

Reciclagem de Embalagens Poliméricas Contendo Filme de Alumínio Metálico Via Processamento Químico

Marcelo Dal Bó

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PGMAT
Departamento de Engenharia Mecânica – UFSC

Antônio P. G. Cardoso, Ciana Tancredo, Isaura Z. Mergen, Raquel N. Doneda, Adelamar F. Novaes, Débora C. de Faria
Departamento de Engenharia Química e Alimentos – EQA – UFSC

Resumo: Embalagens poliméricas contendo filme de alumínio, utilizadas para o acondicionamento de alimentos, foram recicladas via processamento químico com o auxílio de ácido sulfúrico e hidróxido de sódio. Os produtos provenientes desse processo de reciclagem foram os polímeros, com grau de impureza aceitável para reutilização em artigos plásticos com menores exigências e o sulfato de alumínio $[(Al_2SO_4)_3]$, utilizado como agente floculante em processos de tratamento de água e efluentes. Os testes de infravermelho (FTIR) e de chama realizados com os polímeros mostraram a presença de polietileno e poliéster, utilizados na fabricação deste tipo de embalagem.

Palavras-chave: *Reciclagem, polímero, alumínio, plástico, embalagens.*

Recycling of Aluminum Metallic Film Polymeric Packaging by Chemical Processing

Abstract: Polymer containing aluminum film used for packaging of foods was recycled by chemical processing with the aid of sulfuric acid and sodium hydroxide. The products obtained from the recycling process were polymer, free of impurities, and aluminum sulfate $[(Al_2SO_4)_3]$, which is used as flocculating agent in water treatment processes and effluent. Infrared (FTIR) and flame tests were performed to help characterizing the polymers. The tests showed the presence of polyethylene and polyester, which are products used in the manufacture of such packaging.

Keywords: *Recycle, polymer, aluminum, plastic, packaging of foods.*

Introdução

Os plásticos são polímeros orgânicos de alto peso molecular, sintéticos ou derivados de compostos orgânicos naturais, que podem ser moldados de diversas formas e repetidamente, normalmente por auxílio de calor e pressão, como é o caso dos termoplásticos. Os polímeros apresentam moléculas longas, cuja estrutura é formada pela repetição de pequenas unidades, denominadas monômeros^[1].

As propriedades e, conseqüentemente, as aplicações dos plásticos dependem da natureza química e física do polímero e devem ser adequadas às necessidades do produto final desejado, havendo muitas vezes a necessidade de processos químicos ou físicos adicionais para alcançar as propriedades requeridas. Estas características estão relacionadas com a natureza do(s) monômero(s), pela estrutura e peso molecular das cadeias poliméricas, pelo grau de cristalinidade e pelo nível de interação entre as cadeias do polímero^[2-4].

Nas últimas décadas, avanços tecnológicos na área de embalagens plásticas levaram ao aparecimento de polímeros com características especiais, como barreiras, resistência a altas temperaturas, neutralidade, soldabilidade, permeabilidade seletiva a gases e, ainda, a novos processos de conversão e transformação, o que resultou em embalagens plásticas com excelente desempenho e baixo custo. Ao mesmo tempo, os consumidores têm buscado melhor qualidade, mais segurança e conveniência dos alimentos acondicionados.

Fruto desta evolução são os filmes plásticos metalizados, objeto deste trabalho. Estes filmes são termoplásticos laminados, acrescidos de uma camada interna de alumínio com o objetivo de

aumentar a qualidade da embalagem. São destinados a acondicionar alimentos oferecendo praticidade, proteção e durabilidade ao produto, tornando-o cada vez mais atrativo ao consumidor. Como consequência disso, temos o crescente acúmulo deste material sendo descartado em aterros sanitários, causando grande impacto ao meio ambiente.

Direcionaram-se os estudos para o máximo aproveitamento dos constituintes desta embalagem, com os menores custos de operação e obtendo subprodutos que possam dar retorno ao investimento. A reciclagem desta embalagem consiste em separar o alumínio do(s) filme(s) polimérico(s). Obtendo-se como subproduto o sulfato de alumínio $[Al_2(SO_4)_3]$ a partir do alumínio metálico e o(s) próprio(s) polímero(s) que retornará(ão) às indústrias de embalagens para a confecção de novos produtos poliméricos.

