



Controlo da Qualidade na Indústria dos Plásticos Flexíveis

ÂNGELA SOFIA LOBÃO CARVALHO

novembro de 2018

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RAMO QUALIDADE



Orientação:
Co-Orientação:



Agradecimentos

Ao Dr. Paulo Silva pela orientação nesta dissertação, disponibilidade e simpatia no decorrer do trabalho.

À Dr.^a Elvira Freitas, a minha orientadora na Vizelpas neste projeto, pela ajuda e pelo tempo dispensado na orientação deste trabalho.

À Maria, responsável do laboratório da Vizelpas e minha coorientadora, por todos os conhecimentos transmitidos, pela ajuda e disponibilidade na empresa. Agradeço também a simpatia e a paciência para o esclarecimento de dúvidas e, sobretudo, o incentivo que me transmitiu durante a realização deste trabalho.

Agradeço também ao João e à Ana, técnicos de laboratório, que me acompanharam todos os dias no laboratório, por todos os ensinamentos sobre os ensaios laboratoriais a filmes plásticos flexíveis, pela disponibilidade demonstrada para me ajudarem e também pela simpatia e boa disposição.

À Vizelpas por me ter dado a oportunidade de realizar o meu estágio curricular e a todos os colegas de trabalho da Vizelpas que me receberam muito bem e tentaram sempre integrar-me.

Ao Cláudio, meu namorado, pelo apoio incondicional nos momentos mais difíceis e por acreditar sempre em mim.

Aos meus amigos pela amizade e companheirismo que me transmitiram durante toda a minha caminhada.

Agradeço à minha mãe, ao meu pai e ao meu irmão Afonso, que são o meu suporte e principal apoio, pela paciência que tiveram comigo e porque nunca me deixaram desanimar.

Por último, e de forma muito especial agradeço ao meu irmão Zé que apesar de não ter presenciado grande parte dos momentos que vivi nesta caminhada, me transmitiu força mesmo sem ele próprio saber, força para continuar e não baixar os braços, e espero que ele também consiga ter força para superar a etapa menos boa pela qual está a passar. Esta dissertação é para ti mano!

Resumo

Atualmente, a indústria alimentar está cada vez mais exigente relativamente aos produtos que fabrica e comercializa. A embalagem é fundamental para esta indústria pois permite a conservação, proteção, informação e conveniência do produto, logo tem que estar em constante inovação com o objetivo de cativar o consumidor com novas propriedades e funcionalidades e cumprir com a legislação em vigor.

Neste trabalho, inicialmente, foram adquiridas as competências necessárias acerca do controlo da qualidade interno da Vizelpas e apoio ao desenvolvimento. Para isso, efetuou-se o controlo desde a receção das matérias-primas para extrusão (grânulos) através de uma nova técnica ainda não utilizada pela Vizelpas, Espectrofotometria de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR) acoplado com ATR (Reflexão Total Atenuada), até ao controlo do produto acabado, de acordo com os Planos de Controlo Laboratoriais existentes. Através deste controlo da matéria-prima por FTIR-ATR será possível perceber se os problemas na produção se conseguem antecipar, verificando se a matéria-prima está conforme ou não. Foi também um trabalho que permitiu com rapidez e rigor a identificação de polímeros base em diversos filmes.

Relativamente ao controlo da qualidade à receção de matérias-primas para co-extrusão e verificação das especificações de filmes de clientes da indústria farmacêutica existem critérios de correlação para a aceitação do material.

Houve também o interesse em comparar os espectros da matéria-prima de extrusão e o filme co-extrudido correspondente com o objetivo de através dos espectros da superfície destes materiais verificar se a estrutura molecular do polímero em filme é influenciada pelo processo de produção quando comparada com a matéria-prima que lhe deu origem.

Numa segunda fase, o trabalho desenvolvido teve como objetivo desenvolver novas formulações da estrutura de polietileno tereftalato laminada com polietileno de baixa densidade (PET/PEBD), tendo por base duas formulações *standard* da Vizelpas, já comercializadas pela empresa. Em concreto, pretende-se estudar as melhorias destas duas formulações *standard*. Foram produzidas três novas formulações, que foram estudadas com profundidade, através da avaliação de vários parâmetros, para avaliar se os novos materiais teriam melhores propriedades e maquinabilidade relativamente às *standard*.

