



Os filmes multicamadas coextrudados em PE/PA são recicláveis!

Dr. Rolf-Egbert Grützner*, Dr. Roland Bothor**

* BASF SE, D-67056 Ludwigshafen/Rhein; ** Institut cyclos-HTP GmbH, D-52076 Aachen

Índice

1. Introdução.....	2
2. Investigações básicas do Projeto comum da BASF com a Dow, RW Plast e W&H.....	4
3. Projeto de pesquisa no Institut cyclos-HTP.....	15
4. Conclusões e perspectiva.....	26
5. Literatura/Referências	30



1. Introdução

Ao longo de décadas, as poliamidas alifáticas, como, por ex., poliamida 6 (PA6) e também a copoliamida composta por monômeros PA6 e PA6.6 (PA6/6.6), evoluíram, transformando-se em um elemento das soluções de embalagens flexíveis para, por ex., alimentos ricos em matéria gorda e sensíveis ao oxigênio ou diferentes artigos médicos.

Em comparação com polímeros de embalagem convencionais, como polietileno (PE), polipropileno (PP) ou politereftalato de etileno (PET), o uso de poliamidas (PA) nessa área é muito menor em quantidade e mais considerado como uma especialidade^(#1); no entanto, através da integração de PA, é possível conceber estruturas de embalagens à base de poliolefinas, vantajosas do ponto de vista ecológico, graças às suas propriedades ao nível da resistência mecânica e efeito de barreira. Elas são mais finas (palavra-chave: “downgauging”) e, por isso, usam uma menor quantidade de polímeros, promovendo a eficiência de recursos. Isso resulta em uma menor pegada de CO₂ para estas estruturas e menos resíduos de embalagens, sem ser necessário concessões em termos de proteção eficaz a longo prazo dos alimentos embalados.

Apesar desses efeitos benéficos das poliamidas (PA) em relação à sustentabilidade de filmes compostos multicamadas, elas ainda são consideradas um elemento que perturba a reciclagem mecânica das frações de filmes de PE provenientes da coleta de lixos plásticos domésticos. Ainda se considera que as poliamidas são incompatíveis com o fluxo de resíduos de PE e, portanto, representam uma contaminação, devendo ser separadas. Na verdade, a médio e longo prazo, as poliamidas deverão desaparecer das estruturas das embalagens, visto serem inaceitáveis no atual processo mecânico de reciclagem^(#2-4).

A classificação dos materiais de embalagens em relação à sua reciclabilidade é muito influenciada por interesses políticos e econômicos. Por isso, uma abordagem global das vantagens e desvantagens de polímeros individuais e das respectivas soluções de embalagem, levando em consideração as condições gerais pragmáticas, não só é impossível, mas também indesejável em determinadas situações.

Se, logo desde o início, as associações promoverem as chamadas “soluções de semáforo”, sem apresentar bases técnicas, nas quais a presença de 95% de poliolefinas (Recyclclass (#5)) é critério básico para alcançar a categoria “verde = reciclabilidade total”, é necessário duvidar das condições gerais objetivas no que diz respeito à igualdade de condições.

Essas classificações são questionáveis não só do ponto de vista técnico, visto não serem uma reprodução realista das técnicas mais modernas. Na verdade, elas promovem a substituição de estruturas otimizadas de filmes multicamadas à base de PE/PA por soluções de poliolefinas ou estruturas de papel com revestimento plástico, apesar de, em muitos casos, elas serem menos sustentáveis. Além disso, a classificação da PA como “incompatível” já influencia bastante as recomendações da legislação (por ex., Padrão mínimo para a Lei alemã relativa a embalagens (VerPackG) da Agência central do registro de embalagens (Zentralen Stelle Verpackungsregister – ZSVR)^(#2) e das Design Guidelines de entidades e associações (por ex., RecyClass, CEFLEX, EllenMacArthur Foundation^(#5-7)). Muitas dessas recomendações são também elas usadas como orientação básica para os varejistas (por ex., lojas de desconto, cadeias de distribuição^(#8, 9)), que, por sua vez, exercem uma enorme pressão sobre a cadeia de suprimentos através das suas próprias diretivas de design, no sentido de criar soluções de embalagens que correspondam às suas expectativas.

Na base do cálculo da reciclabilidade, de acordo com o § 21 da VerPackG, está o padrão mínimo da ZSVR^(#2). O anexo 3 do padrão mínimo constitui a base para determinar as incompatibilidades conforme o número 4.3. As “barreiras PA” foram, até agora, listadas como uma “incompatibilidade” nos grupos de embalagens “Filme e LDPE” ou “PP”. Não é feita uma diferenciação, por exemplo, de acordo com os tipos de PA ou os componentes dos agentes aglutinantes.

Essa classificação se baseia em diferentes propriedades das poliamidas no caso de aplicação em embalagens à base de PE. Os pontos de fusão da PA e do PE são particularmente diferentes. Ao contrário do PE, a PA



apresenta uma polaridade acentuada o que, em teoria, provoca efeitos de repulsa entre esses dois materiais, bem como propriedades higroscópicas da PA.

Para uma declaração divergente, como a de que a PA não influencia negativamente a reciclabilidade, atualmente deve ser apresentado um comprovativo individual, de acordo com o número 4.3. do padrão mínimo.

Para fornecer esse comprovativo foram realizadas investigações exaustivas, tanto na BASF como no Institut cyclos-HTP enquanto empresa independente, no sentido de classificar e testar a reciclabilidade das embalagens e dos materiais, relatada a seguir. O conceito das presentes investigações se baseia nos seguintes fundamentos:

- O PE e a PA são termodinamicamente incompatíveis, mas dispersáveis e processáveis de forma homogênea se for usada uma tecnologia de processamento e extrusão adequada em um intervalo de concentração de PA $\ll 10\%$.^(#10)
- É possível dispersar concentrações de PA $\geq 10\%$ em misturas homogêneas usando agentes compatibilizantes, os chamados “Compatibilizer”, através de ligações covalentes ao PE.^(#11–13)
- Para a regranulação foram aplicados métodos de processamento convencionais, disponíveis comercialmente (combinação de moinho/mecanismo de alimentação com extrusora de rosca única e sistema de granulação submersa).
- O teor de PA nos resíduos mistos de embalagens plásticas domésticas situa-se abaixo dos 4%^(#14) na UE e abaixo dos 3%^(#15) na Alemanha, abrangendo tanto PA6 como também a copoliâmida PA6/6.6 com um ponto de fusão mais baixo.
- A par da avaliação de estruturas típicas de filmes multicamadas de PE/PA com um teor de PA de 20–30%, essas formulações originais foram adaptadas para concentrações realistas, comparáveis às dos resíduos plásticos mistos, tanto através de séries de diluições sistemáticas, como também da aplicação de padrões de teste independentes que refletem a atual prática de reciclagem^(#13).
- Além da concentração de PA, as investigações se concentraram no(s) perfil(s) de temperatura e na absorção da umidade ou etapas de secagem necessárias durante a regranulação e o processamento final em filmes soprados e/ou artigos moldados por injeção.

2. Investigações básicas do Projeto comum da BASF com a Dow, RW Plast e W&H

Os trabalhos, que originalmente se destinavam apenas a apoiar os nossos clientes no encerramento do ciclo dos materiais, rapidamente evoluíram, transformando-se na base para uma posterior investigação independente. As afirmações básicas desta fase 1 são, portanto, resumidas antecipadamente.

A figura 1 ilustra o método de ensaio desses trabalhos.

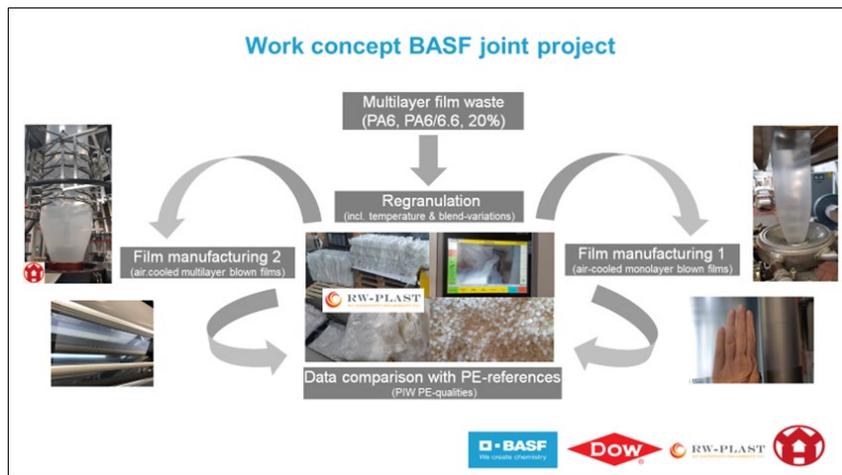


Fig. 1: Visão geral do conceito de trabalho das investigações internas da BASF

O material de base foram os filmes multicamadas coextrudados em PE/PA com um teor de 20% de PA, sendo este valor composto por poliamida 6 (PA6, Ultramid B40LN), bem como por copoliamida 6/6.6 (PA6/6.6, Ultramid C40L). O foco das investigações foi a PA6, que, com as suas propriedades, representa o cenário mais pessimista: ponto de fusão = 220 °C, altamente viscosa e cristalina, com uma formulação nucleada (Ultramid B40LN com N = aditivo nucleante). Além da formulação de base coextrudada (estrutura B, Fig. 2), foram integrados dois compatibilizantes diferentes logo na estrutura do filme primário para permitir avaliar sua eficácia em relação a uma morfologia homogênea de concentrações de PA não diluídas > 10%.

A figura 2 mostra essa diversidade de formulações usando o exemplo da estrutura de filme de PE/PA6 usada.

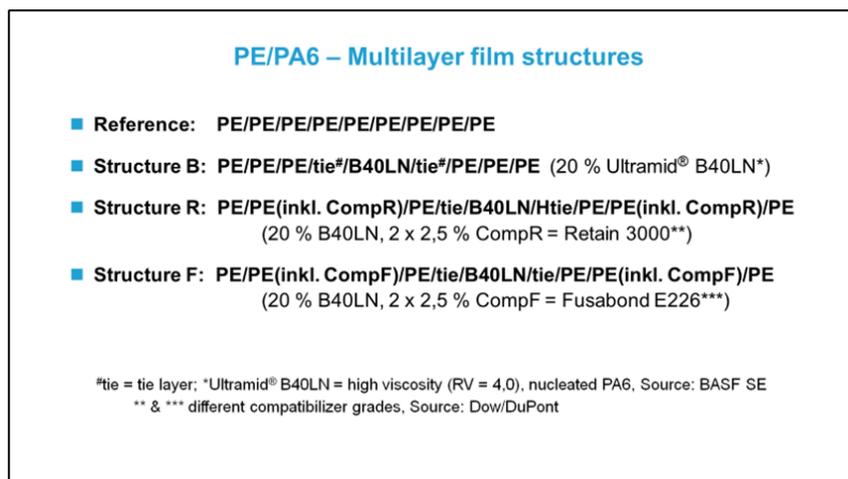


Fig. 2: Exemplos selecionados de estruturas analisadas de filmes multicamadas

Todas as regranulações ocorreram sob condições de processamento orientadas para a prática em uma S Gran 95 (NGR) na RW Plast GmbH & Co. KG. Essa máquina apresenta uma combinação de trituradora-mecanismo de alimentação-rosca única, concebida originalmente para o processamento de resíduos puros de poliolefinas, na qual o material fundido é submetido a um vácuo padrão máx. de -1 bar com uma produtividade de aprox. 350 kg/h. Os regranulados de filme obtidos através de granulação submersa não foram explicitamente secos e também não foram armazenados em embalagens à prova de umidade.

Usando métodos de investigação microscópicos adequados, é possível determinar diferenças significativas na morfologia das respectivas misturas nos regranulados. Para isso, foram coloridas seções de micrótomos dos respectivos regranulados, examinadas ao microscópio com luz polarizada e as diferenças de cor tornadas visíveis usando um método de contraste especial. Todos os componentes poliolefinicos são visualizados em verde, todos os domínios de poliamida surgem como uma área vermelha-alaranjada em todas as figuras seguintes.

As figuras 3a–c ilustram este efeito em comparação direta.