As normas regulamentadoras das matérias primas para a confecção de embalagens restringem o uso do polímero obtido através desse processamento para uso em produtos menos nobres, tais como sacos de lixo. Isto se deve a possibilidade da ocorrência de contaminantes cuja identificação e retirada se tornaria inviável economicamente.

O estudo do processamento foi realizado em embalagens contendo uma parte polimérica e outra metálica, onde as mesmas eram dispostas em um conjunto Polímero-A/Alumínio metálico/Polímero-B.

Como os polímeros mais usados na fabricação destes filmes metálicos são o polietileno e poliéster, cujas características, quando

aliadas ao alumínio, oferecem maiores vantagens à embalagem. A seguir, apresentam-se algumas das características destes polímeros.

Poliétileno

O polietileno é um polímero largamente utilizado devido às suas características estruturais e propriedades. O que diferencia os principais tipos de polietileno é a presença de ramificações na cadeia polimérica. Essas ramificações podem ser geradas por diferentes mecanismos. Um fator importante é a escolha do catalisador, a partir do qual se pode controlar o teor de comonômeros incorporados na cadeia polimérica, o tipo e a distribuição de ramificações; características essas que influenciam diretamente na densidade, cristalinidade, propriedades e assim nas aplicações desses polímeros^[5].

A temperatura de serviço, que especifica o range onde existe segurança na trabalhabilidade com o polímero, pode variar entre -40 °C a 96 °C^[6]. A estrutura básica do polietileno é $(-CH_2-)_n$, com ramificações, ou cadeias laterais em maior ou menor quantidade, derivadas do processo de polimerização. Estas ramificações influenciam consideravelmente nas características do material, já que determinam a densidade do polietileno, para qual é classificado em quatro tipos (de acordo com a norma ASTM D 1248-84, de 1997):

- Tipo I: densidade 0,910 – 0,925 g.cm⁻³ (polietileno de baixa densidade);
- Tipo II: densidade 0,926 – 0,940 g.cm⁻³ (polietileno de média densidade);
- Tipo III: densidade 0,941 – 0,959 g.cm⁻³ (polietileno de alta densidade);
- Tipo IV: densidade 0,960 g.cm⁻³ (polietileno de elevada densidade).

Poliéster

O poliéster é um polímero que pode ser produzido na forma saturada ou insaturada. Poliésteres saturados podem ser formados em duas etapas, condensação do ácido e do álcool, formando uma resina solúvel e, após, a adição de um agente de interligação, para formar uma resina termoestável.

Os poliésteres insaturados são ésteres complexos formados pela reação de um diálcool (glicol) e um anidrido dibásico (diácido) com liberação de uma molécula de água como radical. Em virtude da reação ocorrer nas duas extremidades da cadeia, é possível obter moléculas muito grandes e multiplicidade de grupos ésteres. O poliéster insaturado é obtido quando pelo menos um dos compostos a serem misturados contém insaturações. A denominação insaturado é proveniente da presença de duplas ligações presentes na sua cadeia molecular^[7].

Os poliésteres termoplásticos são conhecidos quimicamente como tereftalato de polibutileno (PBT), tereftalato de politetrametileno (PTMT) e tereftalato de polietileno (PET). São materiais produzidos pela polimerização de um ácido dicarboxílico e um glicol, ou bifenol^[8]. Atualmente é uma das resinas termoplásticas mais populares e com uma das maiores taxas de crescimento na aplicação como material de embalagem. Isto se deve às suas excelentes propriedades, como exemplo: Elevada resistência mecânica; Aparência nobre (brilho e transparência); Excelente barreira a gases; Facilidade de impressão; Flexível e estável a diversas temperaturas e ótima estabilidade dimensional.

O contínuo desenvolvimento de novos produtos poliméricos e processos de produção oferecem inúmeras opções de embalagens plásticas com características especiais. Resistência a altas temperaturas e grande durabilidade são características visadas

para garantir a qualidade do produto acondicionado. Os filmes poliméricos metalizados com alumínio surgiram com o intuito de suprir necessidades do mercado e o seu consumo aumentou na ordem desta evolução. Com isso, fica evidente a necessidade de seu reaproveitamento, contribuindo assim para um crescimento econômico, porém com sustentabilidade.

A proposta deste trabalho é a reciclagem deste tipo de embalagem polimérica-metálica-polimérica, diminuindo o impacto ambiental causado pelo seu descarte e poupando reservas de matérias-primas.