Em termos globais, concluiu-se que o equipamento de FTIR revelou-se muito útil para a Vizelpas no que diz respeito à identificação de polímeros, mas nem tanto para despistar os problemas de produção logo na receção das matérias-primas pois estavam todas

conformes e mesmo assim ocorreram alguns problemas na produção. No estudo dos novos laminados de PET/PEBD verificou-se essencialmente que a distribuição do polietileno linear de baixa densidade metaloceno (PELBD-M) e polietileno linear de baixa densidade octeno (PELBD-O) nas camadas do filme das várias formulações foi o fator que teve uma maior influência nas propriedades mecânicas e de soldadura do filme. Para o coeficiente de atrito (COF) observou-se que aumentava quando o polietileno de alta densidade (PEAD) estava presente na formulação. Desta forma, concluiu-se que: o filme com a formulação *standard* 20%O-1C (20% de PELBD-O na camada de soldadura) conseguiu obter melhores propriedades do que o filme com a nova formulação 20%O+PEAD-1C (20% de PELBD-O na camada de soldadura, com PEAD); os filmes com as novas formulações 30%M-5C (30% de PELBD-M distribuído nas cinco camadas do filme) e 20%M-1C (20% de PELBD-M na camada de soldadura) obtiveram melhores propriedades que o filme com a formulação *standard* 20%M-5C (20% de PELBD-M distribuído nas cinco camadas do filme) usada pela empresa e, quanto à comparação entre os filmes com a formulação 20%M-5C e 20%O+PEAD-1C, não se conseguiram obter os resultados esperados, ou seja, perceber se o PELBD-O e o PELBD-M são equivalentes ou diferem no que toca a propriedades de soldadura e mecânicas. A alteração da espessura do filme não resultou em mudanças significativas no fator de rotura, na percentagem de alongamento e na resistência ao impacto do dardo. Os valores do *flex crack*, módulo de elasticidade e resistência à tração diminuem com o aumento da espessura e, por outro lado, a resistência à perfuração aumenta com o aumento da espessura.

Palavras-chave: embalagem, filme flexível, FTIR-ATR, PET/PEBD, PELBD-M, PELBD-O, espessura.

Abstract

Presently, the food industry is increasingly demanding with regard to the products it manufactures and markets. Packaging is fundamental for this industry because it allows conservation, protection, information and convenience of the product, so it has to be in constant innovation with the objective of captivating the consumer with new properties and functionalities and comply with the legislation in force.

In this work, initially, the necessary competences were acquired regarding Vizelpas internal quality control and development support. For this, the control was carried out from the reception of raw materials for extrusion (granules) through a new technique not yet used by Vizelpas, Fourier Transform Infrared Spectrophotometry (FTIR) coupled with ATR (Total Attenuated Reflection), until control of the finished product, according to the existing Laboratory Control Plans. Through this control of the raw material by FTIR-ATR it will be possible to see if the production problems can anticipate, checking if the raw material is compliant or not. It was also a work that quickly and rigorously allowed the identification of base polymers in several films.

In relation to the quality control to the reception of raw materials for co-extrusion and verification of the specifications of films of customers of the pharmaceutical industry there are correlation criteria for the acceptance of the material.

There was an interest in comparing the spectra of the extrusion feedstock and the corresponding coextruded film with the aim of through the surface spectra of these materials to verify whether the molecular structure of the film polymer is influenced by the production process when compared to the raw material that gave rise to it.

In a second phase, the work developed had the objective of developing new formulations of polyethylene terephthalate laminated with low density polyethylene (PET / LDPE), based on two standard Vizelpas formulations, already marketed by the company. In particular, it is intended to study the improvements of these two standard formulations. Three new formulations were produced, which were studied in depth, through the evaluation of several parameters, to evaluate if the new materials would have better properties and machinability than the standard ones.

