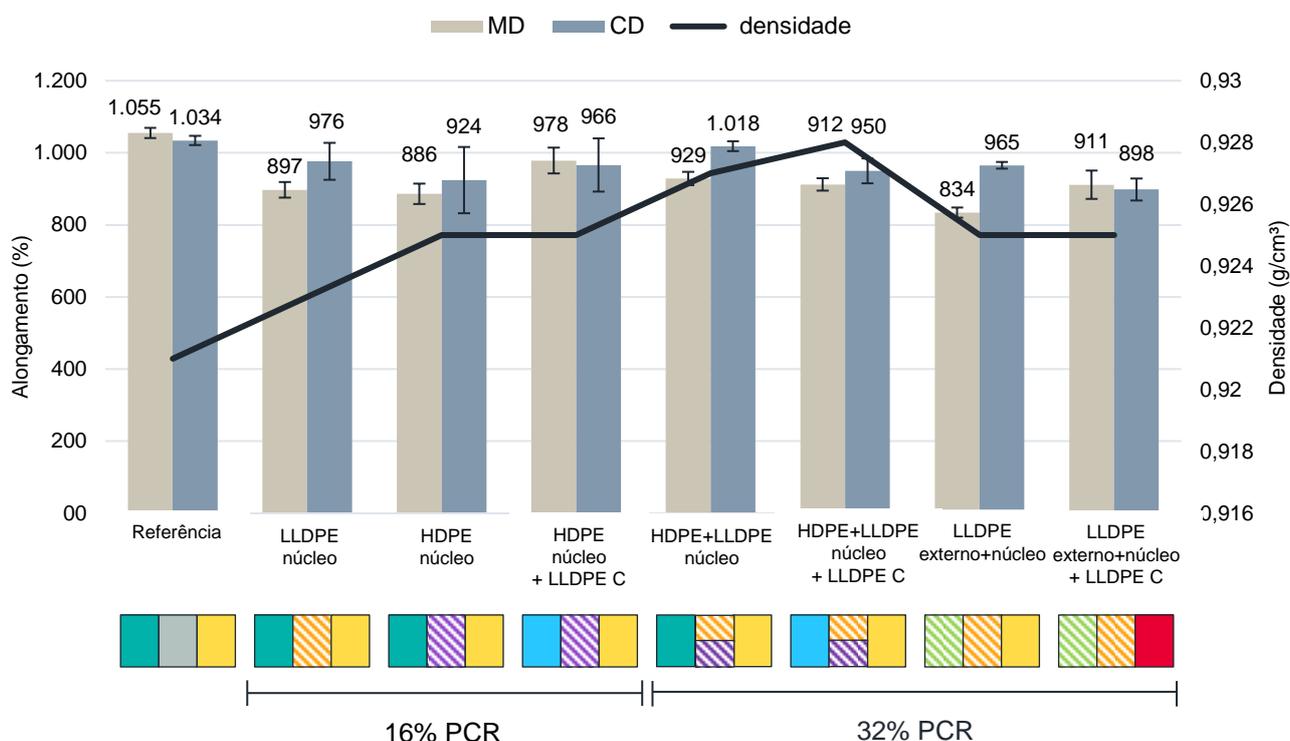
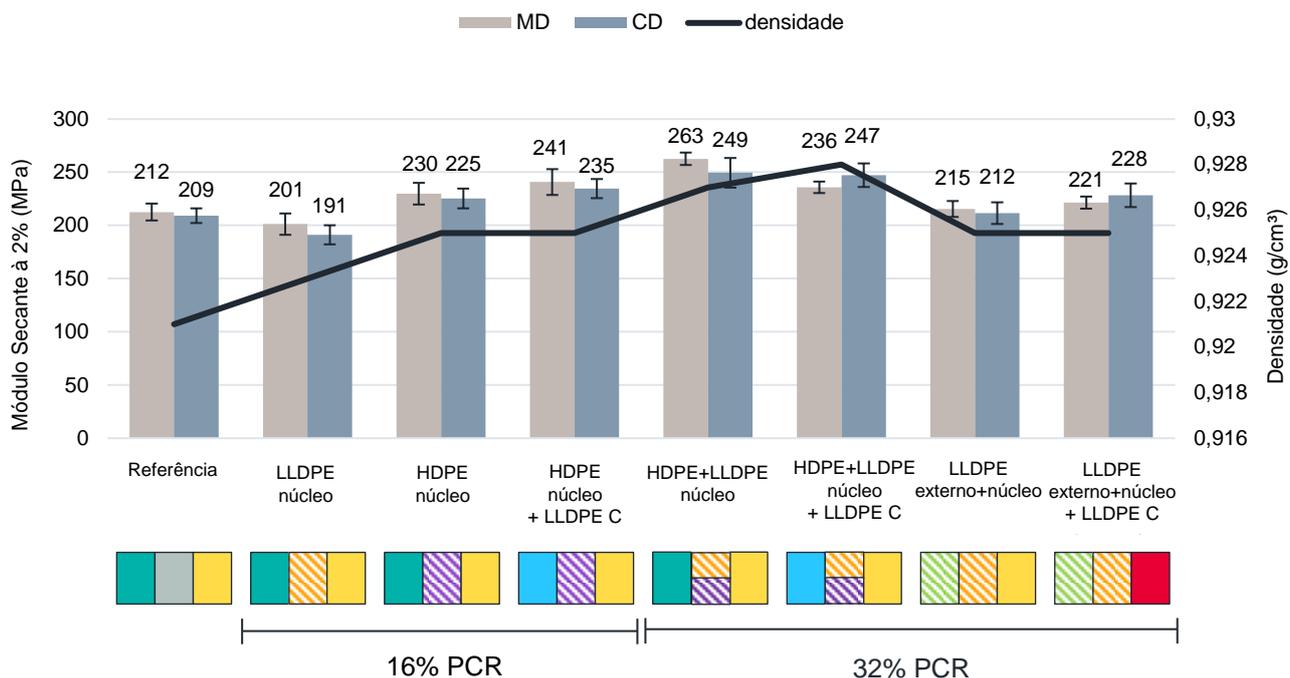
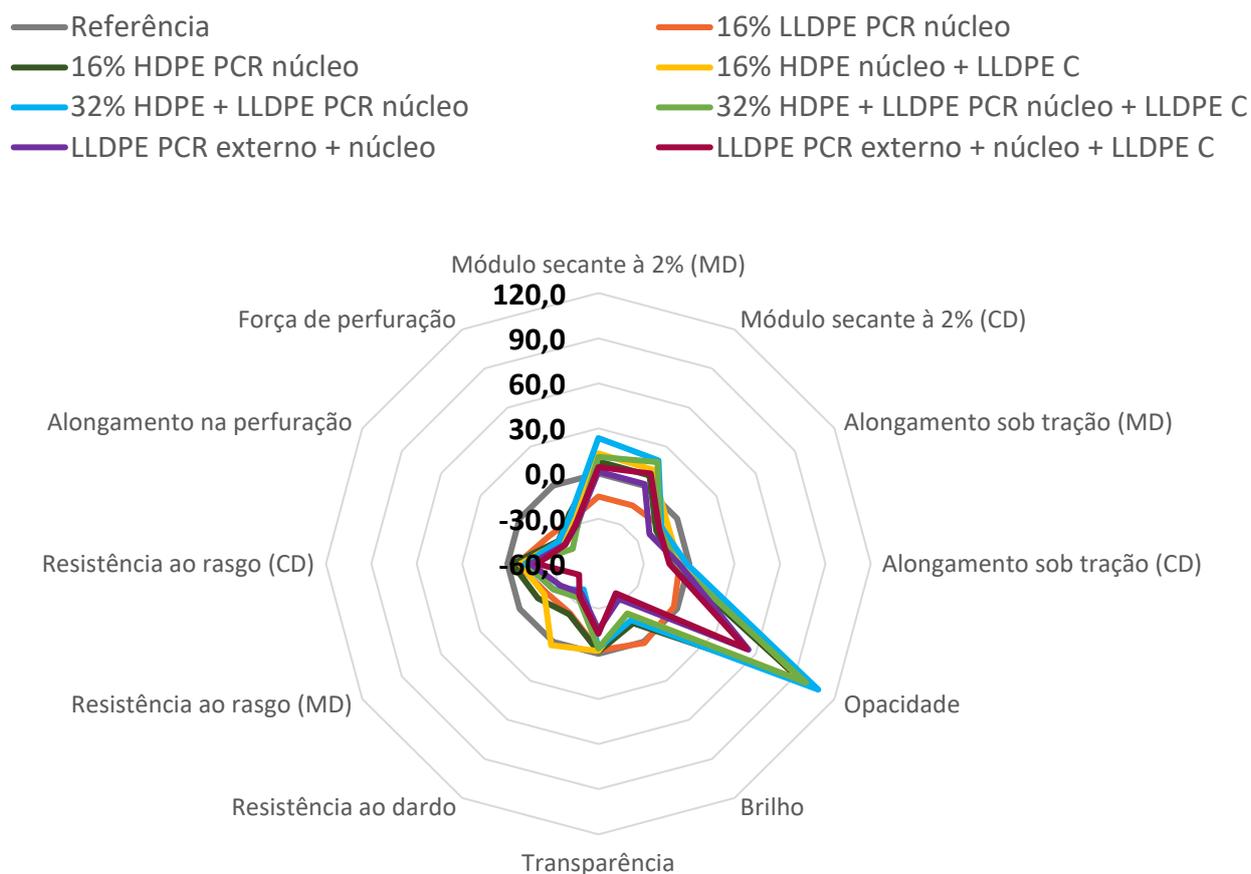