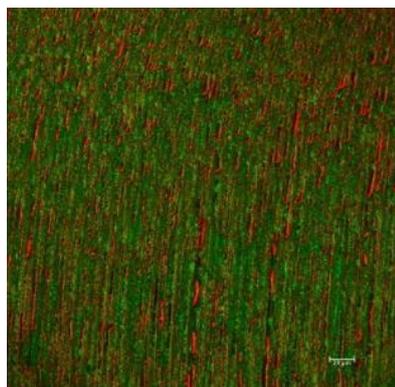


Fig. 3a: Morfologia do regranulado B

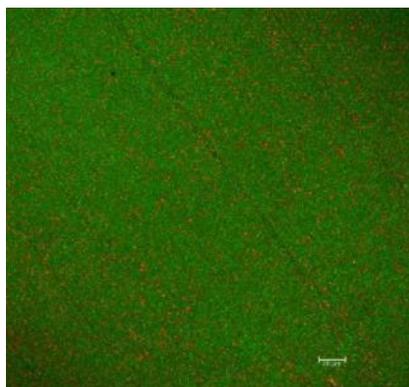


Fig. 3b: Morfologia do regranulado R



Fig. 3c: Morfologia do regranulado F

Enquanto, na figura 3a, é claramente visível a incompatibilidade da mistura de 80% PE/20% PA6 devido à distribuição não homogênea do componente de mistura PA (laranja) na matriz de PE (verde), as figuras 3b e 3c mostram dois exemplos para uma compatibilização muito eficaz. A compatibilização foi alcançada no decurso de uma regranulação padrão, tendo por base a excelente distribuição e ligação de componentes em uma morfologia homogênea das misturas de PE/PA presentes.

As séries de diluições sistemáticas realizadas subsequentemente, com foco nos regranulados da mistura de PE/PA com 20% de PA6 (Ultramid B40LN) ou 20% de PA6/6.6 (Ultramid C40L), basearam-se nessas descobertas iniciais. Para isso, foram processadas misturas físicas simples (“sal e pimenta”) diretamente em monofilmes soprados. A Tabela 1 resume as formulações destes testes.

Enquanto os dados de concentração destacados em preto (por ex., RegrB ou RegrC) quantificam a proporção absoluta, os dados de concentração destacados em vermelho representam a proporção absoluta da respectiva poliamida (PA) em relação à estrutura geral (também em %).

Tabela 1: Resumo dos testes Séries de diluições das misturas de filmes de PE/PA

Nr.	RegrB*(PA6 ^{***}) % (%)	RegrR*(PA6 ^{***}) % (%)	RegrF*(PA6 ^{***}) % (%)	RegrC**(PA6/6.6 ^{***}) % (%)	PE Ref (%)	Comp [#] (%)
1.0	-		-	-	100	-
1.1	100/20		-	-	-	-
1.2	-	100/20	-	-	-	-
1.3	-	-	100/20	-	-	-
2.5	-	-	-	100/20	-	-
3.1	50/10	-	-	-	50	-
3.2	37,5/7,5	-	-	-	62,5	-
3.3	25/5	-	-	-	75	-
1.4	95/19	-	-	-	-	5
4.2	50/10	-	-	-	45	5
4.3	37,5/7,5	-	-	-	57,5	5
4.4	25/5	-	-	-	70	5
3.8	-	-	-	50/10	50	-
3.9	-	-	-	37,5/7,5	62,5	-
3.10	-	-	-	25/5	75	-
4.10	-	-	-	97/19	-	3
4.12	-	-	-	50/10	27	3
4.13	-	-	-	37,5/7,5	59,5	3
4.14	-	-	-	25/5	72	3

* ver Fig. 1; ** 80% PE/20% Ultramid® C40L, *** % PA na estrutura geral, # Compatibilizer Fusabond E226

Todos os monofilmes foram executados em uma máquina do tipo Weber 30 (bico Ø 80 mm, BUR de 1:2,5, produtividade de aprox. 5–7 kg/h). Os perfis de temperatura usados foram modificados e otimizados em combinação com proporções de mistura modificadas. Enquanto, para as formulações originais com 20% de PA, eram necessárias temperaturas de fusão de 240 °C (PA6) ou 220 °C (PA6/6.6), nas misturas com um teor de PA ≤ 10%, são possíveis temperaturas de fusão até 20 °C mais baixas na extrusora.

A análise dos monofilmes soprados resultantes abrangeu, principalmente, características mecânicas, enquanto o desempenho óptico foi avaliado visualmente. Ao nível da reologia (pressão de fusão, etc.) foi possível determinar as diferenças a partir dos registros de viagem. Nessa fase inicial, não foi efetuada uma comparação ou um monitoramento, por exemplo, de dados do índice de fusão de diferentes formulações de misturas de PE/PA.

O ensaio de tração foi realizado de acordo com a ISO 527-3:2017 e, entre outros valores relativos à resistência à tração e alongamento na ruptura, também forneceu dados sobre o módulo de tensão.

A medição da resistência à perfuração (Puncture resistance) foi realizada conforme a DIN EN 14477 e a resistência à propagação do rasgo (teste Elmendorf) em conformidade com a DIN EN ISO 6383-2:2004. As figuras 4 a 6 seguintes – nomeadamente a (sentido da máquina = longitudinal) ou b (sentido transversal = transversal) ilustram os valores característicos mecânicos medidos através de cenários comparativos representativos. Isso ocorre em uma comparação percentual relativa a um valor de referência de 100%, medido na referência de PE livre de poliamida.

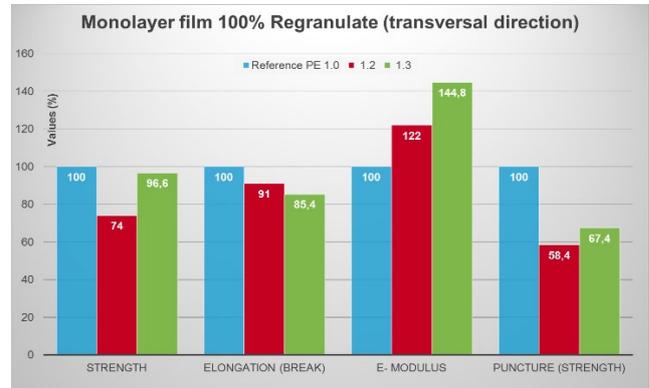
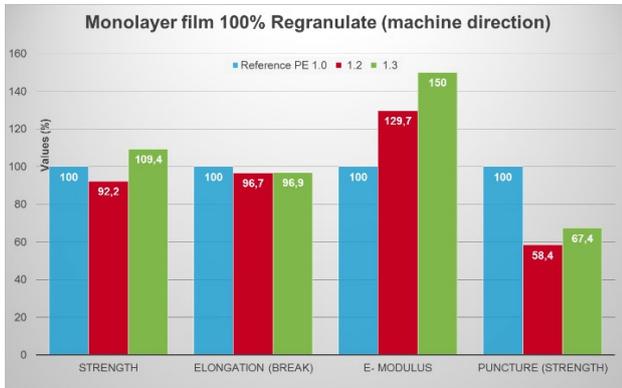


Fig. 4a: Mecânica do filme 3 Formulação básica (longitudinal)

Fig. 4b: Mecânica do filme 3 Formulação básica (transversal)

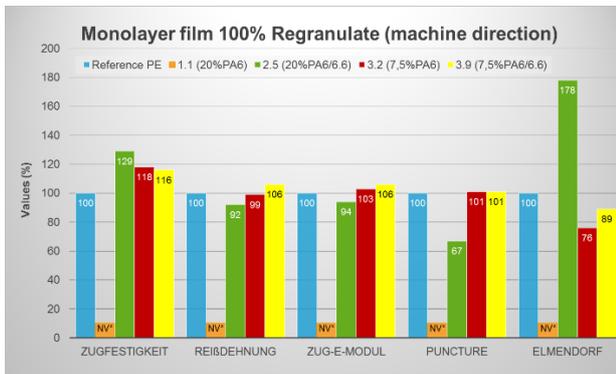


Fig. 5a: Mecânica do filme, diluição sem compatibilizante (longitudinal)

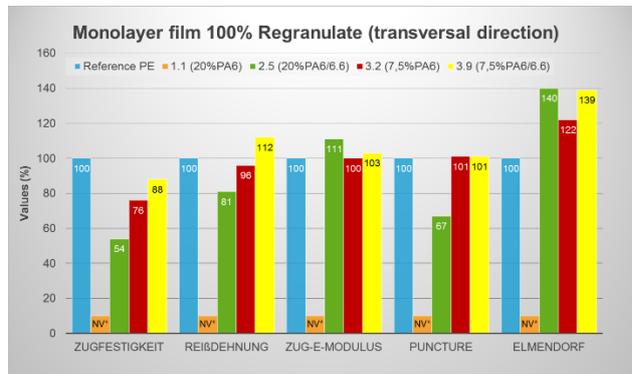


Fig. 5b: Mecânica do filme, diluição sem compatibilizante (transversal)

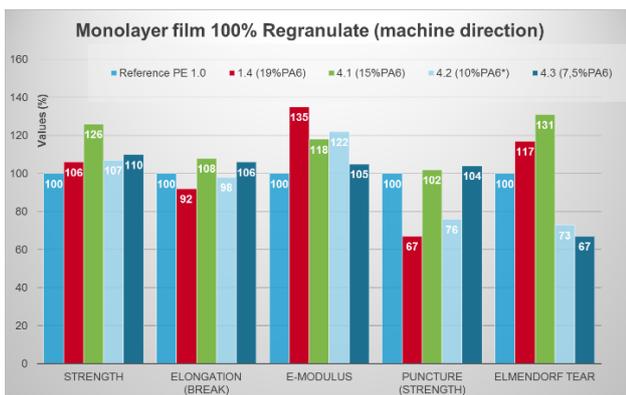


Fig. 6a: Mecânica do filme PE/PA6, diluição com aditivo compatibilizante (longitudinal)

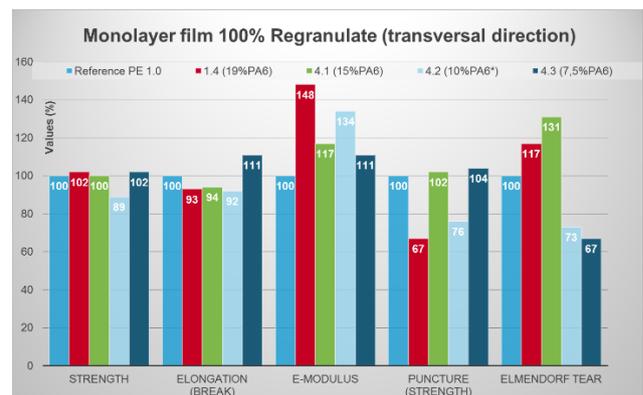


Fig. 6b: Mecânica do filme PE/PA6, diluição com aditivo compatibilizante (transversal)

As figuras 4a/b ilustram o efeito de uma pré-compatibilização no filme primário e confirmam a eficácia. Apesar do alto teor de PA de 20%, são medidos valores de resistência e alongamento quase idênticos nos filmes feitos de 100% regranulado e o próprio módulo de elasticidade apresenta valores significativamente altos. A

resistência à perfuração diminui significativamente, mas representa o cenário mais pessimista sem qualquer otimização ou diluição. Esse resultado está longe da realidade e, por isso, é irrelevante para a prática no caso do processamento dos chamados resíduos plásticos pós-consumo.

As figuras 5a/b representam os principais parâmetros mecânicos de misturas de PE/PA diluídas sem o uso de compatibilizantes. Isso mostra de forma impressionante que, na faixa < 10% PA (aqui: 7,5%) em praticamente todos os parâmetros medidos, incluindo os parâmetros mais sensíveis, resistência à perfuração e resistência à propagação do rasgo de Elmendorf, foi possível gerar dados comparáveis à amostra de referência feita de produtos novos 100% PE. Isso é válido para a PA6, bem como para as copolíamidas PA6/6.6, sendo que a PA6/6.6 é manifestamente mais fácil de homogeneizar porque, ao contrário da mistura de PE/PA6 testada, ela pode ser processada com um teor de PA de 20% sem um compatibilizante adicional. Isso confirma as expectativas com base no ponto de fusão mais baixo e no menor teor de cristalitos das copolíamidas PA6/6.6.

Se for aplicado um compatibilizante mais eficaz, também é possível homogeneizar misturas de PE/PA com concentrações de PA > 10% de uma forma muito eficiente. As figuras 6a/b ilustram essa situação nas misturas de PE/PA6 selecionadas.

Apesar de os parâmetros mecânicos medidos, como já mostrado nas figuras anteriores, permitirem tirar conclusões indiretas sobre a qualidade das morfologias das misturas produzidas, exames microscópicos adicionais foram incluídos no programa de avaliação usando a comprovada tecnologia de coloração/contraste. As figuras 7 a 12 ilustram diferentes estruturas morfológicas com base em amostras representativas de monofilmes soprados.

Ao contrário das morfologias de regranulado já apresentadas, nas ilustrações seguintes, foi escolhida uma representação diferente. Enquanto, na imagem de reflexão, apenas a matriz de PE verde é visualizada no lado esquerdo, o lado direito da imagem de fluorescência separada mostra o teor de poliamida como domínios vermelhos.