Overall, it was concluded that FTIR equipment proved to be very useful for Vizelpas with regard to the identification of polymers, but not so much to dispel production problems as soon as the raw materials were received, even so some problems occurred in production. In the study of the new PET / LDPE laminates it was essentially found that the distribution of linear low density metallocene polyethylene (PELBD-M) and linear low

density polyethylene (PELBD-O) in the film layers of the various formulations was the factor which had a greater influence on the mechanical and welding properties of the film. For the coefficient of friction (COF) it was observed that it increased when the high density polyethylene (HDPE) was present in the formulation. Thus, it was concluded that: the film with the standard formulation 20% O-1C (20% of PELBD-O in the welding layer) was able to obtain better properties than the film with the new formulation 20% O + HDPE-1C (20% of PELBD-O in the welding layer, with HDPE); the films with the new formulations 30% M-5C (30% of PELBD-M distributed in the five layers of the film) and 20% M-1C (20% of PELBD-M in the welding layer) obtained better properties than the film with the 20% M-5C standard formulation (20% of PELBD-M distributed in the five layers of the film) used by the company and, for the comparison between the films with the 20% M-5C and 20% O + HDPE-1C formulation, it has not been possible to obtain the expected results, ie, to determine whether the PELBD-O and the PELBD-M are equivalent or different in terms of welding and mechanical properties. The change in film thickness did not result in significant changes in the breaking factor, percent elongation and impact strength of the dart. The values of flex crack, modulus of elasticity and tensile strength decrease with increasing thickness and, on the other hand, resistance to drilling increases with increasing thickness.

Keywords: packaging, flexible film, FTIR-ATR, PET/LDPE, PELBD-M, PELBD-O, thickness.

Índice

Agradecimentos.....	iii
Resumo	v
Abstract.....	vii
Índice de Figuras	xi
Índice de Tabelas.....	xv
1. Introdução	1
1.1. Enquadramento e Apresentação do Trabalho.....	1
1.2. Apresentação da Empresa.....	2
1.3. Organização da Tese.....	5
2. A embalagem.....	7
2.1. A história da embalagem.....	7
2.2. A função da embalagem	9
2.3. Interação embalagem/género alimentício.....	11
2.4. Migração	12
2.5. Propriedades barreira	13
2.6. Tipos de embalamento.....	14
2.6.1. Embalamento vertical.....	15
2.6.2. <i>Flow pack</i>.....	16
2.6.3. <i>Lidding</i>.....	17
3. Principais tipos de polímeros e resina utilizados.....	19
3.1. Polietileno.....	21
3.2. Polietileno tereftalato	24
3.3. Adesivos de laminação.....	26
4. Produção de filmes plásticos flexíveis na Vizelpas	27
4.1. Co-extrusão.....	27
4.2. Impressão.....	31
4.3. Laminação	32
5. Propriedades de filmes plásticos flexíveis.....	35
5.1. Propriedades mecânicas	35
5.2. Propriedades de superfície.....	37
5.3. Propriedades de soldadura	39
6. Métodos de ensaio.....	41
6.1. Teste de FTIR.....	41
6.2. Determinação das Propriedades de Tração.....	43

6.3.	Determinação da Resistência à Perfuração	45
6.4.	Determinação da Resistência ao Impacto pelo Dardo	47
6.5.	Determinação da Resistência ao <i>Flex Crack</i>	49
6.6.	Determinação do Coeficiente de Atrito	50
6.7.	Determinação do <i>Hot-Tack</i>	51
6.8.	Determinação da Resistência da Soldadura	53
7.	Resultados e Discussão	55
7.1.	Resultados FTIR	55
7.1.1.	Controlo da qualidade à receção de matérias-primas para extrusão (grão) através da criação de uma biblioteca de padrões	55
7.1.2.	Estudo de caso	57
7.1.3.	Influência do processo de co-extrusão nos materiais poliméricos, analisada por FTIR-ATR.....	58
7.1.4.	A importância do FTIR no desenvolvimento e caracterização de filmes laminados da concorrência	60
7.2.	Estudo do laminado PET/PEBD	67
7.2.1.	Aprovação de novas formulações face às <i>standard</i>	68
7.2.1.1.	Comparação da formulação 20%O-1C com a 20%O+PEAD-1C	69
7.2.1.2.	Comparação da formulação 20%M-5C com as 30%M-5C e 20%M-1C	72
7.2.1.3.	Comparação da formulação 20%M-5C com a 20%O+PEAD-1C	78
7.2.2.	Influência da espessura.....	80
8.	Conclusão e Sugestões para trabalhos futuros.....	85
	Bibliografia.....	89
	Anexos	93
	Anexo A – Tabelas da influência da espessura na direção TD.....	93