Figura 25 – Resultados de alongamento sob tração no ponto de ruptura para estruturas de SUP



A Figura 26 resume as propriedades das estruturas de SUP contendo PCR em comparação com a estrutura de referência. A partir dos destes dados, é possível observar que as propriedades óticas, em especial o brilho e a opacidade, para os filmes com PCR estão entre as que mais se distanciam das características do filme de referência. Estas propriedades são importantes para garantir o apelo visual da embalagem ao consumidor. No entanto, há recursos que podem contornar este tipo de problema, como por exemplo a aplicação de tintas de impressão na embalagem ou ainda de pigmentos no próprio filme.

Figura 26 – Resumo comparativo (em porcentagem) das propriedades testadas para as estruturas de SUP contendo PCR em relação ao filme de referência



Outra propriedade das estruturas contendo PCR que foi prejudicada de forma mais significativa em relação à referência é a resistência à perfuração. Isso implica que a embalagem não seria adequada a abrigar produtos pontiagudos. Porém, como o foco deste trabalho são aplicações de cuidados pessoais e domésticos, ou seja, produtos líquidos ou em pó, é possível que a resistência dos filmes avaliados seja suficiente para este fim. Sendo assim, para verificar a viabilidade de aplicação dos filmes analisados será necessário ainda realizar testes com a embalagem já formatada contendo os produtos que seriam abrigados nela.

4.3.3 Análises de gel

Como observado anteriormente, havia uma grande presença de géis espalhados pelos filmes compostos apenas por PCR. Nas estruturas de *Stand-up Pouch*, os géis também foram observados em muitos pontos, mesmo que em quantidades menores em comparação aos filmes 100% PCR. Com isso, a caracterização de 3 géis distintos,

identificados por inspeção visual, foi feita para uma amostra da estrutura de SUP contendo 32% de PCR no núcleo, ou seja, contendo ambos HDPE e LLDPE PCR.

Todos os géis caracterizados A, B e C, apresentaram fluorescência sob luz ultravioleta (UV), como visto na Figura 27, o que indica uma alta oxidação da resina. Isso ocorre quando a massa quente de polímero se torna estagnada em alguma região de processo e é exposta ao oxigênio (SPALDING, 2015). Assim, sugere-se que um perfil de temperatura mais adequado para processamento, bem como um tempo de residência menor na extrusora, possam ajudar a contornar esse tipo de formação de gel.