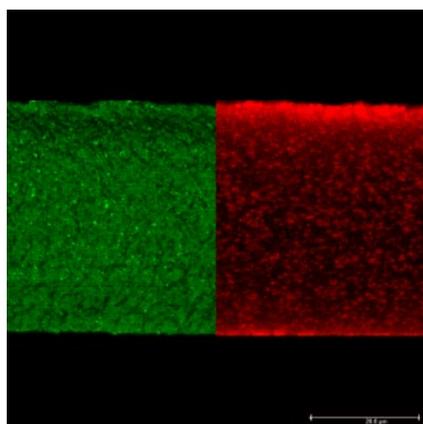


Fig. 7: Morfologia Filme 1.2
(Contém 20% PA6 e 5% E226
pré-compatibilizado)

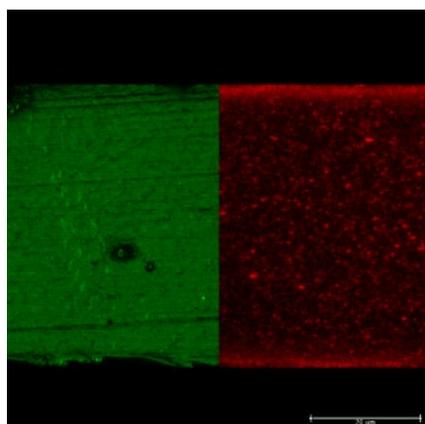


Fig. 8: Morfologia Filme 4.2
(contém 10% PA6 e 5% E226
compatibilizado através de pré-mistura)

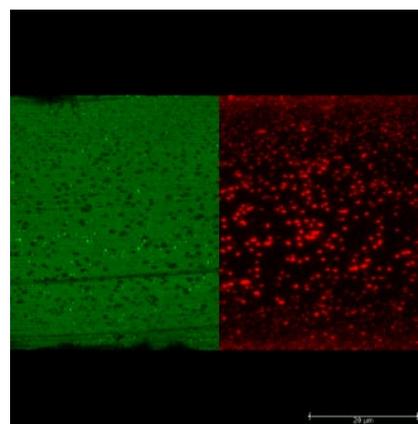


Fig. 9: Morfologia Filme 3.3
(contém 5% PA6/6.6)

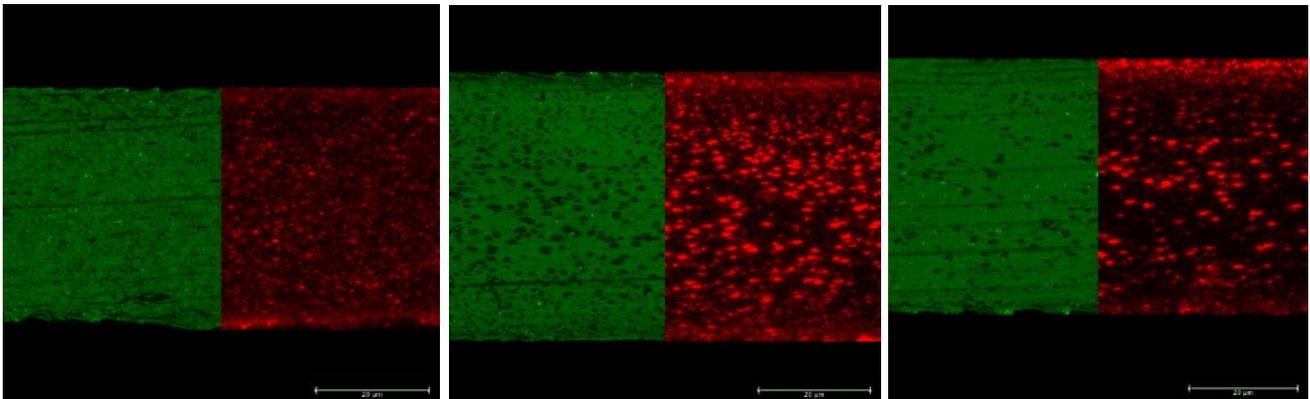


Fig. 10: Morfologia Filme 4.10
(contém 15% PA6/6.6 e 3% E226)

Fig. 11: Morfologia Filme 3.8
(contém 10% PA6/6.6)

Fig. 12: Morfologia Filme 3.10
(contém 5% PA6/6.6)

Embora a excelente homogeneidade do monofilme já pré-compatibilizado no filme primário (ver Fig. 7) não seja surpreendente, diferentes formulações, preparadas diretamente antes da produção do filme soprado através de uma mistura física simples (misturas “sal e pimenta”), também confirmam uma compatibilização muito eficaz de proporções de poliamida $\geq 10\%$ através de Fusabond E226, mesmo nesses casos (ver Fig. 8 e 10).

Apesar da ausência de acoplamento químico da PA ao PE, a diluição para concentrações de PA na faixa de 5 a 10% resulta em uma dispersão e distribuição uniformes do(s) componente(s) menor(es) na matriz (ver Fig. 9 (5% PA6) e as Fig. 11 e 12 (10% ou 5% PA6/6.6)).

Os filmes multicamadas que contêm regranulados foram produzidos como estrutura de 3 camadas, com uma espessura total de 70 μm e a estrutura

$$\text{PE}(12,5 \mu\text{m})/\text{PE}+x \text{ \%regranulado}(45 \mu\text{m})/\text{PE}(12,5 \mu\text{m})$$

bem como em uma linha de filme soprado Varex II da Windmüller & Hölscher (W&H) (bocal \varnothing 400 mm, posicionamento plano 1700 mm dlf, produtividade 400 kg/h, temperatura de fusão aprox. 245 °C, amostras de filme Multi 0–5) e em uma linha de filme soprado multicamadas da Dr. Collin (posicionamento plano 800 mm dlf, produtividade 30 kg/h, temperatura de fusão aprox. 225 °C, Multi 6). A variação do teor de PA, com a ajuda de diferentes tipos e concentrações de regranulados, ocorreu exclusivamente na camada intermediária, sendo que as configurações Multi 4-6 não pré-compatibilizadas também foram realizadas através da mistura prévia dos componentes regranulado e compatibilizante na respectiva proporção de concentração (misturas “sal e pimenta”).

Adicionalmente, nos dois sistemas, foi aplicado um filme de referência 100% PE, usado como base para a avaliação dos parâmetros mecânicos.

A Tabela 2 apresenta um resumo de formulações representativas, usando regranulados de PE/PA. Enquanto os dados de concentração destacados em preto (por ex., RegrB ou RegrC) quantificam a proporção absoluta dos regranulados selecionados na camada intermédia (em %), os dados de concentração destacados em vermelho representam a proporção absoluta da respectiva poliamida (PA) em relação à estrutura geral (também em %).

Tab. 2: Resumo de estruturas selecionadas de filmes multicamadas com regranulados de

PE/PA nacamada intermédia

Nr.	RegrB*(PA6 ^{***}) (%) (%)	RegrR*(PA6 ^{***}) (%) (%)	RegrF*(PA6 ^{***}) (%) (%)	RegrC**(PA6/6.6 ^{***}) (%) (%)	PE Ref (%)	Comp [#] (%)
Multi 0	-	-	-	-	100	-
Multi 1	32/4	-	-	-	68	-
Multi 2	-	32/4	-	-	68	-
Multi 3	-	-	32/4	-	68	-
Multi 4	78/10	-	-	-	20	2
Multi 5	98/12,5	-	-	-	-	2
Multi 6	-	-	-	78/10	20	2

* ver Fig. 2, % apenas na camada intermédia; ** 80%PE/20% C40L; *** % PA na estrutura geral; # Comp Fusabond E226

As figuras 13a/b ilustram parâmetros mecânicos selecionados de filmes multicamadas representativos (no sentido longitudinal e transversal), em cuja camada intermédia estão integradas diferentes concentrações de regranolados.

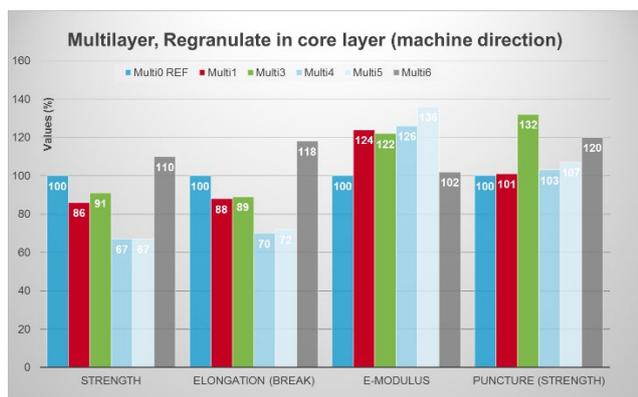


Fig. 13a: Mecânica Filmes multicamadas contendo regranolados (longitudinal)

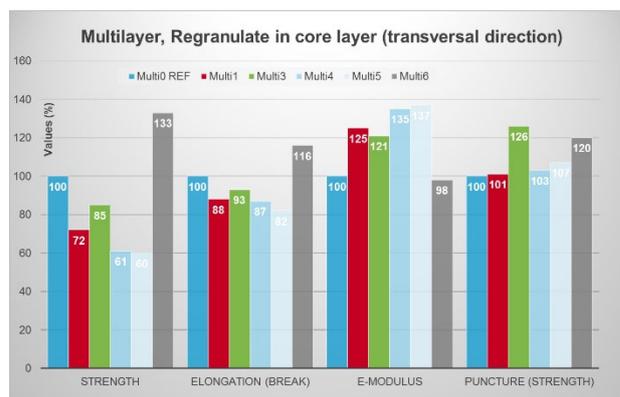


Fig. 13b: Mecânica Filmes multicamadas contendo regranolados (transversal)

Os gráficos comparativos dos parâmetros mecânicos medidos confirmam os resultados que já foram obtidos em monofilmes feitos de 100% regranolado: misturas de PE/PA6 pré-compatibilizadas (Multi 3) podem ser facilmente integradas em um novo filme multicamadas, o que também se aplica a misturas de PE/PA6/6.6 (Multi 6), com o último teste contendo significativamente mais PA6/6.6 e o compatibilizante só foi adicionado durante a fase final de produção do filme. Esta é mais uma confirmação de que homogeneizar as copoliamidas da série PA6/6.6, com ponto de fusão mais baixo e menos cristalinas, é mais fácil ou simples. Se não estiver disponível um compatibilizante, também é suficiente uma diluição simples do teor de PA para <10% (aqui Multi 1 com 4% PA6) para atingir parâmetros mecânicos aceitáveis.

Mesmo no caso de estruturas de filmes multicamadas, com a ajuda da microscopia de contraste em seções de micrótomos coloridas, é possível obter uma impressão visual representativa das morfologias das misturas de PE/PA nas camadas intermédias. As figuras microscópicas 14 a 16 ilustram esta situação a título de exemplo. Em uma comparação direta com a Fig. 14, a Fig. 15 mostra muito claramente a eficácia da pré-compatibilização. Com a mesma concentração de PA6 na camada intermédia, ao usar o compatibilizante, os

domínios quase não são identificáveis (Multi 3, Fig. 15). Se for aplicado um compatibilizante, é fácil alcançar um aumento no teor de PA6 para quase 20% na camada intermédia, apesar de ele ser adicionado “apenas” durante a fase final da produção do filme (Multi 5, Fig. 16)

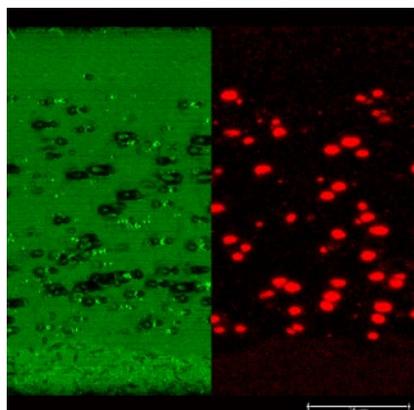


Fig. 14: Morfologia Multi 1
(6,4% PA6 camada intermédia)

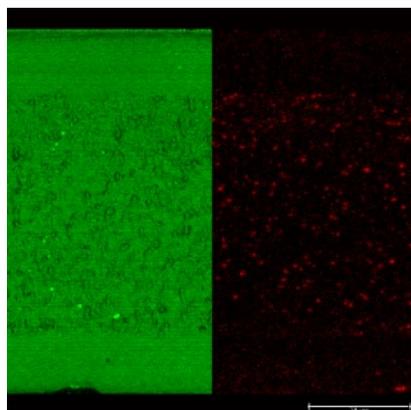


Fig. 15: Morfologia Multi 3
(6,4% PA6 interm., pré-compatibiliz.)