Índice de Figuras

Figura 1. 1 - Exemplos de filmes produzidos na Vizelpas: a) PEBD extrudido, b) PEBD impresso e c) laminado PET/PEBD.....	1
Figura 1. 2 - Mapa com indicação GPS de como chegar à Vizelpas.....	3
Figura 1. 3 - Fluxograma geral do macroprocesso de fabrico de filmes plásticos flexíveis da Vizelpas.	3
Figura 1. 4 - Laboratório da Vizelpas: a) laboratório com temperatura e humidade controladas e b) laboratório com temperatura adequada.....	5
Figura 2. 1 - Embalagem de perfume do século XIX.....	8
Figura 2. 2 - Léo Baekeland.....	8
Figura 2. 3 - Principais aplicações dos plásticos a nível europeu.	9
Figura 2. 4 - Filme laminado PET/PEBD.....	10
Figura 2. 5 - Esquema representativo das interações alimento/embalagem/meio externo em embalagens plásticas.....	11
Figura 2. 6 - Concentração do elemento migrante no alimento <i>versus</i> tempo.....	12
Figura 2. 7 - Exemplos de filmes barreira PET laminado com PEBD EVOH PEBD.	13
Figura 2. 8 - Exemplo de uma máquina de enchimento e selagem vertical para embalagem de produtos em sacos.	15
Figura 2. 9 - Exemplos de embalagens <i>flow pack</i>	16
Figura 2. 10 - Exemplo de uma embaladora <i>flow pack</i>	17
Figura 2. 11 - Exemplo de uma linha de produção de embalagem <i>lidding</i>	17
Figura 2. 12 - Exemplo de uma embalagem embalada por <i>lidding</i>	18
Figura 3. 1 - Modelo de um polímero semicristalino.....	19
Figura 3. 2 - Exemplos de matérias-primas para extrusão (grão) testadas por FTIR-ATR: a) PA, b) PEBD, c) EVA (Etileno Acetato de Vinilo) e d) EVOH.....	20
Figura 3. 3 - Reação de polimerização do etileno.	21
Figura 3. 4 - Catalisadores para a produção do PE.	22
Figura 3. 5 - Fórmula genérica do metaloceno.	24
Figura 3. 6 - Reação do ácido tereftálico e etileno glicol originando o PET.....	25
Figura 3. 7 - Filme de PET.....	25
Figura 3. 8 - Reação de polimerização para a formação do uretano.	26
Figura 4. 1 - Vista de corte de uma extrusora e os seus constituintes.	27
Figura 4. 2 - Extrusora e doseador/carregador de uma co-extrusora da Vizelpas.....	28
Figura 4. 3 - Esquema do processo de filme em balão.	29

Figura 4. 4 - Marcador de tratamento corona em filme co-extrudido.....	30
Figura 4. 5 - Extrusora da Vizelpas de 9 camadas.....	31
Figura 4. 6 - Uma Impressora flexo de 8 cores da Vizelpas.....	32
Figura 4. 7 - Estufa onde se encontram as bobines a estabilizar na Vizelpas.....	33
Figura 4. 8 - Laminadora da Vizelpas.....	34
Figura 5. 1 - Curva de tensão vs deformação de um filme flexível.....	36
Figura 5. 2 - Efeito produzido numa gota quando colocada num filme não tratado e tratado.	38
Figura 5. 3 - Etapas do processo de selagem entre duas superfícies.....	39
Figura 6. 1 - FTIR acoplado com ATR.....	41
Figura 6. 2 - Sequência de acontecimentos para a realização do ensaio.....	42
Figura 6. 3 - Filmes laminados da concorrência.....	42
Figura 6. 4 - Sequência de acontecimentos para a realização do teste por transmissão.....	43
Figura 6. 5 - Equipamento Universal de Ensaios para determinar as propriedades de tração.	43
Figura 6. 6 - Corte dos provetes na direção TD para o teste de tração.....	44
Figura 6. 7 - Marcação da distância de 5 cm entre as garras nos provetes.....	44
Figura 6. 8 - Ensaio da determinação da resistência à tração.....	45
Figura 6. 9 - Acessórios usados para o teste da perfuração.....	46
Figura 6. 10 - Preparação dos provetes com o auxílio do molde circular.....	46
Figura 6. 11 - Colocação do provete no equipamento (a) e a ponta metálica é adicionada à célula de carga (b).....	47
Figura 6. 12 - Ensaio de resistência à perfuração.....	47
Figura 6. 13 - Equipamento para o ensaio de impacto pelo dardo.....	48
Figura 6. 14 - Posição no equipamento onde se coloca o dardo para cada um dos métodos (a) e também os dardos utilizados (b).....	48
Figura 6. 15 - Sequência de movimentos realizados pelo equipamento.....	49
Figura 6. 16 - Frasco com a solução de propanol com rodamina B e filme coberto com essa solução.....	49
Figura 6. 17 - Contagem de pinholes.....	50
Figura 6. 18 - Templates usados na determinação do COF.....	50
Figura 6. 19 - Teste da determinação do COF.....	51
Figura 6. 20 - Ecrã do equipamento de COF onde se podem ler os valores obtidos.....	51
Figura 6. 21 - Equipamento para determinar o <i>Hot-tack</i>	52
Figura 6. 22 - Corte dos provetes numa guilhotina.....	52