Figura 27 – Fluorescência dos géis A, B e C sob luz UV

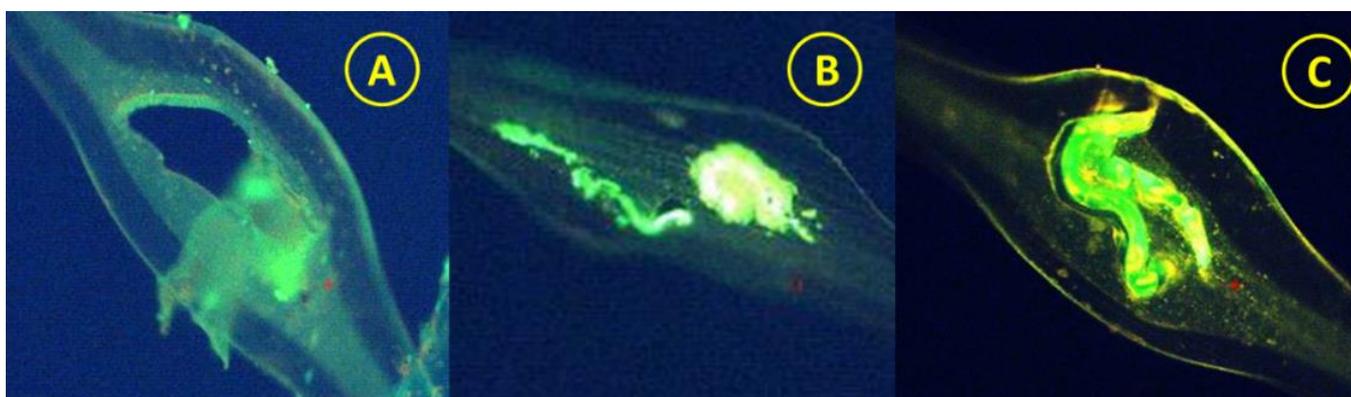
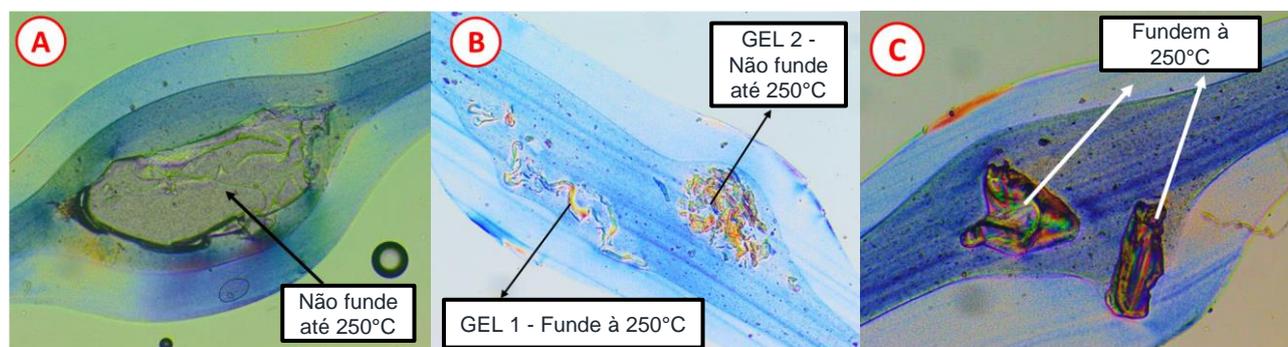


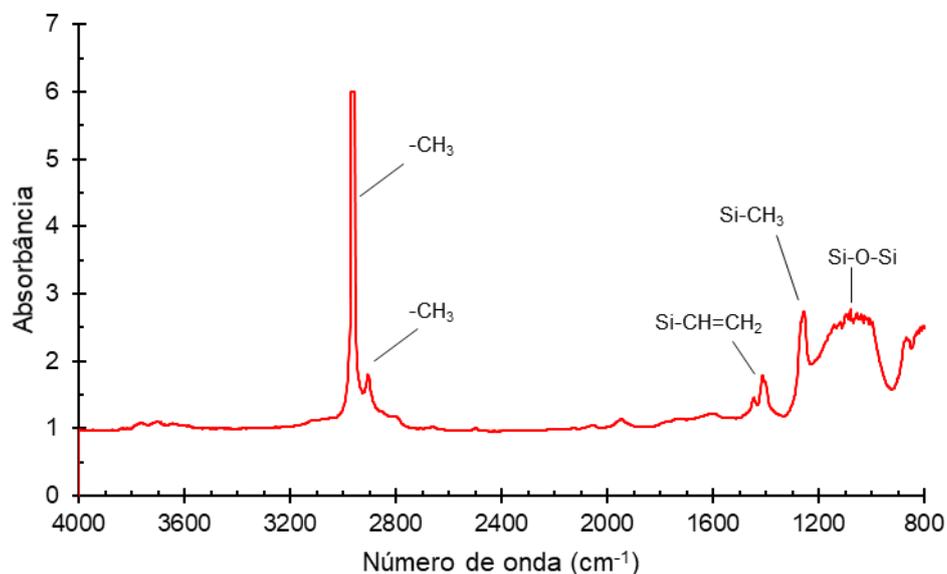
Figura 28 – Análise por microscopia de *Hot Stage* para os géis A, B e C



Os ensaios de microscopia de *Hot Stage* (Figura 28), juntamente com as análises de FT-IR dos géis (Figura 29 - Figura 32), indicaram suas constituições mais prováveis. No gel A foi indicada a presença de óleo de silicone, que é descrito na Figura 29 por estiramentos simétricos e assimétricos de $-CH_3$ em, respectivamente, 2913 e 2962 cm^{-1} ; vibrações características de $Si-CH=CH_2$ em 1410 cm^{-1} ; uma deformação angular de $Si-CH_3$ em 1250 cm^{-1} ; e estiramentos assimétricos de $Si-O-Si$ entre 1000 e 1130 cm^{-1} (HOFMANN, [s.d.]; LAUNER, 2013). A presença de silicone pode ser associada a resíduos de cosméticos e produtos de limpeza na embalagem reciclada, o que pode ser removido por processos de