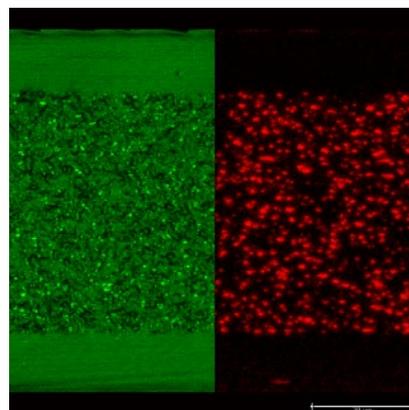


Fig. 16: Morfologia Multi 5
(19,6% PA6 interm., 2% Retain3000)

Uma vez que a qualidade óptica de filmes em geral e de estruturas contendo materiais reciclados ou regranulados em particular é muito importante para as aplicações, no âmbito dos testes na Varex II da W&H, também foi realizada a quantificação do nível de irregularidades e impurezas detectáveis (“black spots”) de vários filmes multicamadas contendo regranulado. Além disso, os níveis de irregularidades foram comparados quando a etapa da compatibilização ocorre em três fases diferentes do processo: pré-compatibilização do filme primário, adição do modificador durante a regranulação, pré-misturas “sal e pimenta” dos componentes individuais imediatamente antes da fase final da produção de filme soprado.

As figuras 17 e 18a/b apresentam a qualidade óptica do filme em foto, a figura 19 representa a comparação do nível de irregularidades medido em correlação com diferentes conceitos de adição do compatibilizante. Enquanto a diluição pura em Multi 1 (Fig. 17) ainda apresenta irregularidades e estrias, o efeito positivo da pré-compatibilização também é evidente na aparência do filme resultante (Multi 2, Fig. 18a/b).



Fig. 17: Multi1 visual



Fig. 18a: Multi 2 visual
(Fonte das figuras 17 & 18: cortesia da Windmüller & Hölscher)



Fig. 18b: Multi 2, Sopro

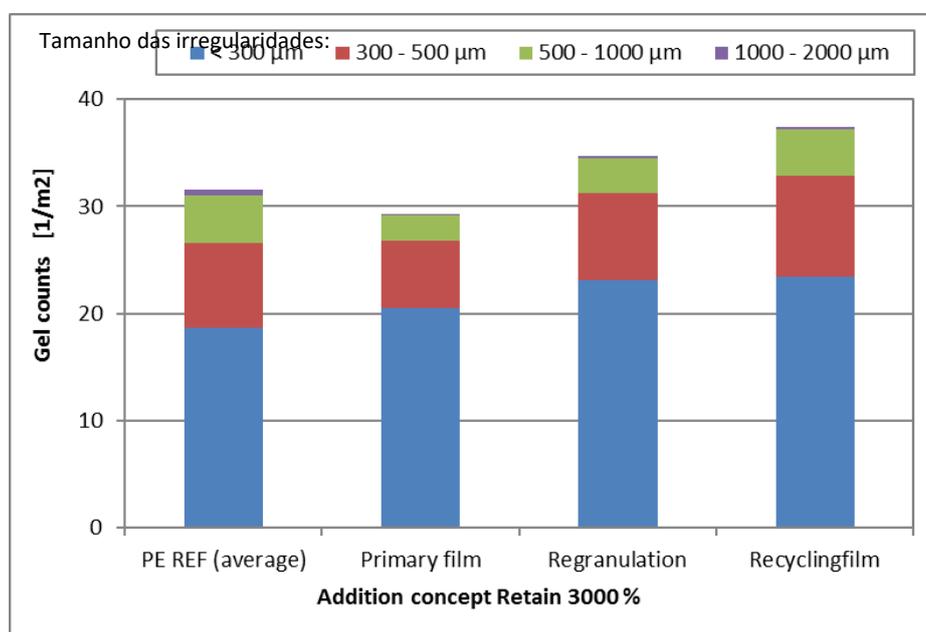


Fig. 19: Número de irregularidades nos filmes multicamadas com regranolado em função do local de adição no exemplo do compatibilizante Retain 3000 (Fonte da figura 19: cortesia da Windmöller & Hölscher)

A figura 19 ilustra a evolução do nível de irregularidades do filme produzido em função do momento em que o compatibilizante foi adicionado, não apenas em termos absolutos, mas também em relação a diferentes classes de tamanho de irregularidades. Torna-se evidente que uma pré-compatibilização diminui o nível de irregularidades em comparação com a referência, enquanto a adição “tardia” do compatibilizante aumenta ligeiramente os valores das irregularidades. No entanto, em princípio, todos os níveis de irregularidades medidos se situam em uma faixa comparável, de modo que as três opções mencionadas para compatibilização podem ser consideradas para a aplicação prática.

Dessa forma, é possível resumir as condições gerais reproduzidas em seguida para uma reciclagem mecânica bem-sucedida dos resíduos de filmes multicamadas coextrudados em PE/PA:

1. Se as misturas de resíduos de PE/PA forem diluídas para concentrações de PA (PA6 ou PA6/6.6) < 10%, os resíduos de filme de PE/PA podem ser facilmente dispersos sem um compatibilizante adicional, usando a tecnologia de regranação padrão com extrusoras de rosca única.
2. Se a proporção de poliamida nas misturas a serem usadas aumentar para um valor $\geq 10\%$, é necessário adicionar um compatibilizante. Aqui, os modificadores à base de PE, enxertados com anidrido maleico, como Fusabond E226 ou Retain 3000, provaram ser particularmente eficazes. São recomendadas quantidades proporcionais de compatibilizante de 2-5%, dependendo do tipo e da concentração de PA.
3. A adição da quantidade necessária de compatibilizante pode ser efetuada de diferentes formas. A incorporação logo no filme primário, a chamada pré-compatibilização, é uma solução elegante, visto que a homogeneização eficaz dos componentes incompatíveis ocorre durante a regranação (mesmo com os equipamentos mais simples). Além disso, os aditivos também podem ser adicionados durante

a regranulação (desde que a concentração pretendida seja doseada uniformemente ao longo de todo o processo) ou como misturas físicas simples (misturas “sal e pimenta”) antes do processamento final, por exemplo, em filme soprado.

4. Os perfis de temperatura a serem seleccionados dependem da concentração de poliamida presente e dos respectivos tipos aplicados. Enquanto teores de PA6 iguais ou superiores a 20% devem, idealmente, ser extrudados ou processados com temperaturas de fusão mínimas de 240 °C, as copoliamidas PA6/6.6 de fusão muito mais baixa já podem ser processadas a temperaturas de 210-220 °C. Se, nos resíduos de embalagens mistos, provenientes do consumo doméstico, for considerada uma proporção de mistura de PA6 e PA6/6.6 de aprox. 1:1 com concentrações < 4%, os perfis de temperatura típicos para processos de reciclagem de PE podem ser considerados muito realistas.
5. Como a PA é conhecida por absorver umidade, pode ser necessário considerar a pré-secagem. Semelhante aos perfis de temperatura já mencionados, isso também depende dos tipos e das concentrações de PA disponíveis. No âmbito dos testes aqui apresentados, as misturas com concentrações de PA ≥ 20% foram submetidas a pré-secagem antes do processamento em filme soprado. Por outro lado, os regranulados de PE/PA ou as misturas à base destes, com teor de PA ≤ 20%, foram, no geral, processados sem secagem, ou seja, tal como são obtidos da regranulação ou de um armazenamento temporário necessário em recipientes Octabin/caixas simples com um revestimento normal de PE. As figuras 20 e 21 ilustram afirmações básicas da primeira fase de investigação em formato concentrado.

PA* concentrations < 10 % are dispersible in a polyethylene stream w/o using compatibilizers

PA*/PE pellet mix (PA*: 5-8 %)

- NO compatibilizer
- Temperature range 215-240°C
- NO additional compounding
- NO additional drying

Direct processing of regranulate to 2nd blown film

Transparent films showing reasonable mechanical performance (mono- / multilayer films)

* PA6 (e.g. Ultramid® B40LN) or PA6/6.6 (e.g. Ultramid® C33, C40L or C37LC)

Fig. 20: Resumo das recomendações de processos Misturas de PE/PA com PA < 10%

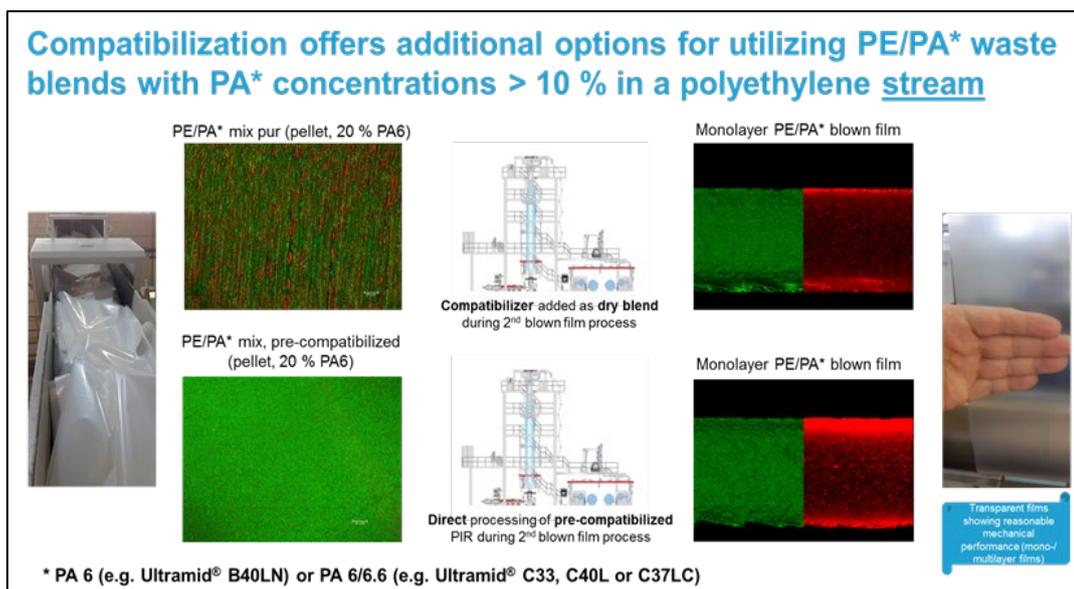


Fig. 21: Resumo das recomendações de processos Misturas de PE/PA com PA \geq 10%

Esses resultados servem de base para o início de cooperações adicionais. O objetivo era confirmar a compatibilidade com a reciclagem e reciclabilidade através de entidades independentes e certificadas de acordo com padrões de teste oficialmente reconhecidos e, idealmente, obter a certificação.

Por fim, o Institut cyclos-HTP ficou encarregado da avaliação independente das possibilidades de reciclagem de resíduos de filmes multicamadas flexíveis contendo poliamida. A seguir estão os resultados dessas investigações.

3. Projeto de pesquisa no Institut cyclos-HTP

As poliamidas são um elemento pequeno, mas essencial em filmes multicamadas flexíveis, por exemplo, para embalagens de alimentos, médicas ou técnicas, tanto nos chamados compostos multicomponentes coextrudados (ligados através do processo de fusão) quanto em estruturas de laminados revestidas (coladas) e combinadas com outros polímeros como, por exemplo, PE, PP, EVOH, PET. Apenas assim é possível alcançar as propriedades ideais na aplicação de destino. Também o chamado potencial de “downgauging”, a possibilidade de criar estruturas de filmes cada vez mais finas, mas mesmo assim eficientes, só é possível dessa forma.

Para as investigações resumidas abaixo, destinadas a avaliar a reciclabilidade ao usar processos de reciclagem mecânica, o foco esteve nos filmes multicamadas extrudados em PE/PA. Além dos componentes principais PE (com diferentes variantes, como, por ex., LDPE, LLDPE ou mLLDPE) e PA, os coextrudados deste tipo contêm também os chamados agentes aglutinantes (inglês: tie layer). Estes são polietilenos quimicamente modificados, contendo grupos de anidrido maleico enxertados na cadeia principal do PE. Através da hidrólise e da libertação de grupos de ácidos carboxílicos, esses grupos funcionais possibilitam o acoplamento químico do agente aglutinante à camada de PA adjacente, garantindo uma ligação estável e fixa entre camadas contíguas de PE ou PA mal aderidas entre si.

A figura 22 ilustra o princípio básico da aderência entre polímeros apolares (por ex., polietileno PE) e polares (por ex., poliamida, PA6 ou também PA6/6.6).