Figura 6. 23 - Colocação do provete no equipamento para a realização do teste.....	52
Figura 6. 24 - Selagem entre dois filmes.....	53
Figura 6. 25 - Medição da abertura entre os dois filmes.	53
Figura 6. 26 - Selagem do filme.....	54
Figura 6. 27 - O provete é colocado nas garras do equipamento e verifica-se: a) deslaminação e b) estiramento do filme com abertura da solda.	54
Figura 7. 1 - Amostra de PA rececionada, acondicionada e identificada.....	56
Figura 7. 2 - Sobreposição do espectro de PA rececionada com o espectro da PA padrão. ...	57
Figura 7. 3 - Sobreposição do espectro do filme PA PEBD da Vizelpas com o espectro do filme da concorrência.....	58
Figura 7. 4 - Sobreposição dos espectros do grão e do filme de PEBD.....	59
Figura 7. 5 - Sobreposição dos espectros do grão PA e do filme PA PEBD (lado PA).	59
Figura 7. 6 - Sobreposição dos espectros da amostra desconhecida 1 (lado ST) e de um filme PEBD.	61
Figura 7. 7 - Sobreposição dos espectros da amostra desconhecida 1 (lado CT) e de um filme PA.	61
Figura 7. 8 - Espectro de transmissão da amostra desconhecida 1 (azul), juntamente com os espectros por FTIR-ATR do PEBD (preto) e da PA (vermelho).	62
Figura 7. 9 - Sobreposição dos espectros da amostra desconhecida 2 (lado ST) e de um filme PP.	63
Figura 7. 10 - Sobreposição dos espectros da amostra desconhecida 2 (lado CT) e de um filme PA.	63
Figura 7. 11 - Espectro de transmissão da amostra desconhecida 2 (azul), juntamente com os espectros por ATR da PA (vermelho) e do PP (preto).	64
Figura 7. 12 - Sobreposição dos espectros da amostra desconhecida 3 (lado sem brilho) e de um filme PP <i>mate</i>	65
Figura 7. 13 - Sobreposição dos espectros da amostra desconhecida 3 (lado com brilho) e de um filme PEBD.	65
Figura 7. 14 - Espectro de transmissão da amostra desconhecida 3 (rosa), juntamente com os espectros por FTIR-ATR do PP (preto) e do PEBD (vermelho).	66
Figura 7. 15 - Sobreposição dos espectros por transmissão da amostra desconhecida 3 e de um filme PEBD EVOH PEBD.	67
Figura 7. 16 - Gráfico da resistência da soldadura para as 3 amostras na direção MD.....	76
Figura 7. 17 - Gráfico da resistência da soldadura para as 3 amostras na direção TD.	76

