

## **AValiação de Blendas Poliméricas Recicladas de PP/PHB para Possível Aplicação em Embalagens**

**OLIVEIRA, Rosimery Rodrigues<sup>1M</sup>; REIS, Dilson Cristino da Costa<sup>2M</sup>; ALVES<sup>3</sup>, Tatianny Soares<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Instituto Federal do Piauí, Teresina 64000-040, Brasil

<sup>2</sup> Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, UFPI.

<sup>3</sup> Curso de Engenharia de Materiais e Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade Federal do Piauí, Teresina 64049-550, Brasil

### **RESUMO**

Neste trabalho foi avaliado os efeitos da reciclagem de blenda de polipropileno (PP) e Poli(3-hidroxitirato), para possível aplicação em embalagens. Para avaliar os efeitos da reciclagem, o material foi submetido a sete ciclos consecutivos de extrusão, sendo coletado material referente aos ciclos 1, 3, 5 e 7. Foram caracterizados por DRX observando um aumento na cristalinidade até o 5º ciclo de reprocessamento e diminuição no 7º ciclo. Foi observado um aumento significativo no módulo de elasticidade da blenda e valores de migração dentro dos limites estabelecidos pela ANVISA para aplicações em embalagens alimentícias. Mostrando-se uma alternativa promissora para as indústrias de transformação.

**PALAVRAS-CHAVE:** Blendas poliméricas, reprocessamento, embalagens.

### **1. INTRODUÇÃO**

A elevada utilização de materiais poliméricos vem causando vários problemas ao meio ambiente, visto que, a maioria desses produtos é descartada inadequadamente e levam mais de cem anos para se degradarem, como é o caso do Polipropileno-PP.<sup>1</sup> Dessa forma, é necessário buscar alternativas mais sustentáveis de produção, utilização e descarte para os polímeros, visando diminuir os impactos causados ao meio ambiente. Na busca de soluções para minimizar tais problemas, destaca-se além da reciclagem (contribuindo para a redução do descarte de resíduos sólidos no meio ambiente), o desenvolvimento de blendas poliméricas, que atribui novas propriedades ao material, distintas ao comparar com os componentes puros da mistura.<sup>2</sup> Nas blendas em que há a substituição de parte de polímeros comumente utilizados por polímeros biodegradáveis, possibilita a mistura de polímeros de naturezas diferentes, conferindo novas propriedades, ampliando sua aplicabilidade bem como, melhorando a biodegradabilidade do material resultante.<sup>3</sup> O Poli (3-hidroxitirato) (PHB) é um polímero biodegradável que pode ser utilizado na confecção de blendas, pois possui características semelhantes a polímeros convencionais, permitindo que ele tenha as mesmas aplicações dos mesmos, podendo ser utilizado em embalagem de produtos agropecuários, filmes para alimentos, etc.<sup>4</sup> Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial de reciclabilidade de blendas de PP/PHB por meio de ciclos de reprocessamento, utilizando extrusão monorosca, bem como caracteriza-los por meio de Difração de raios X (DRX), ensaio mecânico avaliando o módulo de elasticidade e realizar ensaio de migração total visando aplicabilidade destes materiais em embalagens.

### **2. METODOLOGIA**

#### **2.1 Materiais**

Foram utilizados o Polipropileno copolímero RP 347, fornecido pela Braskem S/A com índice de fluidez de 10dg/min, medido a 230°C com um peso de 2,16 Kg de acordo com a Norma ASTM D1238, conforme ficha técnica do fabricante. Como polímero biodegradável foi utilizado o Poli (3-hidroxitirato) fornecido pela PHB Industrial S/A, apresentando índice de fluidez de 40g/10min a 190°C/2,16Kg.