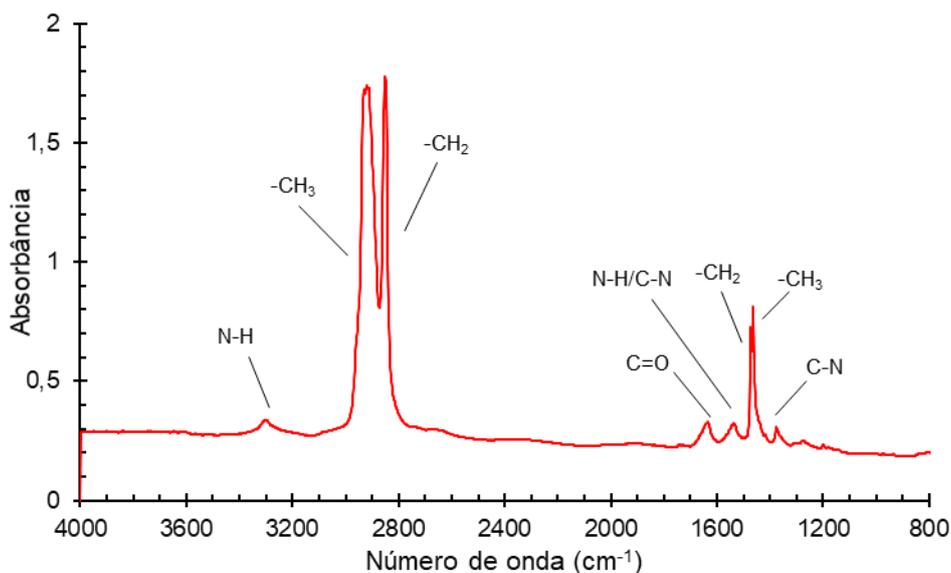
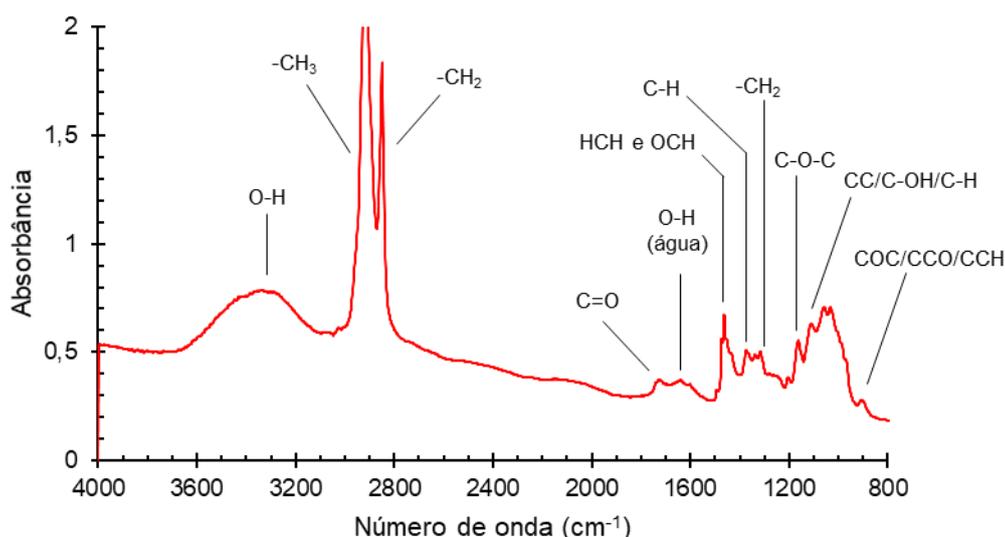
limpeza do PCR mais eficientes, por exemplo, utilizando maiores temperaturas, pH controlado, sistemas de surfactante, entre outros recursos.

Figura 29 – Espectro de FT-IR para o gel A indicando óleo de silicone

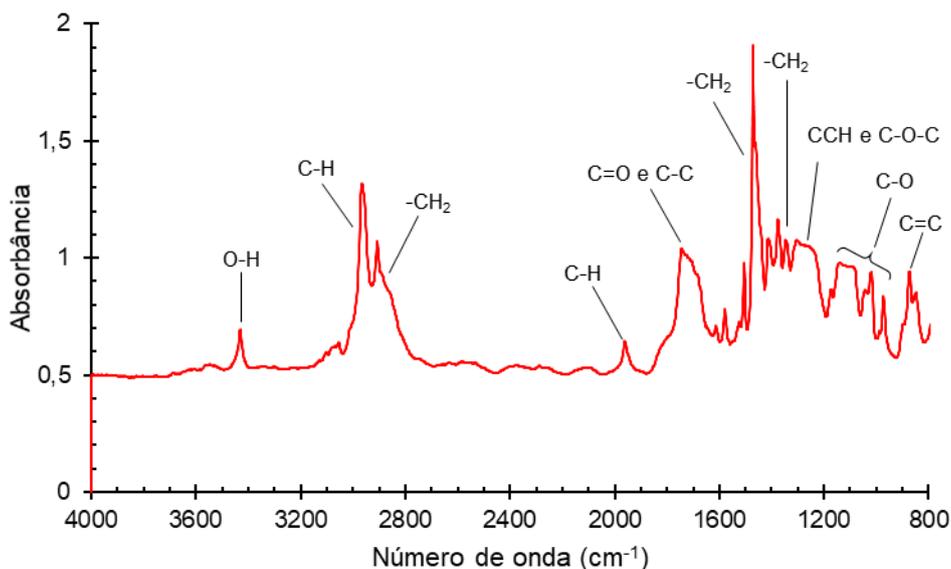


O gel 1B (Figura 30) mostrou ligações características da poliamida, identificada principalmente por um estiramento de N-H em 3300 cm^{-1} , um estiramento de C=O em 1680 cm^{-1} e uma vibração mista em 1580 cm^{-1} composta por uma deformação angular de N-H e um estiramento de C-N (MERCK, 2020; PARKER, 1971). Além disso, a banda em 1350 cm^{-1} pode indicar a presença de aminas aromáticas.