Índice de Tabelas

Tabela 3. 1 - Algumas das propriedades físicas do PEBD.	22
Tabela 3. 2 - Comparação entre as principais propriedades do PEBD, PELBD e PEAD.	23
Tabela 6. 1 - Condições de separação inicial das garras e velocidade de tração para o ensaio de resistência à tração.	45
Tabela 7. 1 - Tabela resumo das formulações <i>standard</i> e novas formulações com os respetivos códigos das formulações, as resinas em estudo para aplicação em embaladoras <i>lidding</i> , <i>flow pack</i> e embaladora vertical.	69
Tabela 7. 2 - Tabela com as propriedades mecânicas da amostra <i>standard</i> 20%O-1C e da amostra 20%O+PEAD-1C.	70
Tabela 7. 3 - Propriedades de soldadura e o comportamento da mesma.	71
Tabela 7. 4 - Valores do COF para a formulação 20%O-1C e a 20%O+PEAD-1C.	71
Tabela 7. 5 - Tabela com as propriedades mecânicas da amostra <i>standard</i> 20%M-5C e das amostras 30%M-5C e 20%M-1C.	73
Tabela 7. 6 - Resistência da soldadura para a formulação 20%M-5C e a 30%M-5C, com a respetiva variação entre ambas.	74
Tabela 7. 7 - Resistência da soldadura para a formulação 20%M-5C e a 20%M-1C, com a respetiva variação entre ambas.	75
Tabela 7. 8 - Resultados do hot-tack para a 20%M-5C e as amostras 30%M-5C e a 20%M-1C.	76
Tabela 7. 9 - Valores do COF da amostra <i>standard</i> 20%M-5C e das amostras 30%M-5C e 20%M-1C.	77
Tabela 7. 10 - Propriedades mecânicas da amostra <i>standard</i> 20%M-5C com a amostra 20%O+PEAD-1C.	78
Tabela 7. 11 - Resistência da soldadura para a formulação 20%M-5C e para a 20%O+PEAD-1C.	79
Tabela 7. 12 - Valor do <i>hot-tack</i> para as formulações 20%M-5C e 20%O+PEAD-1C.	79
Tabela 7. 13 - Valores do COF para as formulações 20%M-5C e 20%O+PEAD-1C.	80
Tabela 7. 14 - Influência da espessura na resistência da tração e no fator de rotura no sentido MD.	81
Tabela 7. 15 - Influência da espessura no módulo de elasticidade e na % de alongamento no sentido MD.	81
Tabela 7. 16 - Influência da espessura na resistência ao impacto do dardo e à perfuração.	82
Tabela 7. 17 - Influência da espessura no <i>flex crack</i>	83

Tabela A. 1 - Influência da espessura na resistência da tração e no fator de rotura no sentido TD.....	93
Tabela A. 2 - Influência da espessura no módulo de elasticidade e na percentagem de alongamento no sentido TD.	93

Lista de Abreviaturas

%T	Percentagem de transmitância
ATR	Reflexão Total Atenuada
BOPP	Polipropileno biorientado
BUR	Razão de Sopro
COF	Coeficiente de Atrito
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis
CPP	Polipropileno <i>cast</i>
CT	Com tratamento
D_r	Razão de estiramento
E	Alongamento na rotura
EVA	Etileno Acetato de Vinilo
EVOH	Copolímero de etileno e álcool vinílico
FTIR	Espetrofotometria de Infravermelho com Transformadas de Fourier
GC-FID	Cromatografia Gasosa com Detetor de ionização de chamas
ITL's	Instruções de Trabalho Laboratoriais
IV	Infravermelho
m	Massa
MD	Sentido da extrusão
P	Pressão
PA	Poliamida
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PELBD	Polietileno Linear de Baixa densidade
PELBD-M	Polietileno linear de baixa densidade metaloceno
PELBD-O	Polietileno linear de baixa densidade octeno
PEMD	Polietileno de Média Densidade
PET	Polietileno tereftalato
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PVC	Policloreto de Polivinilo

OTR	Taxa de Transferência de Oxigénio
R_0	Raio inicial do filme
R_f	Raio final do filme soprado
ST	Sem tratamento
t	Tempo
T	Temperatura
TD	Sentido transversal à extrusão
T_e	Tensão na rotura
UTM	Equipamento Universal de Testes
V	Velocidade dos puxadores
V_0	Velocidade na saída da matriz
WVTR	Taxa de Transferência de Vapor de Água
Y	Módulo de Young
Z	Linha de congelamento

1. Introdução

A indústria dos plásticos estabeleceu a sua posição no mundo dos materiais adquirindo uma elevada importância na vida quotidiana devido à sua grande versatilidade e alta eficiência [1].