O presente trabalho apresenta como objetivos:

- Recuperar os filmes poliméricos presentes nas embalagens utilizadas para o acondicionamento de produtos alimentícios;
- Recuperar o alumínio presente na embalagem, obtendo sulfato de alumínio como produto final;
- Minimizar o impacto ambiental causado por um resíduo industrial com grande tempo de degradação;
- Obter produtos da reciclagem com qualidade suficiente para serem reutilizados posteriormente.

Estudos recentes realizados com materiais similares^[9,10] evidenciam a importância do tema proposto neste trabalho, porém a metodologia aplicada nesse proporciona a reutilização de 100% da embalagem a ser reciclada, através de um processamento químico.

Materiais e Metodologia

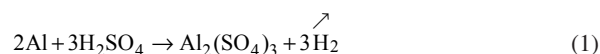
Para o desenvolvimento do presente trabalho utilizou-se os seguintes materiais:

- Embalagens plásticas com filme metálico; ácido sulfúrico 1% (em volume), hidróxido de sódio 10N e água destilada.

Para a realização dos ensaios laboratoriais foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Agitador magnético com aquecimento; balança analítica; bomba de vácuo; estufa; mufla; pHmetro; termômetro.

A metodologia aplicada para os ensaios de laboratório baseou-se inicialmente em reagir todo o alumínio metálico das amostras poliméricas com o ácido sulfúrico, resultando assim em um sal solúvel em água, o sulfato de alumínio, segundo a reação 1.

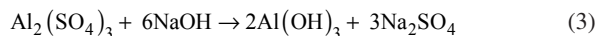
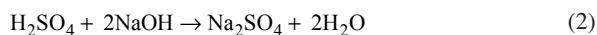


Para isso, iniciou-se triturando as amostras das embalagens contendo polímero/alumínio/polímero com o auxílio de uma tesoura aumentando assim a área superficial das amostras, facilitando as reações e diminuindo o tempo de residência no reator de bancada (béquer). Pesou-se aproximadamente 5,0000 ± 0,0001 g da amostra na balança analítica, inserindo-a em béquer o qual continha previamente 300 mL de uma solução de ácido sulfúrico (P.A.) a uma concentração de 1% (em volume), controlou-se a temperatura em 50 ± 5 °C com o auxílio de um termômetro. Como estequiometricamente, para estas quantidades de reagentes, existia excesso de ácido sulfúrico, realizaram-se várias bateladas visando reagir todo o ácido com o alumínio presente nas amostras poliméricas. O número de bateladas foi dependente do tempo necessário para a reação entre o ácido sulfúrico e o alumínio, quando o tempo de reação apresentou-se elevado, a realização de mais bateladas tornou-se inviável, então se substituiu a solução de ácido sulfúrico.

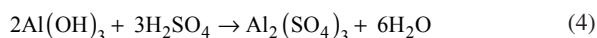
Após cada batelada, separou-se o polímero da solução ácida com o auxílio de um funil e papel filtro. O polímero foi lavado com água e seco em estufa a uma temperatura inferior a temperatura de sua degradação.

Após várias bateladas, reagindo à solução de ácido sulfúrico com o alumínio metálico, obteve-se a solução saturada com o

sulfato de alumínio mais ácido sulfúrico residual, iniciou-se então outro procedimento que visa à separação deste sal na forma sólida e purificada. Para tanto foi necessário transformar o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ em $\text{Al}(\text{OH})_3$, até $\text{pH} = 7$ segundo as reações 2 e 3.



Esta rota é necessária para realizar-se a purificação do sulfato de alumínio, já que a solução efluente do reator contém ácido sulfúrico residual. Para separar o sulfato de sódio mais água do hidróxido utilizou-se um funil e papel filtro, já que houve a precipitação do hidróxido de alumínio. Com o hidróxido filtrado e separado, adicionou-se a este uma solução de ácido sulfúrico 1% até $\text{pH} = 3$, garantindo assim que todo o hidróxido se converta em sulfato de alumínio, desta vez com pureza aceitável para posterior utilização, conforme a reação 4.



Determinou-se também o percentual de alumínio nos polímeros realizando-se a calcinação de 10 g de polímero em mufla a uma temperatura de 500°C por 2 horas.

Após a obtenção do sulfato de alumínio com alto grau de pureza, realizaram-se testes desse produto como agente floculante, utilizando-o para a purificação de água com corante têxtil.