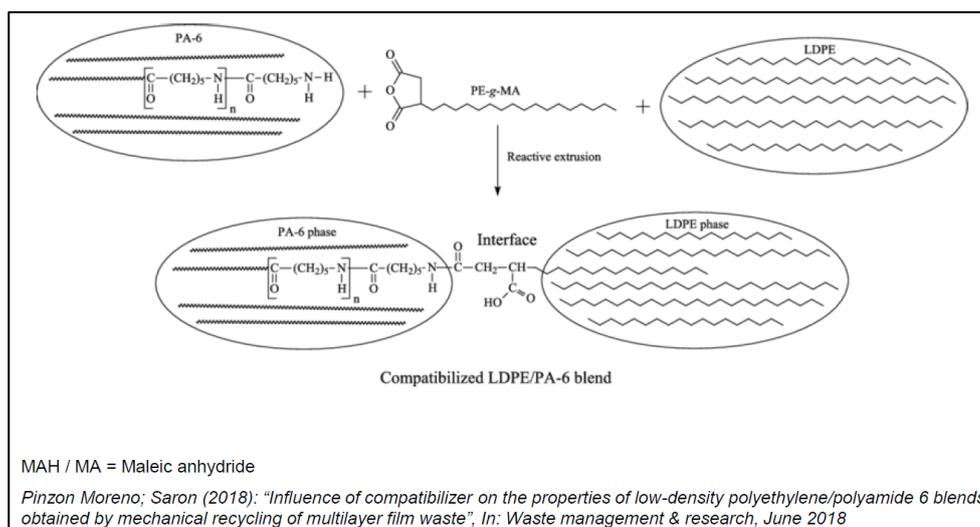


Fig. 22: Princípio básico da aderência entre polietileno e poliamida

A avaliação da reciclabilidade fundamentalmente mecânica de embalagens flexíveis contendo PA (filmes multicamadas coextrudados em PE/PA com PA6 e PA6/6.6) foi realizada no Institut cyclos-HTP de acordo com o método de teste padrão CHI-C8-PEF-1 “Teste de compatibilidade com a reciclagem para embalagens flexíveis à base de PE”. Trata-se de um método de teste e avaliação transparente para embalagens e materiais que tem em consideração os princípios básicos científicos e as técnicas mais modernas ou as experiências práticas durante o processo de reciclagem industrial.^(#16) O método de avaliação do Institut cyclos-HTP considera todos os países na Europa, nos quais está estabelecida a infraestrutura e a reciclagem de materiais em escala industrial. Os países relevantes são listados nos certificados do Institut cyclos-HTP relativamente à compatibilidade com a reciclagem e à reciclabilidade.

Esta é uma base importante para, se necessário, iniciar outras atividades, por exemplo, alterar a classificação de PA de filmes compostos multicamadas coextrudados em PE/PA nos padrões e nas diretivas de instituições relevantes nesses países.

Enquanto a figura 23 mostra o procedimento de teste fundamental, a figura 24 ilustra as estruturas de filme multicamadas de PE/PA usadas com até 30% de PA6 (Ultramid® B40LN) e PA6/6.6 (Ultramid® C40L ou C33L), usando como exemplo as estruturas de teste PA6 aplicadas.

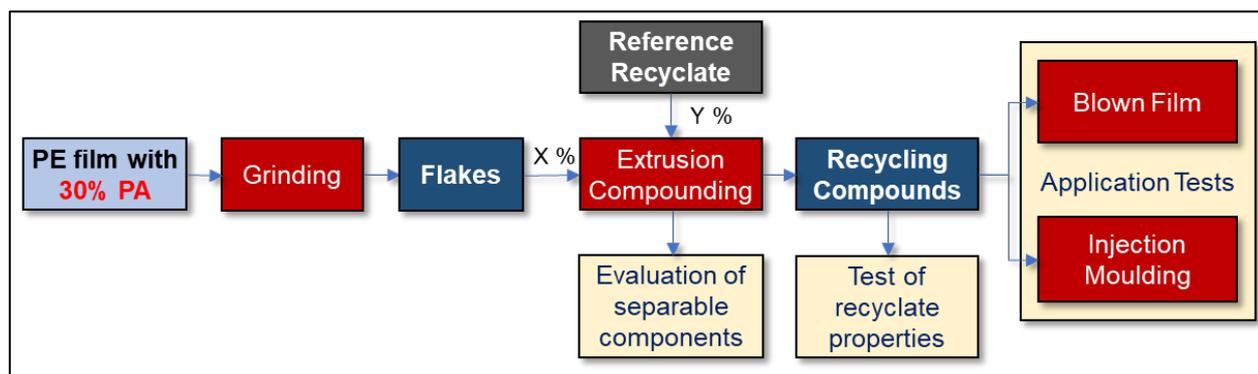


Fig. 23: Esquema do método de teste padrão CHI-C8-PEF-1

A investigação da reciclabilidade de acordo com o procedimento de teste mostrado na figura 23 é realizada usando misturas de materiais reciclados em comparação com o material de referência REF:

- **CHI5** – “cenário realista” para uma concentração ligeiramente alta de um material de embalagem no fluxo de reciclagem
= 5% amostra + 95% referência | comparável com REF ✓ → Compatibilidade da PA em filmes de PE?
- **CHI30** – “cenário mais pessimista” para uma concentração muito alta de um material da embalagem no fluxo de reciclagem
= 30% amostra + 70% referência | comparável com REF ✓ → Reciclabilidade a 100% da embalagem completa?
- **REF** – “Referência”, material reciclado PCR comercial para as respectivas aplicações (moldagem por injeção, filme soprado) do fluxo de reciclagem a ser analisado
- **PE30** opcional – “Referência PE” para um material de embalagem à base de PE típico sem PA no fluxo de reciclagem
= 30% amostra de comparação sem PA + 70% referência

<p>Target structure: symmetric medium barrier 7-layer-blown film (100 µm)</p> <p>FB0 – PE / PE / PE / PE / PE / PE / PE</p> <p>FB1 – PE* / tie** / PA6*** / tie / PA6 / tie / PE</p> <p>FB2 – PE + Comp**** / tie / PA6 / tie / PA6 / tie / PE + Comp</p>		
<p>“Recycling-critical” materials to be tested:</p> <p>LDPE-based film with 30 % PA6 und 15 % tie layer</p> <p>LDPE-based film with 15 % PA6 und 7.5 % tie layer</p> <p>LDPE-based film with 30 % PA6 und 15 % tie layer and 5 % compatibilizer</p> <p>* Typical mixture of 70 % LLDPE / 30 % LDPE (e.g. Dowlex GM8090/Dow 410E)</p> <p>** maleicanhydrid-grafted PE (standard type for PE/PA6 coextrusion, e.g. Bynel 41E687)</p> <p>*** PA6, Ultramid® B40LN, BASF SE</p> <p>**** maleicanhydrid-grafted PE (specific type, e.g. Fusabond E226, Dow etc.)</p>		

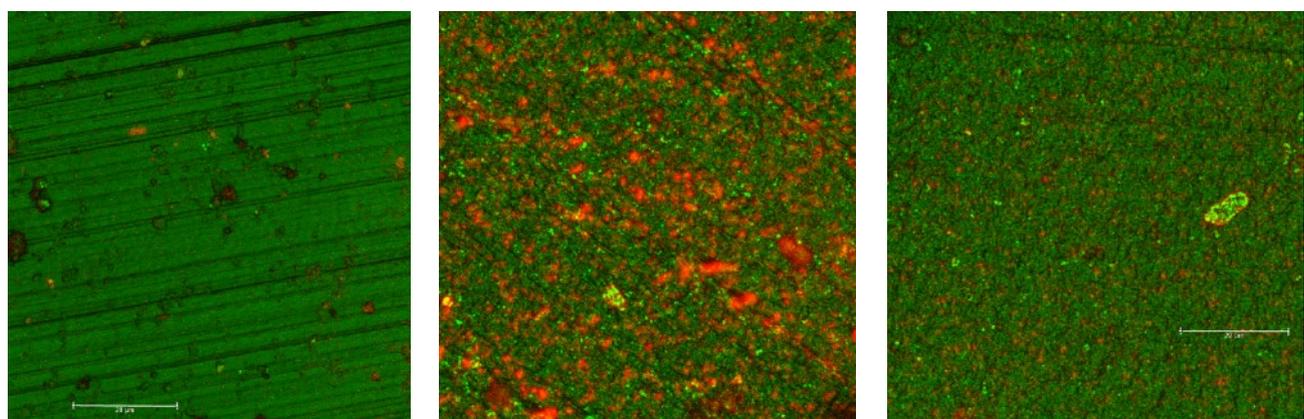
Fig. 24: Resumo das estruturas de teste Subprograma PE/PA6 (Ultramid B40LN)

As três estruturas de filmes definidas na figura 24 foram produzidas em uma Varex II (linha de filme soprado refrigerada a ar, bico Ø 400 mm, BUR 1:2,5, posicionamento plano 1400 mm dlf, produtividade 450 kg/h) na Windmüller & Hölscher, usando perfis de temperatura típicos para cada polímero (tipos de PE: aprox. 210, PA6: aprox. 250 °C) e, em seguida, reprocessadas em regranulados PE/PA6 na RW Plast em um sistema de reciclagem da NGR, concebido para resíduos de filme com capacidade de vazamento limitada (produtividade aprox. 350 kg/h, perfil de temperatura em misturas de PE/PA6 235–240 °C, vácuo máx. –1 bar, granulação submersa). Os regranulados gerados apresentavam umidades (de superfície) entre 0,2 e 0,3%, não foram secos adicionalmente, mas foram armazenados temporariamente em recipientes Octabin com revestimentos normais em PE e processados posteriormente após diferentes períodos de armazenamento sem uma pré-secagem adicional. A figura 25 reproduz alguns passos do processo de regranulação.



Fig. 25: Impressões S Gran 95 (a partir da esquerda: alimentação de material, mecanismo de corte, rosca)

Também aqui é possível comprovar e comparar a homogeneidade das morfologias individuais, alcançada durante a regranulação, através da microscopia de contraste, usando seções de micrótomos coloridas dos regranulados. A figura 26 mostra a comparação direta da referência PE pura, da amostra não compatibilizada com teor de 30% de PA6, bem como a variante de comparação pré-compatibilizada com quantidade análoga de PA6 no regranulado.



FB0, Referência PE

FB1, 30% PA6

FB2, 30% PA6, 5% Fusabond E226

Fig. 26: Comparação de morfologias de regranulados (ver nomenclatura na Fig. 24)

A ação muito eficiente de uma pré-compatibilização (aqui 5% Fusabond E226 no filme primário) no caso de uma alta concentração de PA na mistura (aqui 30% PA6) também é provada de forma impressionante e reproduzível com estas configurações de teste.

Parte central do protocolo de teste CHI era a formação de compostos para as misturas finais de materiais com foco nas formulações de referência definidas CHI 5 e CHI 30 (ver Fig. 23). Esses testes foram realizados na Polymer Service GmbH em uma extrusora de rosca dupla (Leistritz). Para isso, foram usados os seguintes três regranulados básicos: um reciclado industrial de poliolefinas (PCR, Ecoplast NAV 104) de uma fração de filme real, com base em resíduos de filme escolhidos de resíduos plásticos domésticos; uma nova mistura de produtos de 70% LLDPE/30% LDPE análoga à seleção do tipo e uma composição para os filmes iniciais com base em uma combinação de PE/PA6 para implementar as diluições padrão habituais. Todas as misturas foram processadas sem pré-secagem adicional com um perfil de temperatura especificado, estipulado no padrão CHI como representativo da extrusão de frações de resíduos de filme PE.^(#16)

A figura 27 transmite uma imagem visual da instalação de testes e resume as condições do processo.

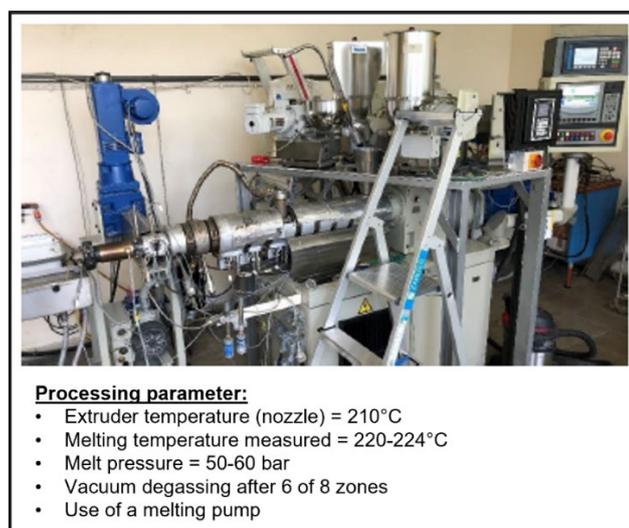


Fig. 27: Vista geral Extrusora e condições de processamento da formação de compostos

A tabela 3 apresenta um resumo detalhado das formulações para realizar as amostras chave definidas (ver também as definições na Fig. 23 e 24).