O gel 2B (Figura 31), por sua vez, apontou para a presença de celulose, que pode ter surgido de etiquetas de papel nas embalagens e nos filmes industriais a partir dos quais o LLDPE PCR foi produzido. A celulose é descrita na análise por infravermelho pelas seguintes bandas de vibração: estiramento de O-H em 3420 cm^{-1} ; estiramento simétrico de C-H em torno de 2850 cm^{-1} ; deformação angular de O-H para água absorvida; vibrações mistas no plano para HCH e OCH em 1423 cm^{-1} ; deformação angular no plano de C-H em 1368 cm^{-1} ; estiramento assimétrico de C-O-C em 1150 cm^{-1} ; vibrações de C-C, C-OH e C-H e em anéis e grupos laterais em 1050 cm^{-1} e, finalmente, estiramentos de COC/CCO e CCH em torno de 895 cm^{-1} (FAN; DAI; HUANG, 2012).

Figura 30 – Espectro de FT-IR para o gel 1B indicando poliamida**Figura 31 – Espectro de FT-IR para o gel 2B indicando celulose**

A análise de infravermelho do Gel C (Figura 32) apontou para uma contaminação por PET. As principais bandas para essa identificação são um estiramento de O-H em 3420 cm^{-1} ; uma deformação angular de C-H em compostos aromáticos próximo de 1950 cm^{-1} ; uma vibração mista em 1730 cm^{-1} composta de um estiramento de C=O em ésteres e um estiramento de C-C em anel; outra vibração mista em 1235 cm^{-1} composta por uma deformação angular assimétrica de CCH e um estiramento assimétrico de C-O-C; uma faixa de bandas características de estiramentos de C-O entre 970 e 1120 cm^{-1} e uma deformação angular de C=C em 871 cm^{-1} (MERCK, 2020; MIYAKE, 1959; RAMKUMAAR; CHARLES, 2009).

Figura 32 – Espectro de FT-IR para o gel C indicando PET

Embora a PA e o PET tenham sido indicados em pequenas quantidades pela análise inicial dos pellets de PCR, suas concentrações podem ter sido suficientes para causar deformidades no filme. Como os polímeros contaminantes não se misturam bem na matriz de polietileno, os resultados apontam para a necessidade de adição de compatibilizantes no processo de obtenção do PCR, a fim de aumentar a dispersão de fase desses compostos. De acordo com Fink (2005), possíveis compostos para compatibilização incluem polietileno enxertado com anidrido maleico para PEBD/PA e polietileno-co-glicidil metacrilato para PEAD/PET.

5 CONCLUSÃO

A partir deste estudo, foi possível compreender as características de resinas pós-consumo oriundas de resíduos plásticos rígidos (HDPE PCR) e flexíveis (LLDPE PCR) à base de polietileno. Em ambos os casos, as propriedades de densidade e índice de fluidez apresentaram boa reprodutibilidade entre várias amostras, o que aponta para uma possível consistência das propriedades dos filmes onde o PCR será incorporado.

A partir das análises de espectroscopia no infravermelho e DSC, verificou-se a limitação das tecnologias atuais de separação de resíduos, visto que para ambos os tipos de PCR foram identificados traços de outros polímeros, que não polietileno, na composição dos pellets. Estes polímeros residuais podem caracterizar componentes de embalagens multicamadas ou até mesmo tampas e rótulos.

As estruturas de *Stand-up Pouch* formuladas com os PCRs produzidos, permitiram um maior entendimento acerca dos efeitos de concentração de PCR, camada de incorporação, tipo de PCR (HDPE ou LLDPE) e alterações no desempenho dos filmes com a adição de resinas de alta performance como LLDPE C.

Desta forma, verificou-se que a menor concentração de PCR (16%) gerou os melhores resultados em relação às propriedades de resistência mecânica. Quanto ao tipo de PCR, o filme contendo apenas LLDPE PCR teve um menor impacto em propriedades ópticas. No entanto, apesar de impactar nas características visuais dos filmes, a presença de HDPE PCR garante uma boa rigidez à estrutura, o que é bastante relevante para esta aplicação. Já em relação à camada de incorporação, foi identificada como melhor estratégia a manutenção do PCR na camada central (núcleo) das estruturas, de forma que as resinas das camadas internas possam garantir a manutenção das propriedades mecânicas. Por fim, a modificação das estruturas com a resina de alta performance LLDPE C resultou em melhorias significativas apenas para a resistência ao impacto (ensaio de queda de dardo) em filmes contendo 16% de PCR.

Em geral, as propriedades mais afetadas pela incorporação de resinas pós-consumo foram as ópticas e de resistência à perfuração, o que impactaria no apelo visual da embalagem e no tipo de produto que pode ser armazenado (neste caso, não seria recomendado um conteúdo de sólidos pontiagudos). No entanto, as propriedades visuais não são críticas para o bom funcionamento da embalagem e ainda assim podem ser mascaradas por pigmentação dos filmes, por exemplo. Já para as propriedades mecânicas, será necessária ainda uma avaliação da performance da embalagem já formatada contendo os produtos de interesse.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A obtenção e a aplicação do PCR ainda têm muitos desafios a serem explorados. Para a continuidade do projeto, sugere-se o estudo do uso de compatibilizantes e antioxidantes na fabricação de resinas pós-consumo, a fim de contornar a presença de géis e, desta forma, permitir a incorporação de maiores concentrações de PCR nos filmes com menor impacto em resistência mecânica. Além disso, para concluir o estudo da aplicação da PCR em embalagens do tipo *Stand-up Pouch*, deve-se avaliar o desempenho das estruturas com laminação de PET, conforme previsto pela estrutura original de referência. Assim, espera-se uma grande melhoria nas propriedades mecânicas e ópticas. Outra possibilidade é também experimentar com estruturas de 5 ou mais camadas onde o PCR é

incorporado apenas na camada central, de forma que as resinas das camadas externas possam ter uma maior influência nas propriedades mecânicas sem a necessidade de laminar posteriormente a estrutura com PET, o que dificultaria futuras reciclagens.