A Figura 1 ilustra o fluxograma do processamento para a reciclagem do polímero com filme metálico de alumínio. O dimensionamento dos equipamentos é dependente de um balanço de massa sobre o processo, o qual irá depender da quantidade de polímero que se deseja reciclar por período de tempo. Como o

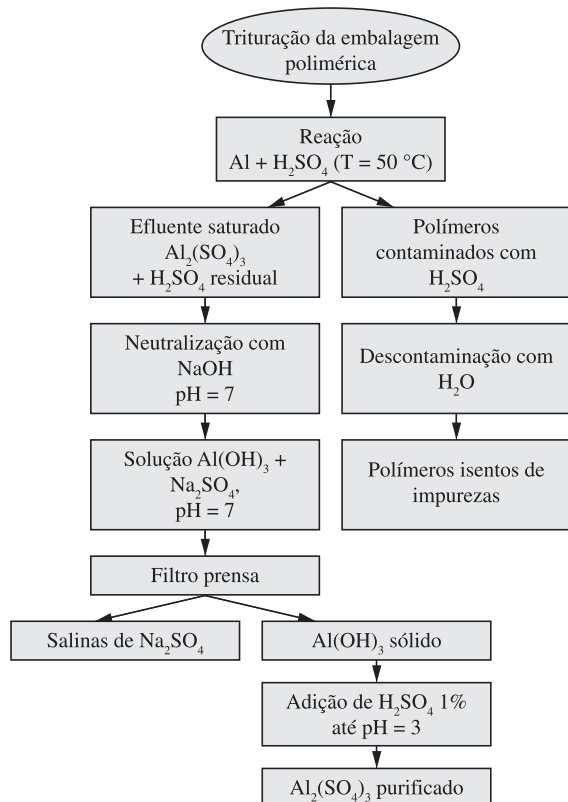


Figura 1. Fluxograma ilustrativo do processo de reciclagem.

dimensionamento dos equipamentos não faz parte dos objetivos, esse tema não será abordado no presente trabalho.

Resultados Experimentais

Caracterização dos polímeros

A caracterização dos polímeros foi realizada com o método de infravermelho (FTIR) e o teste de chama.

Infravermelho

O infravermelho consiste na determinação de um polímero através da comparação de espectros. Obtêm-se o espectro da amostra e compara-se com o respectivo espectro padrão. A chamada radiação infravermelha (IR) corresponde à parte do espectro situada entre as regiões do visível e das micro-ondas. Uma correlação pico a pico é uma excelente evidência para identificar uma amostra, através da comparação da amostra com um espectro padrão.

Realizou-se a caracterização das amostras de polímeros com o auxílio da técnica de Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), sendo uma técnica de análise mais rápida, a qual a luz infravermelha é guiada através de um interferômetro. Após passar pela amostra o sinal medido é o interferograma, realizando-se uma transformada de Fourier no sinal resulta-se em um espectro idêntico ao da espectroscopia IR convencional (dispersiva).