Tab. 3: Resumo das formulações para as amostras chave CHI 5 e CHI 30

Nr.	Blend components				Composition		
	FB0* (%)	FB1 (%)	FB2 (%)	RECY** (%)	PA6 (%)	Comp [#] (%)	PCR RECY (%)
REF (PCR Recyclate)	-	-	-	100	0	0	100
CHI5: 30% PA6	-	5	-	95	1,5	0	95
CHI5: 30% PA6 + Comp	-	-	5	95	1,5	0,3	95
PE30: PE film	30	-	-	70	0	0	70
CHI30: 30% PA6	-	30	-	70	10	0	70
CHI30: 30% PA6 + Comp	-	-	30	70	10	1,6	70
CHI30: 15% PA6	15	15	-	70	5	0	70
CHI30: 15% PA6 + Comp	15	-	15	70	5	0,8	70

* Nomenclatura ver Fig. 24, ** Referência PCR: Ecoplast NAV 104, # Comp Fusabond E226

Durante a formação de compostos, não se verificaram problemas, nem com a umidade nem com separações ou outras faltas de homogeneidade devido ao perfil de temperatura representativo, mas significativamente menor para o processamento de PA6. Além disso, os parâmetros medidos com relevância técnica estão resumidos na Tabela 4.

Tab. 4: Resumo dos parâmetros físicos de amostras de composto representativas

Rezyklatblend	Extrusion	Tests of recyclates		Composition		
	Pressure-increase (%)	MFR (190°C/5kg)	Density (g/cm ³)	PA (%)	Comp [#] (%)	PCR RECY (%)
REF (PCR Recyclate)	51	2,63	0,934	0	0	100
PE30: PE film	42	2,36	0,93	0	0	70
CHI30: 30% PA6	30	1,86	0,947	10	0	70
CHI30: 30% PA6 + Comp	13	1,9	0,947	10	1,6	70
CHI5: 30% PA6/6.6 (C40L)	-	2,66	0,932	1,5	-	95
CHI30: 30% PA6/6.6 (C40L)	-	2,46	0,942	10	-	70

Comp Fusabond E226

O padrão de avaliação CHI-C8-PEF-1-2.0, usado nas investigações aqui abordadas, não só se baseia na prática real em relação à seleção do material de referência, mas também leva em consideração as aplicações relevantes em conexão com as tecnologias padrão usadas e procedimentos comuns.

As amostras de materiais apresentadas na Tabela 3 foram avaliadas relativamente à sua adequação para aplicações de moldagem por injeção (por ex., balde), bem como para aplicações de filme soprado (por ex., saco do lixo, sacos amarelos para a reciclagem de plástico) ^(#17). Enquanto os materiais reciclados CHI5 e CHI30 existentes foram usados diretamente para o processo de moldagem por injeção, para a fase final de produção do filme soprado foi realizada uma etapa de diluição adicional com produto novo em PE na proporção de 1:1. Isso não só corresponde às técnicas mais modernas, mas também ao procedimento praticado na

indústria de reciclagem, sendo atualmente indispensável para poder gerar uma qualidade de reciclagem adequada para filme soprado a partir de resíduos plásticos domésticos mistos.

A figura 28 ilustra propriedades mecânicas representativas, determinadas em amostras padrão moldadas por injeção, e, simultaneamente, a base para a avaliação das amostras disponíveis em relação à sua aplicabilidade para aplicações de moldagem por injeção.

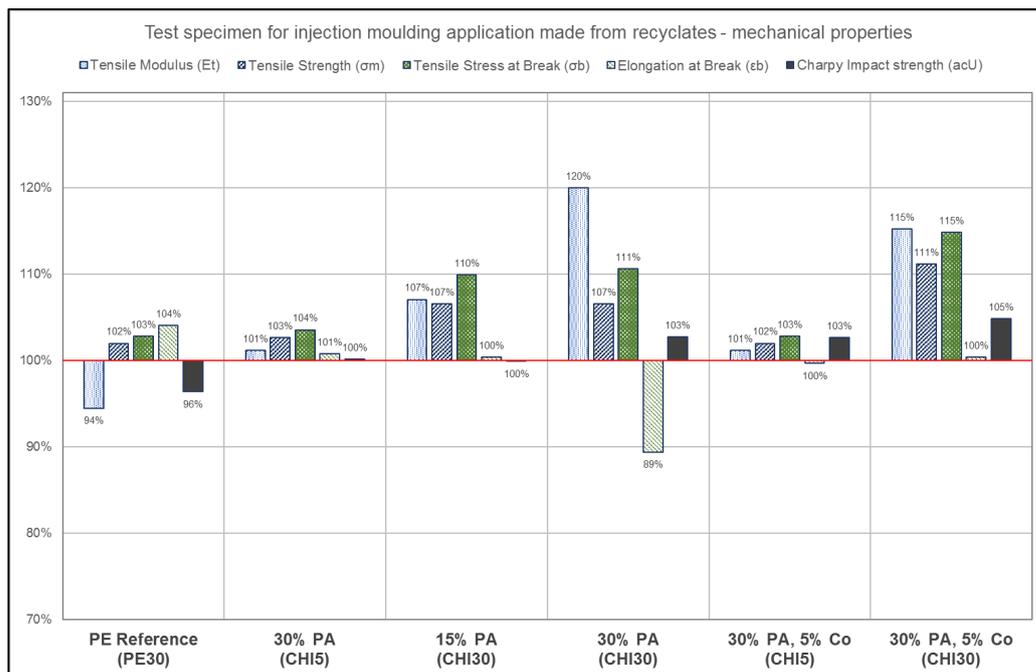


Fig. 28: Parâmetros mecânicos de diferentes amostras de reciclados, medidos nos corpos moldados por injeção

Enquanto as amostras de CHI 5 passaram no teste nos dois casos (com e sem Fusabond E226), as amostras de CHI 30 foram aprovadas apenas na variante compatibilizada com 30% de concentração inicial de PA6. Das amostras de CHI 30 testadas sem compatibilizantes já incorporados, apenas a variante com nível inicial de 15% PA6 passou no teste, enquanto a versão de 30% apresentou valores de alongamento na ruptura significativamente piores, não passando, por isso, no teste. Esses resultados confirmam as conclusões da fase de investigação interna (ver página 11/12 desta publicação), segundo a qual, a partir de um teor de aprox. 10% de poliamida no fluxo de material PE, é indispensável o uso de um compatibilizante para a criação de uma morfologia homogênea utilizável da mistura de polímeros resultante.

Um resumo do amplo programa de testes para a geração de monofilmes soprados a partir de materiais 100% reciclados de diferentes composições iria além do escopo dessa publicação. Detalhes a esse respeito podem ser encontrados no relatório do projeto^(#18). As figuras 29a a 29c oferecem algumas impressões visuais representativas do processamento de filme soprado.

Embora concentrações de PA6 < 10% possam ser processadas com temperaturas de extrusão de PE típicas de aprox. 215 °C (Fig. 29a), acima desse limite é necessária uma adaptação da temperatura (de 215 °C, Fig. 29b para, no mínimo, 235 °C, Fig. 29c). Também aqui é demonstrada a trabalhabilidade mais simples das copoliâmidas PA6/6.6 em uma amostra de filme soprado CHI 5 (Fig. 29d). No entanto, essas adaptações necessárias da temperatura não representam um problema, visto que, no âmbito do tratamento das misturas

de resíduos pós-consumo, as concentrações de PA realistas se situam na faixa < 10% e, conseqüentemente, não são relevantes.



Fig. 29a–d: Aparência do sopro de monofilmes (temperatura de fusão):
 a) 5% PA6 (215 °C) b) 15% PA6 (215 °C) c) 15% PA6 (235 °C) d) 0,75% PA6/6.6 (210 °C)

As figuras 30 a 32 também mostram a morfologia de diferentes monofilmes soprados, usando a microscopia de contraste testada e comprovada em seções transversais coloridas do respectivo filme reciclado. Aqui também a influência da diluição e/ou compatibilização sobre as morfologias das misturas de PE/PA resultantes é apresentada de forma convincente de uma maneira comprovada e já discutida (ver, por exemplo, Fig. 10-12 ou 14-16). Curiosamente, mesmo na amostra de referência, oficialmente livre de PA (material PCR, Fig. 30), são visíveis domínios claramente vermelhos na metade direita da representação da fluorescência, que podem ser atribuídos a componentes de polímeros polares (por exemplo, PA) e, definitivamente, não representam PE ou PP.

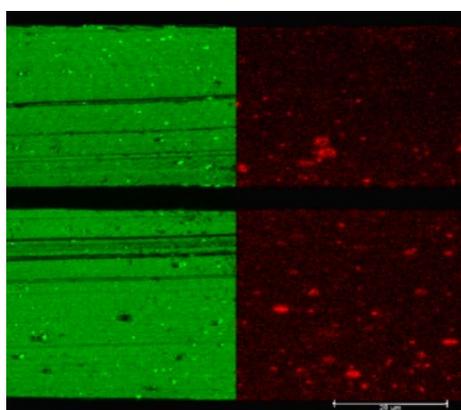


Fig.30: REF Mat. reciclado PCR (0% PA6)

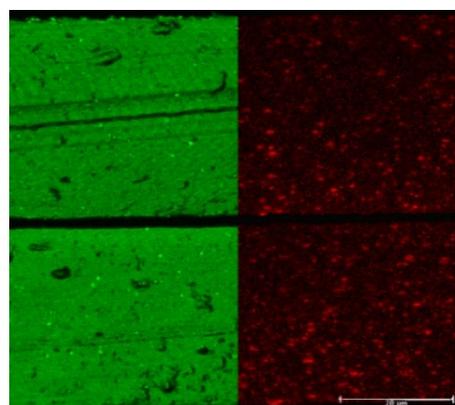


Fig. 31: CHI 5-30% PA6 (0,75% PA6)

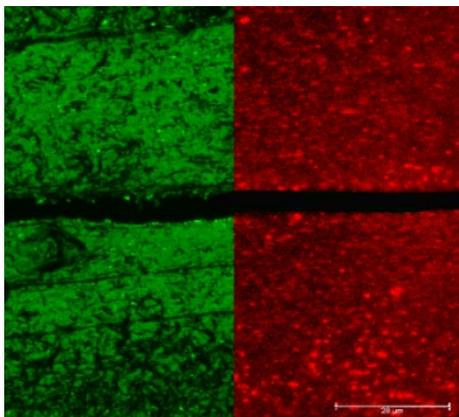


Fig. 32: CHI 30-30% PA (5% PA6)

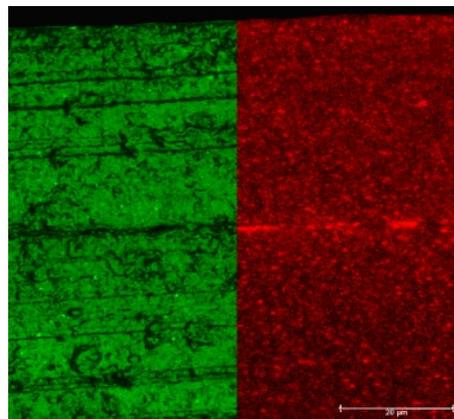


Fig. 33: CHI 30-30% PA + Comp (5% PA6)

No âmbito da produção de filme soprado, as amostras de reciclado compostas (ver formulações na tabela 3) foram novamente misturadas com produto novo de PE na proporção de 1:1. Isso corresponde ao método de avaliação padrão^(#17), bem como às técnicas mais modernas na indústria da reciclagem. Isso resulta nas concentrações de poliamida indicadas nas figuras 29 a 33, que correspondem às do monofilme produzido após as duas etapas de diluição mencionadas.

Na figura 34, encontra-se um resumo comparativo de parâmetros mecânicos representativos, inclusive do saco produzido a partir dos padrões de filme soprado.

O resumo comparativo de diferentes misturas contendo PA na Fig. 34 volta a ilustrar que, ao estarem garantidas concentrações de PA < 10%, foram medidas excelentes propriedades mecânicas nos filmes soprados resultantes, mesmo sem o uso de um compatibilizante adicional.