No entanto, alguns outros aspectos da produção de PCR ainda não foram abordados. Uma delas é a definição de um perfil de processamento apropriado de forma a diminuir a degradação dos polímeros constituintes, especialmente no caso do PCR proveniente de filmes flexíveis. Além disso, soluções para limpeza de resíduos plásticos devem ser analisadas para reduzir a quantidade de contaminantes presentes e mitigar a forte característica de odor das resinas, o que pode comprometer o uso do PCR. Nesse sentido, também é recomendável implementar um sistema de ímãs na fase de moagem do plástico, a fim de remover o máximo de impurezas metálicas antes de alimentar os flocos à extrusora, reduzindo assim o desgaste do sistema e garantindo uma maior produtividade.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. ASTM D1238-13: Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer. *In: Annual Book of ASTM Standards*. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2013a.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. ASTM D2457-13: Standard Test Method for Specular Gloss of Plastic Films and Solid Plastics. *In: Annual Book of ASTM Standards*. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2013b.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. ASTM D1003-13: Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics. *In: Annual Book of ASTM Standards*. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2013c.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. ASTM D1746-15: Standard Test Method for Transparency of Plastic Sheeting. *In: Annual Book of ASTM Standards*. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. ASTM D1709-16ae1: Standard Test Methods for Impact Resistance of Plastic Film by the Free-Falling Dart Method. *In: Annual Book of ASTM Standards*. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. ASTM D882-18: Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. *In: Annual Book of ASTM Standards*. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. ASTM D6370 - 99 (2019): Standard Test Method for Rubber—Compositional Analysis by Thermogravimetry (TGA). *In: Annual Book of ASTM Standards*. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2019a.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. ASTM D5748 - 95(2019): Standard Test Method for Protrusion Puncture Resistance of Stretch Wrap Film. *In: Annual Book of ASTM Standards*. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2019b.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. ASTM E1131-20: Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry. *In: Annual Book of ASTM Standards*. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2020a.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. ASTM D792-20: Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement. *In: Annual Book of ASTM Standards*. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2020b.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. ASTM D1922 - 15(2020): Standard Test Method for Propagation Tear Resistance of Plastic Film and Thin Sheeting by Pendulum Method. *In: Annual Book of ASTM Standards*. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2020c.

BERRY GLOBAL. **Environment**, c2020. Disponível em: <https://sustainability.berryglobal.com/products/>. Acesso em: 3 fev. 2020.

BRASIL, Amcham. Em 2050 haverá mais plástico nos oceanos do que peixe. **O Estado de São Paulo**, São Paulo, 8 jun. 2017. Disponível em: <https://economia.estadao.com.br/blogs/ecoando/em-2050-havera-mais-plasticos-do-que-peixe-nos-oceanos/>. Acesso em: 11 set. 2019.

BRASIL, Amcham. Plástico é o maior desafio ambiental do século XXI segundo ONU Meio Ambiente. **O Estado de São Paulo**, São Paulo, 20 jan. 2018. Disponível em: <https://economia.estadao.com.br/blogs/ecoando/plastico-e-o-maior-desafio-ambiental-do-seculo-xxi-segundo-onu-meio-ambiente/>. Acesso em: 11 set. 2019.

BRASKEM. **Braskem America Launches I'm green Recycled Polypropylene**, 2019. Disponível em: <https://www.braskem.com.br/usa/news-detail/braskem-america-launches-im-green-recycled-polypropylene>. Acesso em: 28 maio. 2020.

BRITISH PLASTICS FEDERATION. **Benefits of plastics**, c2020. Disponível em: https://www.bpf.co.uk/industry/benefits_of_plastics. Acesso em: 30 jan. 2020.

CHATAIN, Baptiste. **European Parliament**, 27 mar. 2019. Press Room. Disponível em: <https://www.europarl.europa.eu/news/en/press-room/20190321IPR32111/parliament-seals-ban-on-throwaway-plastics-by-2021>. Acesso em: 30 jan. 2020.

CHYTIRI, Stavroula; GOULAS, Antonios E.; KONTOMINAS, Michael G.; A. RIGANAKOS, Kyriakos. Thermal, mechanical and permeation properties of gamma-irradiated multilayer food packaging films containing a buried layer of recycled low-density polyethylene. **Radiation Physics and Chemistry**, [S. l.], v. 75, n. 3, p. 416–423, 2006.

CONSÓRCIO INTERMUNICIPAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS DA REGIÃO SUL. **Coleta seletiva**, c2020. Disponível em: <http://www.cirsures.sc.gov.br/coleta-seletiva/perguntas-frequentes>. Acesso em: 11 set. 2019.

DEMIRORS, Mehmet. **The History of Polyethylene**. Freeport: The Dow Chemical Company, 2011.

DEMIRORS, Mehmet; EFFLER, Lawrence J.; DOELDER, Conrelis F. J. DEN; WANG, Jian. **Fractional melt index polyethylene composition and films made therefrom**. Dow Global Technologies LLC. EP2582750B1. Depósito: 08 jun. 2012. Concessão: 14 mai. 2014.

DOW. **Blow Molding Solutions Selection Guide**. USA: The Dow Chemical Company, 2016. Disponível em: <https://www.dow.com/en-us/document-viewer.html?randomVar=1756855525467921354&docPath=/content/dam/dcc/documents/en-us/catalog-selguide/305/305-03023-01-blow-molding-solutions-selection-guide.pdf>. Acesso em: 28 maio. 2020.

DOW. Dow - PORJDI-CAR-05. *In*: DOW. **Procedimentos do Laboratório de Caracterização de Plásticos**. Jundiaí, SP: Dow Brasil Industria e Comercio de Produtos Quimicos Ltda., 2019. a.

DOW. **Dow Method 102408**. Midland, MA: The Dow Chemical Company, 2019. b.

ELLEN MACARTHUR FOUNDATION. **New Plastics Economy: Global Commitment**. [s.l.] : Ellen MacArthur Foundation, 2019.

FAIRHALL, Kim; COWAN, John. **Avoiding gels and black specks in polyethylene extrusion**. Altona: Qenos, 2015.