Hoje em dia, os plásticos revelam-se como materiais chave em setores estratégicos como embalagens para a indústria alimentar, farmacêutica, construção civil, energia renovável, indústria automóvel, máquinas e equipamentos, dispositivos médicos, entre outros. Como tal, na presente dissertação, vai ser abordada a aplicação dos plásticos flexíveis, vulgarmente chamados de filmes flexíveis para a indústria alimentar e farmacêutica.

1.1. Enquadramento e Apresentação do Trabalho

O presente trabalho foi realizado nas instalações da empresa Vizelpas, no âmbito da unidade curricular Dissertação, do Mestrado em Engenharia Química, ramo de Qualidade, do Instituto Superior de Engenharia do Porto.

O controlo da qualidade dos filmes flexíveis da empresa é essencial para garantir as propriedades chave que eles têm de possuir, deste modo cumprindo com os planos de controlo laboratoriais para cada etapa do seu fabrico/transformação e com os planos de inspeção e ensaio, mais relacionados com características dimensionais e de aspeto, no fabrico. O controlo inicia-se na qualificação dos fornecedores, na receção das matérias-primas, durante todos os processos de fabrico até ao produto acabado – filmes lisos, impressos e laminados que estão exemplificados na figura 1.1.



Figura 1. 1 - Exemplos de filmes produzidos na Vizelpas: a) PEHD extrudido, b) PEHD impresso e c) laminado PET/PEHD.

Este trabalho está dividido em duas partes com dois objetivos distintos. O primeiro consiste na criação de uma biblioteca de espectros de matéria-prima para todos os produtos que compõem as fórmulas dos filmes co-extrudidos da empresa. Através da utilização da Espectrofotometria de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR) acoplado com ATR (Reflexão Total Atenuada), verifica-se se a matéria-prima está conforme através da sobreposição dos espectros, para se poder prevenir problemas na produção. Também foi possível a identificação de polímeros chave em filmes usando o FTIR por transmissão.

O controlo da matéria-prima rececionada era uma das necessidades da empresa, pois os clientes pretendem cada vez mais um nível elevado de qualidade nos produtos. No caso de clientes da indústria farmacêutica é especificada a matéria-prima (grão) a utilizar bem como o critério de aceitação do material no FTIR. Compara-se a matéria-prima do cliente com a da empresa, de modo a assegurar a conformidade.

O segundo objetivo deste trabalho é o estudo do polietileno tereftalato laminado com polietileno de baixa densidade (PET/PEBD) com três formulações diferentes das já adotadas pela empresa, para se verificar qual a mais viável tendo em consideração as propriedades estudadas. Pretende-se avaliar a influência da espessura e das diferentes formulações para esta estrutura laminada.

O PET/PEBD é um dos filmes laminados mais utilizados na indústria alimentar e encontrado em larga escala no mercado, daí o interesse num estudo mais abrangente da sua estrutura, realizando-se vários ensaios laboratoriais para comparação das propriedades de estruturas idênticas, mas com formulações diferentes. Este era um objetivo interno da empresa, tal como, a possibilidade de se obterem espessuras mais reduzidas do filme com obtenção de boas propriedades, tendo em conta as diretrizes europeias com vista à sustentabilidade, mas sobretudo sem o filme perder as suas propriedades.

1.2. Apresentação da Empresa

A Vizelpas é uma empresa situada no norte de Portugal desde 1996, que se destaca no mercado das embalagens flexíveis como uma empresa de excelência na produção de filmes técnicos flexíveis aptos para as indústrias alimentar e médico-cirúrgicas. Exporta para Espanha, França, Irlanda, Reino Unido, Bélgica, Dinamarca, Marrocos, Tunísia, Alemanha, Hungria, Itália, Lituânia e Polónia.

Como mostra a figura 1.2, a Vizelpas está situada no limite da cidade do Porto, junto à ligação da Circunvalação com a Via Norte, tem fácil acesso rodoviário, apenas a 15 minutos do Aeroporto Francisco Sá Carneiro.