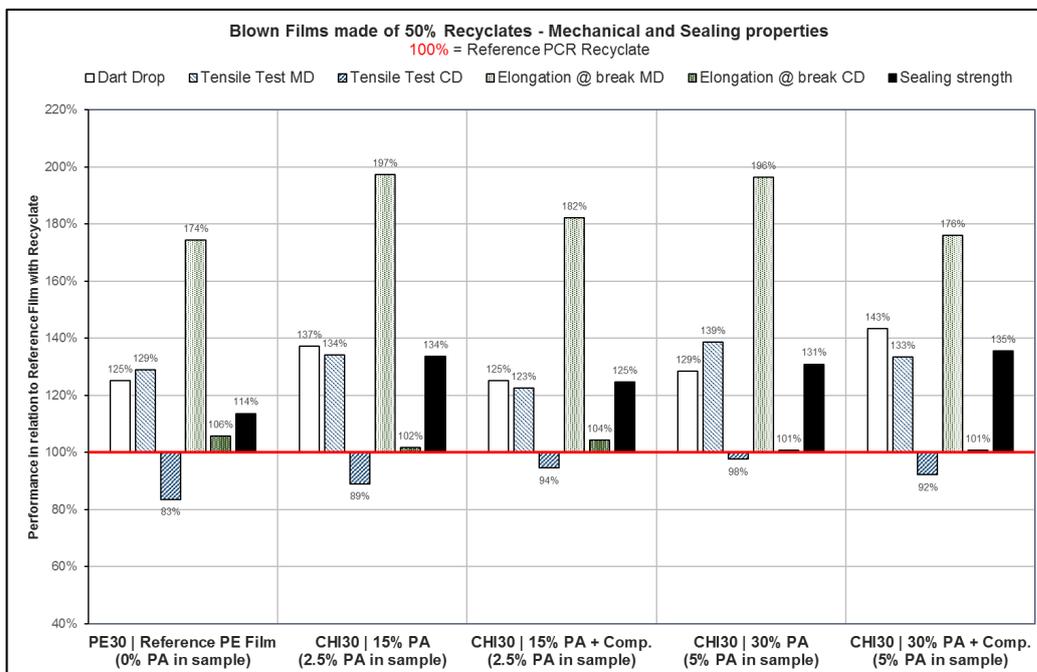


Fig. 34: Parâmetros mecânicos de diferentes amostras de materiais reciclados, medidos nos filmes soprados

Um teste muito importante é o do vazamento ou resistência da vedação de filmes reciclados soldados, que também faz parte do padrão CHI para avaliar as qualidades de filmes soprados (#19). Para isso, as amostras de filme para sacos a serem testadas foram soldadas com uma largura da junta de vedação de 2,4 mm e, em seguida, enchidas com aprox. 1,8 l de água de acordo com seu diâmetro de 11 cm e uma altura de enchimento de 20 cm. Os sacos cheios foram pendurados e observados durante, no mínimo, 10 minutos para determinar se a água estava escapando devido a vazamentos ou se a junta selada estava rasgando.

Se, por minuto, saírem menos de duas gotas de água, o teste é considerado como aprovado. Todos os filmes soprados testados passaram nesse teste de vazamento, independentemente do teor de poliamida ou compatibilizante. A tabela 5 a seguir apresenta um resumo dos resultados dos testes das amostras avaliadas.

Tab. 5: Teste de vazamento em monofilmes soprados contendo reciclados – Resumo

Recyclate blend in mixture*	Composition			Leak test (drops/min)
	PA (%)	Comp# (%)	PCR RECY (%)	
REF (PCR Rezyklat)	0	0	50	0
CHI5: 30% PA6	0,8	0	47,5	0
CHI5: 30% PA6 + Comp	0,8	0,15	47,5	0
PE30: PE film	0	0	35	0
CHI30: 30% PA6	5	0	35	1
CHI30: 30% PA6 + Comp	5	0,8	35	0
CHI30: 15% PA6	2,5	0	35	0
CHI30: 15% PA6 + Comp	2,5	0,4	35	0
CHI100**: 30% PA6 + Comp	15	2,5	0	0
CHI5: 30% PA6/6.6 (C40L)	0,8	0	47,5	0
CHI30: 30% PA6/6.6 (C40L)	5	0	35	1

* respectivamente 50% misturado com 50% de produto novo de PE, ** amostra básica a uma temperatura de extrusão de +20 °C (235 °C) para comparação

As copoliamidas de PA6 e PA6.6, as chamadas copoliamidas PA6/6.6 Random, possuem um ponto de fusão dos cristalitos significativamente reduzido em comparação com a principal poliamida, a PA6. Isso resulta não apenas em uma cristalização mais lenta e um menor teor de cristalitos no filme produzido (com uma taxa de resfriamento comparável durante o processamento), mas também em propriedades de elasticidade adesiva significativamente melhores, como resistência à perfuração, tenacidade e alongamento. A figura 35 mostra a correlação entre o teor de comonômeros e os pontos de fusão das variantes de copoliamidas daqui resultantes. Todas as copoliamidas PA6/6.6 tecnicamente disponíveis apresentam pontos de fusão entre 182 e 196 °C.

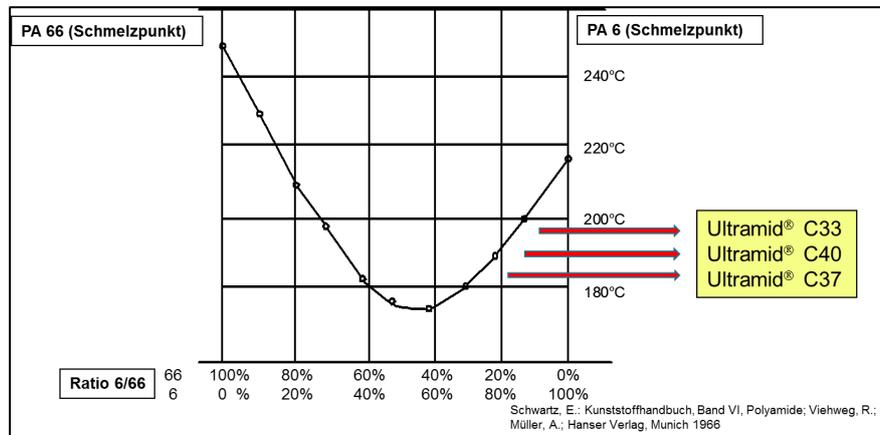


Fig. 35: Correção dos pontos de fusão de copoliâmidas PA6/6.6

Assim, vários fatores falam a favor de um processamento e dispersão mais fáceis em uma matriz de PE: elas se integram bem no perfil de temperatura comum durante a extrusão de 180-210 °C; devido ao menor teor de cristalitas, elas fundem mais rapidamente e são mais fáceis de dispersar e, por último, mas igualmente importante, apresentam propriedades viscoelásticas significativamente melhores no fluxo de filme de resíduos de PE.

Por isso, foram avaliadas duas copoliâmidas PA6/6.6 representativas com um procedimento de teste simplificado. Ultramid C33 (Fp 196 °C, viscosidade média) e Ultramid C40L (Fp. 189 °C, alta viscosidade) também foram dispersadas com uma concentração de 30% em combinação com 15% de um agente aglutinante equivalente em uma matriz de PE. No entanto, em vez dos filmes multicamadas regranulados, foi produzido um “composto mestre” a 30%, que, em combinação com um processo análogo de acordo com CHI-C8-BFPE-2.0 (#17) através de misturas de teste CHI 5 e CHI 30, foi processado, por um lado, para amostras de teste de moldagem por injeção em conformidade com o padrão e, por outro lado, com um estágio de diluição adicional, foi processado em monofilmes soprados finais.

Tal como esperado, a avaliação dos parâmetros mecânicos dos monofilmes soprados produzidos decorreu positivamente por analogia com as misturas contendo PA6 testadas.

Foram integrados exemplos representativos de diferentes resultados de medição ou relações de processamento nas respectivas figuras e tabelas, por exemplo, a impressão visual de um monofilme soprado na Fig. 29d, os valores de densidade e MFI na tabela 4, bem como os valores de vazamento do saco produzido na tabela 5.

Por fim, as reflexões sobre uma possível absorção de umidade de resíduos ou reciclados contendo PA devem completar as investigações aqui apresentadas.

Em conexão com a avaliação da reciclabilidade de filmes multicamadas de PE/PA, independentemente de serem coextrudados através de um agente aglutinante ou laminados com cola, o argumento de absorção de água das poliamidas é repetidamente citado como critério de eliminação. No entanto, tratam-se de dois aspectos diferentes:

1. flocos de filme contendo PA absorvem muita umidade durante as etapas de lavagem e separação densimétrica ao longo do processo de reciclagem, deixando de estar garantida uma secagem eficaz no processo de reciclagem normal. Por sua vez, isto provoca problemas na produção e uma fraca qualidade dos materiais reciclados.
2. Sob condições de armazenamento habituais, os materiais reciclados contendo PA absorvem tanta umidade que deixa de ser possível um tratamento final em artigos moldados por injeção e, particularmente, em filmes soprados.

Em relação ao primeiro aspecto, é possível afirmar que o tempo de permanência na etapa de lavagem ou separação densimétrica não é longo o suficiente para permitir a migração completa da água para a(s) camada(s) de PA, que também são predominantemente envolvidas por camadas de PE. Isto significa que a umidade existente é principalmente a umidade da superfície, que é maioritariamente eliminada antes da extrusão no processo de secagem também integrado. Adicionalmente, de acordo com as técnicas mais modernas, as extrusoras de reciclagem possuem sistemas de desgaseificação (a vácuo), aplicados adicionalmente para a remoção de componentes voláteis.

A tabela 6 mostra a absorção de umidade de regranolados de PE/PA6 com teores muito altos de PA6 (20 ou 30%) com um armazenamento direto de água de uma hora (!). Em teoria, esse seria o cenário mais pessimista que, na prática, é altamente improvável.

Tab. 6: Absorção de umidade de diferentes granulados com o armazenamento de água de uma hora

Nr.	Typ	Rezept	Moisture (%)	
			start point	1h in water (23°C)
FB0	regranulate	PE	0,093	0,1
FB1	regranulate	30%PA6/PE	0,11	0,3
FB2	regranulate	30%PA6/PE + Comp	0,11	0,31
B40LN	virgin PA6	PA6 (B40LN)	0,1	0,65

Em relação ao segundo aspecto, podemos afirmar que os sistemas de reciclagem com foco em materiais reciclados de filme à base de PE possuem, geralmente, granulação submersa (UWG). Esta tecnologia gera um granulado cônico sem arestas afiadas visíveis. O presente estudo permitiu mostrar que os teores de PA formam os chamados domínios na matriz de PE do material reciclado, sempre completamente envolvidos por PE hidrofóbico. A boa dispersão dos reduzidos teores de PA (<< 5%) em materiais reciclados de PE relevantes para a prática, em combinação com a geometria de um granulado cônico, dificulta a absorção de umidade sob condições climáticas habituais. Assim, não representa qualquer risco para o posterior processamento em produtos finais.

Durante as investigações, alguns dos materiais foram armazenados por períodos de tempo mais longos sob diferentes condições climáticas em unidades de embalagem padrão (caixas de papelão com revestimento simples de PE), mas nunca foram secos. Mesmo assim, esse tópico e a abordagem teórica aqui apresentada serão analisados em detalhes através de outras séries de testes, em parte também considerando ciclos de armazenamento mais longos, em materiais reciclados de PE/PA realistas.

4. Conclusões e perspectiva

A compatibilidade da PA com a reciclagem como material no geral e a reciclabilidade de estruturas de filme PE contendo PA em particular puderam ser comprovadas de forma reprodutível. Isso é válido independentemente do procedimento e da qualidade das amostras de referência usadas, tanto para a poliamida 6 (PA6), como para as copoliamidas PA6 e PA6.6 (PA6/6.6).

Dependendo da concentração de poliamida presente na respectiva mistura devem ser respeitadas diferentes condições gerais, sendo que o limite de dispersão de 10% no material reciclado desempenha um papel central. Em um fluxo de reciclagem habitual de resíduos domésticos, é muito improvável que os valores sequer se aproximem desse limite. Se esse aspecto for desconsiderado, é possível uma homogeneização relativamente simples em uma matriz de PE abaixo desse valor limite. Acima da marca dos 10% é imprescindível a aplicação de um compatibilizante para alcançar uma morfologia homogênea da mistura. A variante mais elegante de adição de um compatibilizante é a integração em um filme primário monocamada, a chamada pré-compatibilização. Mas o compatibilizante também pode ser introduzido através da incorporação durante a regranulação ou imediatamente antes do processamento final em uma nova aplicação baseada em reciclados, usando uma pré-mistura física simples (“sal e pimenta”) e a dosagem direta dessa mistura.

O principal resultado das investigações sistemáticas pelo Institut cyclos-HTP, conforme o padrão CHI, é a confirmação oficial da compatibilidade com a reciclagem e da reciclabilidade através de cinco certificados, bem como o uso prático dessas novas regras de avaliação na avaliação da reciclabilidade de estruturas de filmes multicamadas coextrudados, contendo PA. A nova classificação de camadas de PA em estruturas coextrudadas no padrão CHI ocorre tendo em consideração determinadas pré-condições aqui descritas e independentemente da atual classificação em regras de recomendação e dos guias de design de diferentes instituições.

As figuras 36 e 37 mostram os certificados que confirmam a compatibilidade com a reciclagem da PA6 (Fig. 36), bem como de copoliamidas PA6/6.6 com pontos de fusão < 200 °C (Fig. 37).