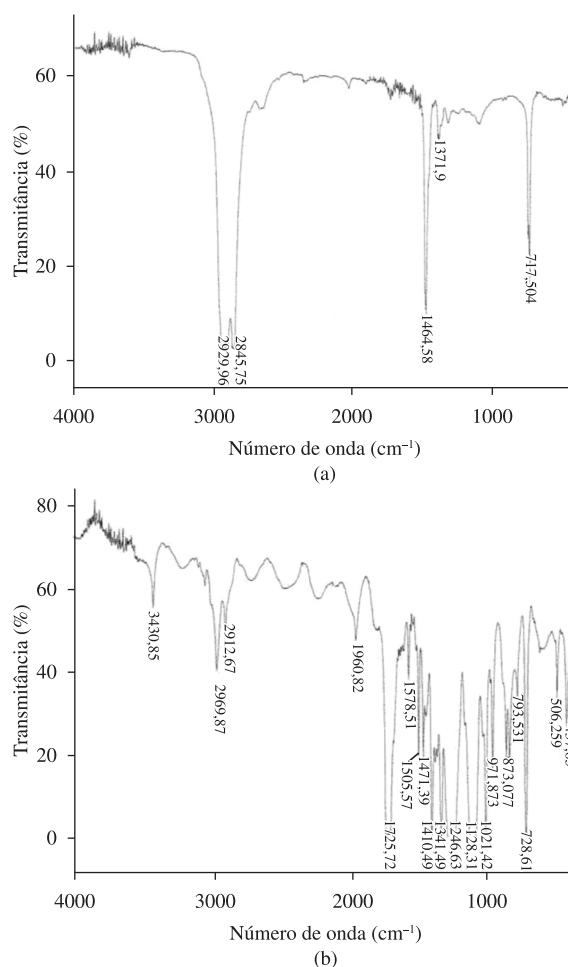
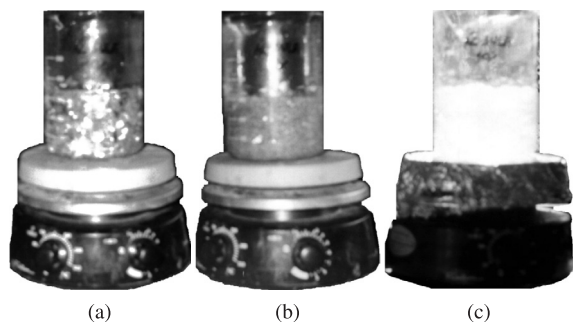
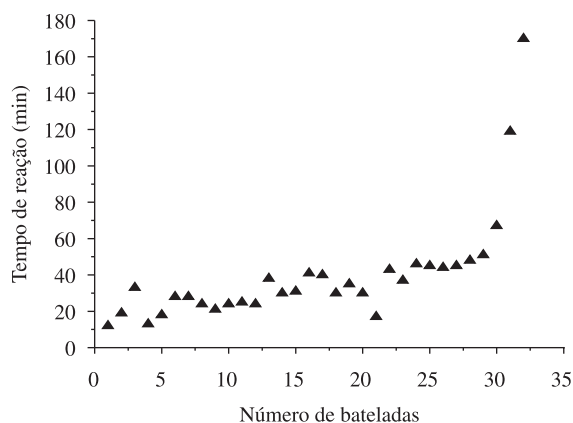
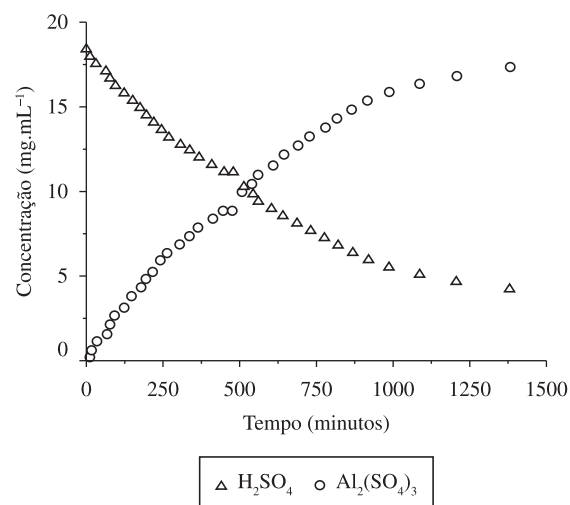


Figura 2. Espectro de infravermelho das amostras de polímeros.

Tabela 1. Resultado do teste de chama dos polímeros.

Amostra	Cor da chama	Odor	Resultado
1	Amarela	Parafina	Poliétileno
2	Reluzente com fuligens	Não apresentou	Poliéster

**Figura 3.** Desenvolvimento da reação 1, entre o ácido sulfúrico e o alumínio, a) início entre 0 a 5 minutos, b) extração entre 5 a 12 minutos, e c) final com todo alumínio dissolvido.**Figura 4.** Tempo de reação vs. o número de bateladas.**Figura 5.** Concentração de reagente e produto de acordo com o tempo de reação.

Teste da chama

Caracterizou-se o polímero através da queima da amostra. De acordo com a cor da chama e o odor da mesma, pôde-se determinar a composição do material.

Com os resultados da análise do infravermelho obtivemos o polietileno (Figura 2a), a outra amostra permaneceu indefinida entre poliamida e poliéster (Figura 2b).

Para a definição correta dos polímeros realizou-se o teste de chama, já que a cor da chama e odor da poliamida e do poliéster são bem distintos. Os resultados resumem-se na Tabela 1.

Obtenção do sulfato de alumínio

Os resultados da reação em batelada no reator de bancada, segundo a Equação 1, são ilustrados na Figura 3, onde: a) compreende o início da reação, b) a extração do alumínio presente na amostra de polímero pelo ácido sulfúrico, e c) o término da batelada.