#### **2.3 Formulação e preparação das blendas**

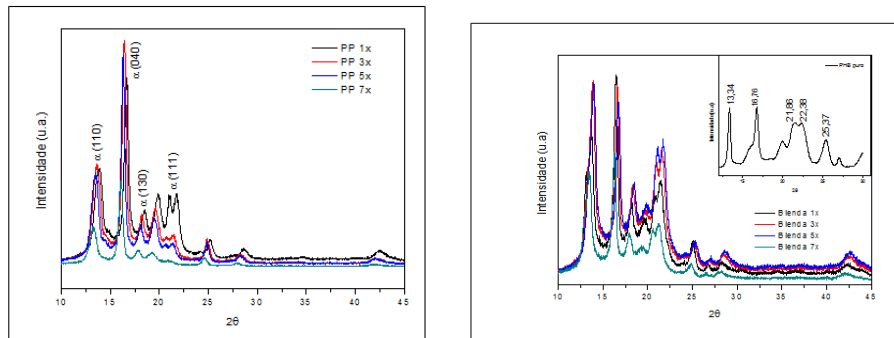
Inicialmente o PP e PHB foram misturados na proporção de 85% de PP e de 15% de PHB e processados em extrusora monorosca Modelo Lab 16 da Ax-Plásticos. Para avaliar os efeitos da reciclagem o material foi submetido a ciclos de reprocessamento em extrusora monorosca, onde foram realizados sete ciclos consecutivos de extrusão, sendo coletado material referente aos ciclos 1, 3, 5 e 7. Depois de processado, o material foi granulado. Em seguida, foram moldados corpos de prova para ensaios de tração segunda a norma ASTM D638. A cristalinidade das amostras foi avaliada por meio da DRX utilizando equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD 6000. As análises foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados, do Centro de Tecnologia/UFPI. Para o calcular o grau de cristalinidade utilizou-se o método estabelecido por Ruland. O teste de migração total foi realizado conforme a Resolução 105/99 da agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. A determinação de migração foi realizada baseando-se nas

condições de utilização das embalagens de plástico, utilizando simulador cujo comportamento é semelhante ao da maioria dos tipos de alimentos: água destilada para produtos aquosos, ácido acético 3% para produtos com  $\text{pH} \leq 5$  e álcool etílico 15% para concentração igual ao teor alcoólico do alimento a simular. O teste de migração foi realizado em triplicata. Para efeito de comparação, os mesmos procedimentos foram feitos para o Polipropileno puro.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 mostra os padrões de difração de raios X do PP puro e da blenda depois de cada condição de reprocessamento, bem como do PHB puro.

Figura 1 DRX do PP puro e da blenda de PP/PHB reprocessados e do PHB puro

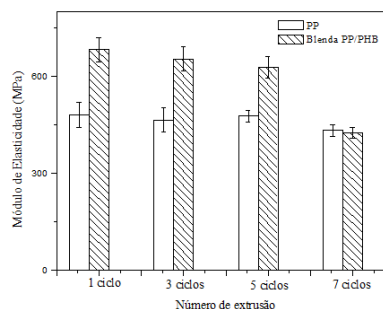


Fonte: Acervo pessoal (2016)

Os padrões de DRX do PP puro mostraram a presença de cristais monoclinicos característicos da forma alfa do PP. O reprocessamento causou redução na intensidade dos picos de difração do PP puro, além de um deslocamento para ângulos menores, evidenciando uma degradação termomecânica provocada na morfologia dos cristais.<sup>5</sup> Para o PHB são observados 5 picos em  $2\theta$  bem definidos, que de acordo com a literatura,<sup>8</sup> correspondem a célula unitária do tipo ortorrômbica do PHB. As porcentagens das cristalinidades do PP puro foram de 52,73; 57,43; 58,64 e 56,69% para os ciclos 1, 3, 5 e 7 respectivamente e para a blenda de PP/PHB valores de 50,79; 54,34; 54,93 e 49,68 para os ciclos 1, 3, 5 e 7 respectivamente. De acordo com os valores observa-se um leve aumento nos valores de cristalinidade dos materiais até o 5º ciclo e uma diminuição da cristalinidade no 7 ciclo. De acordo com a literatura,<sup>6</sup> mostram que o aumento da cristalinidade é causado pela degradação termomecânica que induz a cisão das cadeias na matriz PP, e pela diminuição gradual do peso molecular do polímero, o que aumenta a mobilidade e aumenta a cristalização durante o resfriamento. O valor de cristalinidade encontrado para o PHB puro sem reprocessamento foi de 66,7%.

O módulo de elasticidade do PP e PP/PHB está apresentado na Figura 2.

Figura 2 Módulo de elasticidade do PP puro e da blenda de PP/PHB reprocessados



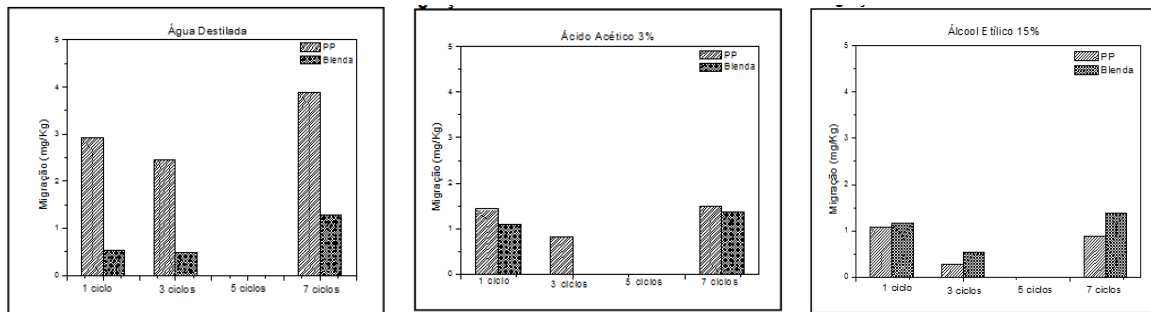
Fonte: Acervo pessoal (2017)