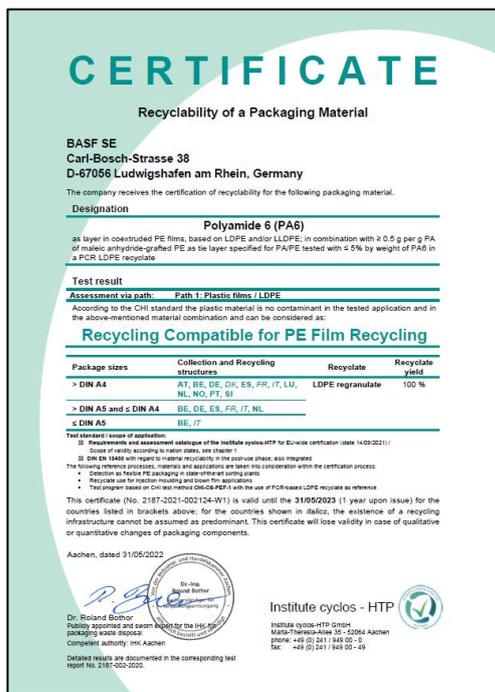


Fig. 36: Certificado Compatibilidade com a reciclagem PA6



Fig. 37: Certificado Compatibilidade com a reciclagem PA6/6.6



As figuras 38 a 40 mostram os certificados que comprovam a reciclabilidade dos filmes à base de PE com os dois grupos de poliamida mencionados como camadas coextrudadas, com classificações que dependem da formulação ou da estrutura do filme usado. No que diz respeito à confirmação de uma reciclabilidade a 100% no caso da presença de um compatibilizante no filme primário, usando a PA6, a viabilidade foi comprovada no decorrer das investigações e confirmada por um certificado associado. A transferibilidade dos resultados para as copoliamidas PA6/6.6 é evidente no que se refere aos pontos de fusão mais baixos, ao nível mais baixo de cristalização e ao sucesso da homogeneização comparável demonstrado no decorrer das investigações durante o processamento de misturas de PE/PA não pré-compatibilizadas. Por isso, a transferibilidade dos resultados foi investigada e confirmada apenas de forma resumida.

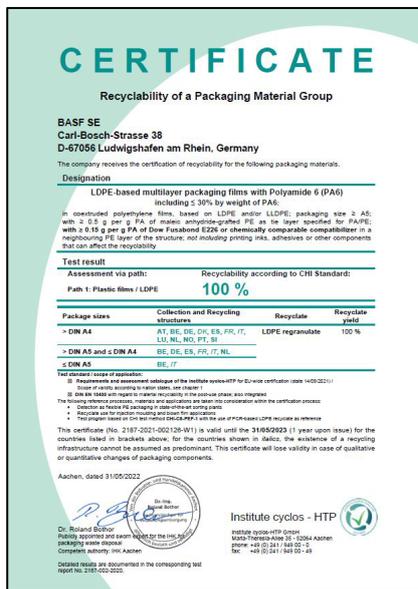
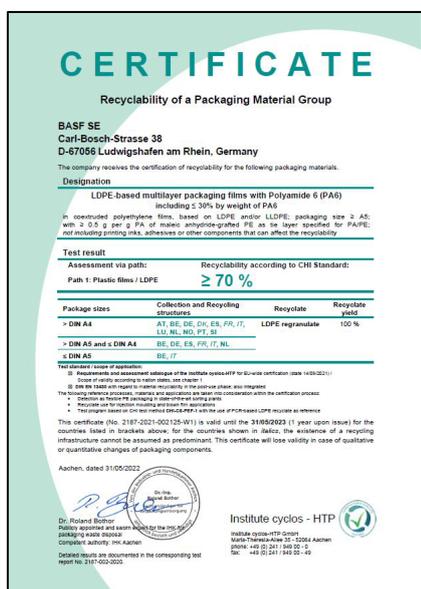


Fig. 38 Certificado de reciclabilidade PE/PA ≤ 30% PA6

Fig. 39: Certificado de reciclabilidade PE/PA ≤ 30% PA6, compatibilizado

Fig. 40: Certificado de reciclabilidade PE/PA ≤ 30% PA6/6.6

No âmbito das investigações, foi possível demonstrar de forma clara que PA6 e as copoliamidas PA6/6.6 podem ser toleradas, em proporções realistas, sem problemas e sem esforço adicional no fluxo de resíduos de filme de PE durante a reciclagem mecânica da fração de filme de LDPE. Os perfis de temperatura habituais (180-210 °C) puderam ser usados para a refusão de misturas de materiais contendo principalmente PE e, mesmo no caso de regranulados com alto teor de PA6, não foi necessária uma secagem adicional antes ou durante o processamento posterior.

O cenário realista com um menor teor de filmes de PE/PA foi verificado com a ajuda de misturas de material reciclado com um teor de filme de PE/PA de 5% e um teor de PA inferior a 2% no fluxo de resíduos de filme de PE. Assim, foi demonstrado que, em princípio, é possível uma dispersão homogênea das partículas de PA na matriz de PE sem a adição de compatibilizantes.

As concentrações de agente aglutinante contidas nos filmes multicamadas coextrudados funcionam aqui de forma positiva como um compatibilizante “diluído” e, além da dispersibilidade prática, garantem uma morfologia estável das misturas poliméricas resultantes.



No cenário mais pessimista de um teor de filme de PE/PA muito alto de 30% e um teor de PA máximo de 10%, é necessária a adição de um compatibilizante para harmonizar uma mistura incompatível de componentes PE e PA em uma mistura homogênea estável. Com base nos resultados sob essas pré-condições, as camadas de poliamida em estruturas coextrudadas com agente aglutinante e compatibilizante devem ser avaliadas em proporções especificadas, bem como material na reciclagem mecânica, visto que contribuem positivamente para a qualidade do material reciclado.

Essas afirmações básicas foram reproduzidas várias vezes e com diferentes formulações de filmes ou tipos e concentrações de poliamidas, mas também coincidem com outras investigações entretanto disponíveis, que foram realizadas, por ex., por fabricantes individuais de plásticos. Exemplos incluem a avaliação de um filme de 5 camadas de PE/PA simétrico com uma copoliamida PA6/6.6 integrada por RecyClass^(#19), bem como uma investigação sobre a influência de PA e PP em polietileno, realizada em nome de RecyClass no instituto espanhol de plásticos AIMPLAS^(#20), bem como estudos realizados junto de fabricantes de matérias-primas sem^(#21), mas também considerando vários compatibilizantes.^(#22)

Assim, existem agora resultados técnicos diversos e confiáveis que refutam a classificação acima mencionada e documentada de poliamidas em geral como impurezas não recicláveis e criam uma base sólida para uma reavaliação dessas classificações.

Os conhecimentos resultantes das investigações, em combinação com as propriedades dos polímeros barreira, permitem concluir que a compatibilidade da poliamida deve ser superior à do EVOH, o qual, segundo o padrão mínimo, é oficialmente considerado como reciclável.

A detecção de proporções significativas de PA e EVOH em reciclados de LDPE comerciais “oficialmente livres de PA” é notável. A classificação NIR praticada é, atualmente, direcionada mais para a identificação de poliolefinas e sua concentração nas respectivas frações alvo e menos para a ejeção de componentes de poliamida. Assim, os resultados da presente investigação apoiam a aceitação oficial subsequente de estruturas de filme multicamadas contendo PA em um processo de reciclagem mecânica que já está sendo praticado!

No padrão de requisitos e avaliação do Institut Cyclos-HTP, será agora realizada a seguinte avaliação da poliamida em filmes de embalagem à base de PE.

Camadas de filme coextrudadas em poliamida 6 (PA6) ou copoliamida 6/6.6 (PA6/6.6) são “compatíveis com reciclagem para a reciclagem de filmes de PE” em materiais reciclados para aplicações de moldagem por injeção e filme soprado quando são cumpridos os seguintes pré-requisitos:

- Aplicação de PA em combinação com PE enxertado com anidrido maleico (MAHg) como camada de agente aglutinante em uma proporção de $\geq 0,5$ g HV por g de PA em um filme coextrudado
- O agente aglutinante deve ser especificado pelo fabricante para a aplicação para a coextrusão de PA e PE.

Filmes de embalagem com uma camada de poliamida 6 (PA6) são “totalmente recicláveis” se estiverem cumpridos *todos* os pré-requisitos seguintes:

- Aplicação de PA6 em combinação com PE enxertado com anidrido maleico como camada de agente aglutinante em uma proporção de $\geq 0,5$ g HV por g de PA em um filme coextrudado
- A estrutura do filme deve conter *adicionalmente* um agente compatibilizante como, por ex., Dow Fusabond E226 (ou equivalente) em uma proporção $\geq 0,15$ g por g de PA.

Isto é válido para estruturas de filme sem tintas de impressão ou outros componentes que possam prejudicar a reciclabilidade. Os respectivos materiais foram testados com $\leq 30\%$ do peso PA6 em filmes de PE coextrudados, à base de LDPE e LLDPE.

Foi formulada uma recomendação para ter em consideração no padrão mínimo.



We create chemistry



Além disso, já estão em curso outros trabalhos sobre os tópicos de estudos a longo prazo da absorção de umidade sob diferentes condições, filmes multicamadas coextrudados à base de PE/PA/EVOH e PA/PP, bem como estruturas compostas laminadas contendo PA e outros estão em planejamento. Os resultados esperados serão comunicados oportunamente em local adequado.



5. Literatura/Referências

- #1) Diversos estudos de mercado AMI Ltd., Bristol, UK, 2015 & 2019
- #2) “Mindeststandard für die Bemessung der Recyclingfähigkeit von systembeteiligungspflichtigen Verpackungen gemäß § 21 (3) VerpackG”; Stiftung Zentrale Stelle Verpackungsregister, 09/2021
- #3) <https://recyclclass.eu/recyclability/online-tool/>: test the recyclability of your plastic packaging
- #4) www.cotrep.fr: General Notice 70 “Impact of PA on the regeneration of flexible PE household packaging”, 12/2021
- #5) <https://recyclclass.eu/guidelines/natural-pe-flexible-films/>;
<https://recyclclass.eu/guidelines/coloured-pe-flexible-films/>
- #6) <https://guidelines.ceflex.eu>: D4ACE Guidelines – An Introduction, 06/2020
- #7) www.plastics.ellenmacarthurfoundation.org/upstream: Upstream innovations: A guide to packaging solutions
- #8) Guia para embalagens mais sustentáveis, Versão 2.0, Aldi/Reclay Group, 2020
- #9) <https://i2.wp.com/www.circularonline.co.uk/wp-content/uploads/2020/03/Screenshot-2020-03-05-at-09.59.57.png?ssl=1>, Part of Tesco’s 2 4R strategy
- #10) Valores empíricos/Estudos de mercado BASF SE (Formulações de filmes 2016, misturas de reciclagem 2019/2020)
- #11) Illing, G.: Makromolekulare Mehrstoffsysteme. Schlagfeste PA-PO-Legierungen, ein Beitrag zur Strukturaufklärung. Die Angew. Makrom. Chemie 95, 1 (83-108) 1981
- #12) DE19502819 “Tough PA 6 moulding composition produced from entirely recycled materials”; Grützner, R. E.; Koine, A. (1996)
- #13) Jiang C.; Filippi S.; Magagnin P.: Reactive compatibilizer precursors for LDPE/PA 6 blends, part II: Maleic anhydride grafted polyethylenes. Polymer 44, 8 (2411-2422) 2003
- #14) Projekt REFLEX, Abschlussbericht 2016
- #15) Estudo de mercado Conversio, realizado em nome da BASF SE, 2018
- #16) www.cyclos-htp.de: Standard CHI-C8-PEF-1 “Recycling application compatibility test for Polyethylene-(PE)-based flexible packaging”
- #17) www.cyclos-htp.de; CHI-C8-BFPE-2.0 “Preparation & Application of PE-based blown films”
- #18) Relatório final “Mechanisches Recycling von PE- und PP-basierten Mehrschicht-Verpackungsfolien mit Polyamid”; Institut cyclos-HTP GmbH, Aachen 09/2021
- #19) <https://recyclclass.eu/wp-content/uploads/2021/03/2020-PO-011-UBE-technology-approval-letter.pdf>, 2021
- #20) <https://recyclclass.eu/news/recyclability-of-flexible-polyethylene-with-pp-pa-novel-findings>, 2021
- #21) <https://ube.es/wp-content/uploads/2021/03/PIP-02-21-025-v2.pdf>, Plastics in Packaging 2021; Recycling of multilayer films containing Polyamides, Joint presentation BASF & Ube, CEFLEX General Meeting 03/2021
- #22) PA Recyclability Assessment Film Evaluation, Dow, 2021