FAN, Mizi; DAI, Dasong; HUANG, Biao. Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Natural Fibres. *In*: SALIH, Salih Mohammed (org.). **Fourier Transform – Materials Analysis**. Rijeka: InTech, 2012. p. 46–68. Disponível em: <https://www.intechopen.com/books/fourier-transform-materials-analysis/fourier-transform-infrared-spectroscopy-for-natural-fibres>. Acesso em: 30 jun. 2020.

FINK, Johannes Karl. **Reactive Polymers Fundamentals and Applications**. 2nd. ed. Oxford: Elsevier, 2005.

GASTON, Fanny; DUPUY, Nathalie; MARQUE, Sylvain R. A.; BARBAROUX, Magali; DOREY, Samuel. FTIR study of ageing of γ -irradiated biopharmaceutical EVA based film. **Polymer Degradation and Stability**, [S. l.], v. 129, p. 19–25, 2016.

GRAND VIEW SEARCH. **Plastics Market Size, Share and Trends Analysis Report By Product (PE, PP, PU, PVC, PET, Polystyrene, ABS, PBT, PPO, Epoxy Polymers, LCP, PC, Polyamide), By Application, And Segment Forecasts, 2019 - 2025**. San Francisco: Grand View Search, 2019.

GREENNI. **Vector Stock**. 2020. Disponível em: <https://www.vectorstock.com/royalty-free-vector/set-of-blank-plastic-doypack-stand-up-pouch-with-vector-18246777>. Acesso em: 7 ago. 2020.

GRUPO WORTEX. **Catálogo 2019**. Campinas: Grupo Wortex, 2019. Disponível em: https://www.wortex.com.br/catalogo/#dfliip-df_3533/1/. Acesso em: 11 jun. 2020.

HOFMANN, Johanna. **IR spectroscopic method for determination os silicone cross-linking**. Forchheim: Infiana,[s.d.].

LAUNER, Philip. Infrared analysis of organosilicon compounds: spectra-structure correlations. *In*: ARKLES, Barry; LARSON, Gerald L. (org.). **Silicon Compounds: Silanes and Silicones**. 3rd. ed. Morrisville: Gelest, 2013. p. 175–178.

LYONDELL BASELL. **Products and technologies: extrusion blow molding**, c2020. Disponível em: <https://www.lyondellbasell.com/en/products-technology/polymers/process-type/extrusion-blow-molding/>. Acesso em: 30 jun. 2020.

MARKETS AND MARKETS. **Stand-up Pouches Market**, 2019. Disponível em: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/stand-up-pouches-market-197698472.html>. Acesso em: 3 fev. 2020.

MCKEEN, Laurence W. Polyolefins, Polyvinyls, and Acrylics. *In*: MCKEEN, Laurence W. **Permeability Properties of Plastics and Elastomers**. 3rd. ed. Oxford: Elsevier, 2017. p. 157–207.

MERCK. **IR Spectrum Table and Chart**, c2020. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biology/ir-spectrum-table.html>. Acesso em: 12 set. 2019.

MIYAKE, Akihisa. The infrared spectrum of polyethylene terephthalate. I The effect of crystallization. **Journal of Polymer Science**, [S. l.], v. 38, n. 134, p. 479–495, 1959.

MUELLER, Walter B.; SCHIRMER, Henry G.; SCHOENBERG, Julian H.; WEINBERG, Alan S. **Multi-layer polyester/polyolefin shrink film**. WR Grace and Co Conn. US4188443A. Depósito:30 ago. 1978. Concessão: 12 fev. 1980.

PARKER, Frank S. Amides and Amines. *In*: PARKER, Frank S. **Applications of Infrared Spectroscopy in Biochemistry, Biology, and Medicine**. 1st. ed. Boston: Springer, 1971. p. 165–172.

PARKER, Laura. Plástico – Nós o criamos. Dependemos dele. Mas ele nos ameaça. **National Geographic**, Washington, D.C., 2018. a. Disponível em: <https://www.nationalgeographicbrasil.com/2018/05/lixo-plastico-planeta-poluicao-lixao-consumo#:~:text=National Geographic-,Plástico – Nós o criamos.,Mas ele nos ameaça.> Acesso em: 11 set. 2020.

PARKER, LAURA. A whopping 91% of plastic isn't recycled. **National Geographic**, Washington, D.C., 2018. b. Disponível em: <https://www.nationalgeographic.com/news/2017/07/plastic-produced-recycling-waste-ocean-trash-debris-environment/>. Acesso em: 11 set. 2019.

PARKINSON, Shaun; PATEL, Rajen M.; NIETO, Jesús. **MULTILAYER STRETCH HOOD COMPOSITIONS AND STRUCTURES**. Dow Global Technologies LLC. EP3312007A1. Depósito: 18 out. 2016. Concessão: 25 abr. 2018.

PROAMPAC. **ProActive PCR**. 2020. Disponível em: <http://proampac.com/en-us/proactive-pcr/>. Acesso em: 3 fev. 2020.

RAMKUMAAR, G. R.; CHARLES, Julie. FTIR and Thermal Studies on Polyethylene. **Asian Journal of Chemistry**, Ghaziabad, v. 21, n. 6, p. 4389–4398, 2009. Disponível em: http://www.asianjournalofchemistry.co.in/User/ViewFreeArticle.aspx?ArticleID=21_6_39. Acesso em: 30 jun. 2020.

RAUWENDAAL, Chris. Solving Gels in Thin Film, Tubing Extrusion. **Plastics Technology**, [S. l.], 2004. Disponível em: <https://www.ptonline.com/articles/what's-causing-your-gels>. Acesso em: 29 jan. 2020.

RAUWENDAAL, Chris. **Polymer Extrusion**. 5th. ed. Munich: Hanser, 2014.

SCHRENK, W. J.; ALFREY, T. Coextruded Multilayer Polymer Films and Sheets. *In*: PAUL, D. R.; NEWMAN, Seymour (org.). **Polymer Blends**. 1st. ed. New York: Academic Press, 1978. v. 2p. 129–165.

SELKE, Susan E. M.; CULTER, John D. **Plastics Packaging - Properties, Processing, Applications and Regulations**. 3rd. ed. Munich: HANSER, 2016.