É observado que o PP puro conserva o módulo de elasticidade até o quinto ciclo devido ao aumento da cristalinidade do PP que torna o material mais rígido. A blenda exibe módulo de elasticidade superiores ao do PP puro até o 5 ciclo, podendo ser atribuído a inserção do PHB, pois possui sua temperatura de cristalização próxima da temperatura ambiente, fazendo que seu grau de cristalinidade aumente com o tempo, restringindo a mobilidade da fase amorfa. O módulo de elasticidade está diretamente relacionado com a rigidez do polímero, ou seja, quanto maior for o valor do módulo maior será a rigidez do material. E para ambos os materiais foi

observado uma redução no 7 ciclo para valores aproximados. Através de análises de DRX foi visto que para todas as composições houve aumento de cristalinidade até o 5 ciclo de reprocessamento de todos os materiais, portanto este aumento na rigidez dos materiais corrobora com o aumento da cristalinidade visualizada nos materiais

Os gráficos referente a migração dos materiais em cada simulantes estão expostos das Figuras 3a, 3b e 3c.

Figura 3a, 3b e 3c Migração total de PP e da blenda em água destilada e ácido acético 3% e álcool etílico 15% respectivamente



Fonte: Acervo pessoal (2017)

A tolerância máxima permitida para migração total de embalagens plásticas que entrem em contato com os alimentos, de acordo com a Resolução 105/99 da ANVISA, é de 5,0 mg/kg no Brasil. Desta forma, os materiais apresentaram bons resultados, pois todos obtiveram médias de migração total inferiores a 5,0 mg/kg. Como estes materiais apresentaram valores permitidos, podem ser utilizados como embalagens de águas, sidras, sucos de frutas e sucos de hortaliças, xaropes, bebidas amargas, café, chá, chocolate líquido, entre outros. No 5º ciclo de reprocessamento dos materiais não houve migração dos materiais para o simulante, podendo atribuir ao fato que neste ciclo foi observado a maior porcentagem de cristalinidade dos materiais, e que, esta melhor organização das cadeias, pode ter impedido a migração do material. Observando que os ciclos que tiveram maiores migrações foram os que apresentaram menores cristalinidades, podendo ser um indicio que a cristalinidade influencia na migração de materiais.

#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com os resultados obtidos, através de DRX observou-se aumento de cristalinidade dos materiais até o 5º ciclo e uma diminuição no 7º ciclo. O módulo de elasticidade da blenda mostraram superiores ao do polímero puro. Por ensaio de migração total, obteve-se valores dentro dos limites estabelecidos pela ANVISA podendo utilizá-los como embalagens alimentícias, de acordo com o teste realizado. A reciclagem de polímeros é uma alternativa viável para minimizar o impacto ambiental causado pela disposição destes materiais no meio ambiente. O desenvolvimento de blenda que suportem ciclos de reprocessamento e que apresentem boas propriedades mesmo após reprocessamento torna essa mistura alternativa promissora para as indústrias que trabalham com produção de plásticos e possivelmente na utilização de embalagens alimentícias.

#### Agradecimentos

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do Instituto Federal do Piauí – PPGEM (IFPI), ao Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados – LIMAV (UFPI) e ao Laboratório de Polímeros e Materiais Conjugados – LAPCON (UFPI), pelo espaço e equipamentos necessários para a realização do trabalho. À CAPES, pelo apoio financeiro.

#### 5. REFERÊNCIAS

1. A.C. Albertsson; S.J. Huang, Degradable polymers recycling and plastics waste management. New York: CRC, 1995.
2. D. F. Silva; C. B. B. Luna; E. M. Araújo; A. L. Silva. *Engenharia e Tecnologia*. 2016, 8, 55-77.
3. A. U. Faria; S. M. M. Franchetti. *Polímeros*. 2010, 20, 141-147.
4. A. P. Sotero. Disponível em: <<http://www.jornalplast.com.br>>. Acesso em: 29 ago.2016.
5. T.A. Oliveira; R.R. Oliveira; R. Barbosa; J.B. Azevedo; T.S. Alves *Carbohydrate Polymers*. 2017, 168, 52–60.
6. K.Wang; F. Addiego; N. Bahlouli; S. Ahzi; Y. Rémond; V. Toniazzo; R. Muller. *Polymer Degradation and Stability*. 2012, 97, 1475-1484.