Visando o consumo total do ácido sulfúrico, realizaram-se várias bateladas até que o tempo de reação tornou-se consideravelmente inviável para a continuidade do processo. Ilustra-se na Figura 4 o resultado do número de bateladas versus o tempo de reação para extração completa do alumínio metálico. Verificou-se que a partir de 30 bateladas o tempo de residência no reator para a extração completa do alumínio é demasiadamente alto, isto se deve ao consumo do ácido sulfúrico e também ao excesso de sulfato de alumínio já presente na solução. Portanto para 300 mL de ácido sulfúrico 1% (em volume) pôde-se realizar 30 bateladas de 5 g de polímero contendo alumínio metálico.

As concentrações de H_2SO_4 (reagente) e $Al_2(SO_4)_3$ (produto) são ilustradas na Figura 5, de acordo com o total de bateladas realizado.

A análise do percentual de alumínio nos polímeros resultou em uma massa final de óxido de alumínio de aproximadamente 0,095 g, para 10 g de amostra. Portanto, o percentual encontrado de alumínio metálico nos polímeros foi de aproximadamente 0,5%. Assim, aplicando uma relação estequiométrica, determinou-se a quantidade necessária de ácido sulfúrico para a reação 1, acima descrita; sendo então, verificado que o número máximo de bateladas possíveis seria de 43, porém, como interrompeu-se o processo na trigésima batelada devido ao excessivo tempo de reação, permaneceu ácido sulfúrico residual após o processo no reator. A Figura 5 ilustra este comportamento, decorrente disto realizou-se a purificação da solução de acordo com as Equações 2 e 3.

Após a reação completa de extração do alumínio do polímero pelo ácido sulfúrico notamos, na Figura 6, a diferença entre o polímero antes e após o processo de reciclagem. Nota-se que todo o alumínio presente inicialmente na amostra de polímero foi extraído com sucesso, sendo que o produto polimérico reciclado possui características apropriadas para a sua reutilização. O processo empregado com a utilização de ácido sulfúrico mostrou-se eficaz mesmo com o alumínio metálico presente entre as camadas poliméricas, o sucesso dependeu evidentemente de uma boa trituração realizada inicialmente nas embalagens.

Outro subproduto pretendido neste trabalho foi o sulfato de alumínio, após a realização do procedimento experimental para a sua purificação, este foi testado como coagulante/floculante em uma solução aquosa de tinta, amplamente utilizada na área têxtil. A Figura 7 mostra o ensaio de decantação realizado, evidenciando que o sulfato de alumínio proveniente da metodologia aplicada possui excelente aplicação como floculante, podendo ser utilizado para esta finalidade.

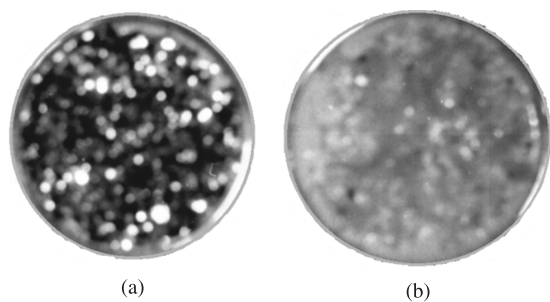


Figura 6. Comparação entre o polímero: a) antes, e b) após o processo de reciclagem.