SPALDING, Mark A. Troubleshooting Gels in Polyolefin Films. **Plastics Engineering**, [S. l.], v. 71, n. 9, p. 32–35, 2015.

THERMO FISHER SCIENTIFIC. **OMNIC Spectra Software Library**. Waltham, MA: Thermo Fisher Scientific, 2019.

THIBEDEAU, Hannah. Government to ban single-use plastics as early as 2021: Source. **CBC News**, Ottawa, 2019. Disponível em: <https://www.cbc.ca/news/politics/government-to-ban-single-use-plastics-as-early-as-2021-source-1.5168386>. Acesso em: 30 jan. 2020.

TOLINSKI, Michael. Colorants. *In*: TOLINSKI, Michael. **Additives for Polyolefins - Getting the Most Out of Polypropylene, Polyethylene and TPO**. 2nd. ed. Oxford: William Andrew, 2015. p. 103–116.

URBANIĄK-DOMAGALA, Wiesława. The Use of the Spectrometric Technique FTIR-ATR to Examine the Polymers Surface. *In*: FARRUKH, Muhammad Akhyar (org.). **Advanced Aspects of Spectroscopy**. Lodz: InTech, 2012. p. 85–104. Disponível em: <https://www.intechopen.com/books/advanced-aspects-of-spectroscopy/the-use-of-the-spectrometric-technique-ftir-atr-to-examine-the-polymers-surface>. Acesso em: 30 jun. 2020.

WESTON, Phoebe. MPs call for tax on all single-use plastic packaging. **Independent**, London, 2019. Disponível em: <https://www.independent.co.uk/environment/single-use-plastic-packaging-tax-mps-pollution-a9101466.html>. Acesso em: 30 jan. 2020.

APÊNDICE - RESULTADOS DOS TESTES FÍSICOS PARA COMPARAÇÃO ENTRE O FILME DE REFERÊNCIA E OS DE 100% PCR

	Referência	100% HDPE PCR	100%LLDPE PCR
Resistência ao dardo (g)	608,0	102,5	201,4
Resistência ao rasgo MD (gF)	2309,0	120,0	826,0
Resistência ao rasgo (gF)	2679,0	272,0	1854,0
Elongação na perfuração (mm)	121,3	21,1	71,8
Força de perfuração (N)	92,6	46,1	61,6
Módulo secante à 2% CD (MPa)	103,1	315,8	101,6
Módulo secante à 2% MD (MPa)	101,8	295,4	107,0
Elongação sob tração na ruptura CD (%)	1011,2	26,2	904,5
Elongação sob tração na ruptura MD (%)	979,2	303,8	839,2

ANEXO A – CARTA DE ANUÊNCIA PARA A REALIZAÇÃO DO TRABALHO**CARTA DE CIÊNCIA**

Declara-se por meio desta carta que a empresa Dow Brasil Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda. está ciente da utilização parcial de dados obtidos durante o programa de estágio da aluna de graduação Giulia Grassa Lima, do curso de engenharia química na IES Universidade Estadual de Campinas, para a elaboração do Trabalho de Conclusão de Curso desenvolvido ao longo das disciplinas EQ950 e EQ050. O trabalho tem por objetivo a caracterização de resinas comerciais de reciclados pós-consumo (PCR) e sua incorporação em estruturas padrões de filmes multicamadas. Serão avaliados os efeitos de concentração de PCR nas estruturas, da posição da camada com PCR, do tipo de PCR incorporado segundo sua fonte de resíduos e combinação com diferentes resinas comerciais. Os dados, públicos, utilizados compreendem:

1. Análises de caracterização de resinas pós-consumo (PCR), a saber, densidade, índice de fluidez, TGA, DSC e Infravermelho;
2. Caracterização de filmes constituídos puramente de PCR através da medição de propriedades óticas e mecânicas;
3. Características estruturais e propriedades mecânicas e óticas das seguintes resinas comerciais da Dow TM: PEBD, PEBDL, EPE, etc;
4. Caracterização das estruturas de Multicamadas com incorporação de PCR através de medição de propriedades óticas e mecânicas

Ficará sob responsabilidade da aluna a participação nos processos de produção das resinas pós-consumo e a realização dos testes físicos (ensaios de ótica, dardo, perfuração, tensão e alongação, módulo e rasgo). As demais informações citadas serão coletadas nos laboratórios de caracterização da empresa e em bancos de dados disponíveis. Esta declaração não caracteriza anuência quanto à utilização de todos os dados pela aluna para a elaboração de seu Trabalho de Conclusão de Curso; fica certo, porém, que tal anuência será declarada quando da avaliação, pela empresa, dos dados utilizados pela aluna na versão final do Trabalho de Conclusão de Curso.

São Paulo, 31 de outubro de 2019.



Davidson Lütkenhaus, PhD
Latin America Senior TS&D Leader



Nicolas Mazzola
LAA TS&D P&SP Principal Scientist

ANEXO B – DECLARAÇÃO DE ANUÊNCIA PARA A PUBLICAÇÃO DO TRABALHO FINAL

Trabalho de Conclusão de Curso - Giulia Grassa Lima

Domenech, Angels (A) <Domenech@dow.com>

7 de agosto de 2020 09:04

Para: "suppino@unicamp.br" <suppino@unicamp.br>, "adpm@unicamp.br" <adpm@unicamp.br>

Cc: "Rabelo, Monica (MR)" <MRRabelo@dow.com>, "giuliagrassalima@gmail.com" <giuliagrassalima@gmail.com>

À Coordenação de Graduação UNICAMP,

Prezados Prof. Dr. Raphael Soeiro e Prof. Dr. Adriano Pinto,

Através deste e-mail, atestamos que o texto de Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) do curso de engenharia química na IES atrelado ao Information Release Request Number 20201050 da aluna Giulia Grassa Lima, está liberada para publicação na universidade UNICAMP, com os devidos créditos.

Atenciosamente,

Angels Domenech

LAA TS&D Director

Packaging & Specialty Plastics

Mobile: 55 11 95045 4921



Seek Together™