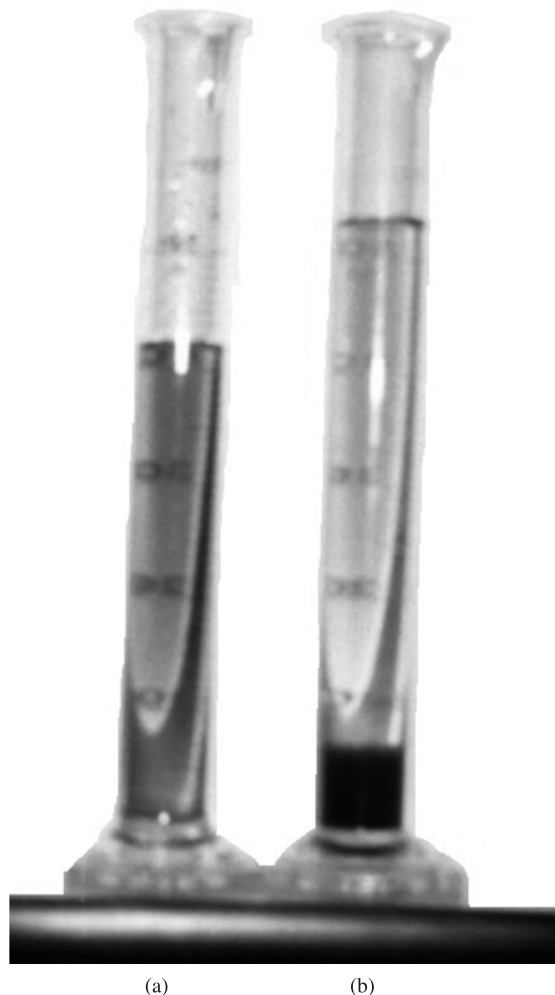


Figura 7. Teste de sedimentação a) antes, e b) após a adição do sulfato de alumínio.

Considerações Finais

A metodologia aplicada mostrou-se eficiente para a reciclagem de embalagens poliméricas com filme de alumínio metálico. Com o processamento químico utilizado, via extração química, foi possível a separação dos dois polímeros presentes na embalagem

dissolvendo o filme de alumínio metálico com o auxílio de ácido sulfúrico. A partir da caracterização dos polímeros evidenciou-se a presença de polietileno e poliéster utilizados neste tipo de embalagens para o acondicionamento de produtos alimentícios. Após o processo de reciclagem, estes dois polímeros podem ser reaproveitados para a confecção de produtos poliméricos com menores exigências técnicas, como por exemplo, embalagens destinadas ao acondicionamento de resíduos sólidos (lixo). O sulfato de alumínio obtido pela metodologia descrita apresentou ótimos resultados como agente floculante, podendo ser utilizado em processos de tratamento de água e efluente líquido. O processo de reciclagem deste resíduo, até então sem destino ecologicamente correto, promove um avanço ambiental considerável, visto que o tempo de degradação é excessivamente alto em aterros sanitários.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Professor Adelamar Ferreira Noaves pelo apoio e orientação nas pesquisas, e também a CAPES pelo auxílio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. Sarantópoulos, C. I. G. L.; Oliveira, L. M.; Coltro, L.; Alves, R. M. V. & Garcia, E. E. C. - "Embalagens plásticas flexíveis: Principais polímeros e avaliação de propriedades", CETEA/ITAL, Campinas (2002).
2. Alves, R. M. V.; Oliveira, L. M.; Coltro, L.; Garcia, E. E. C.; Sarantópoulos, C. I. G. L. & Padula, M. - "Ensaio para Avaliação de Embalagens Plásticas Rígidas", Centro de Tecnologia de Embalagem - CETEA, Campinas (1998).
3. Clough, R. L. & Shalaby, S. W. - "Radiation effects on polymers", American Chemical Science, Washington (1991). <http://dx.doi.org/10.1021/bk-1991-0475>
4. Marck, J. E.; Eisenberg, A. - "Physical properties of polymers", ACS Professional Reference Book, Washington (1993).
5. Coutinho, F. M. B.; Mello, I. L. & Santa Maria, L. C. - *Polímeros*, **13**, p.1 (2003).
6. Oliveira, G. H.; Guimaraes, V. A.; Botelho, E. C. - *Polímeros*, **19**, p.305 (2009).
7. Ortenzi, A. - "A fibra de vidro em matrizes poliméricas e cimentícias e seu uso estrutural em construção civil: O estado da arte", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, Brasil (2007).
8. Garcia, E. E. C. - *Bol. Tecnol. Desen. Embalagens*, **9**, p.1 (1997).
9. Instituto de Tecnologia do Paraná - TECPAR. - "Solução tensoativa utilizada no processo de reciclagem de plásticos, para limpeza e separação do alumínio", BR n. PI0006641-9 A2, 15 dez. 2000, 01 jun. 2010.
10. Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP. - "Blendas de poli(tereftalato de etileno) (PET) com o composto PEAL (polietileno de baixa densidade/alumínio) obtidas de reciclagem de embalagens assépticas", BR n. PI0404146-1 A2, 17 set. 2004, 02 maio 2006.

Enviado: 07/09/10

Reenviado: 16/02/11

Aceito: 21/02/11

DOI: 10.1590/S0104-14282011005000056