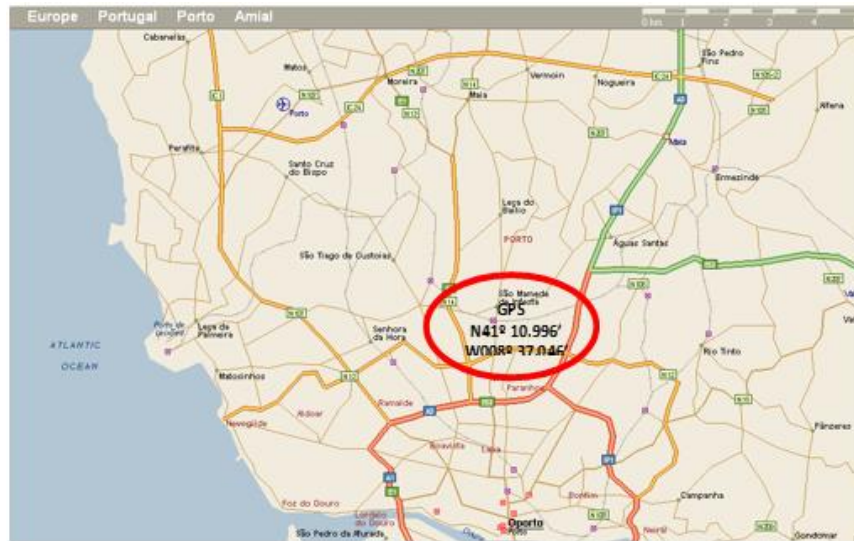


Figura 1. 2 - Mapa com indicação GPS de como chegar à Vizelpas.

Estes filmes flexíveis são produzidos por co-extrusão multicamada em balão e depois podem ser comercializados diretamente ou transformados seguindo outros processos, de acordo com a figura 1.3.

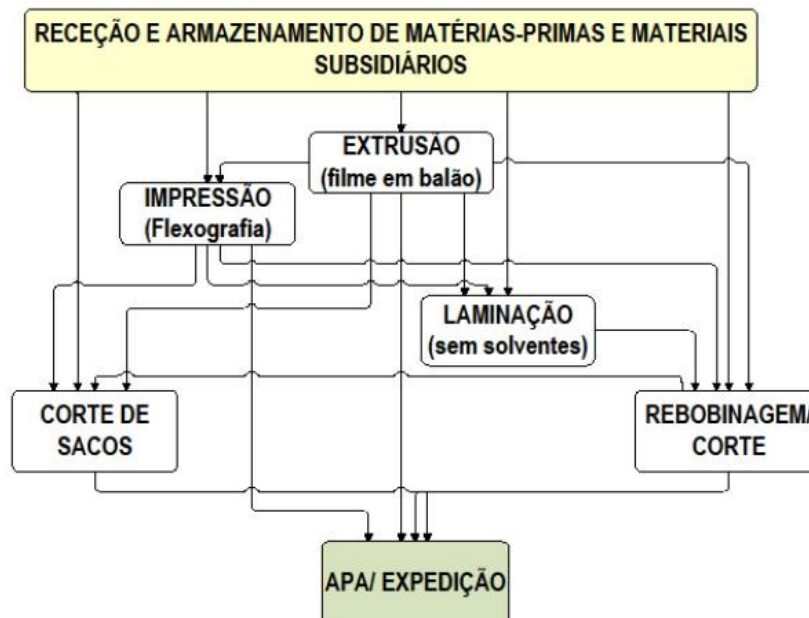


Figura 1. 3 - Fluxograma geral do macroprocesso de fabrico de filmes plásticos flexíveis da Vizelpas.

A Vizelpas tinha em 2012 um pequeno laboratório apenas constituído por dois equipamentos de tração-compressão, usualmente chamados de dinamómetros, em que se realizavam os ensaios de tração, coeficiente de atrito (COF), força de adesão, e, uma barra de selagem para se verificar a temperatura inicial de selagem dos filmes e também a solda dos mesmos. Quanto à matéria-prima, efetuavam-se apenas o teste do índice de fluidez e da densidade. É de referir que o controlo de ambos, tanto da matéria-prima como dos filmes era aleatório sem qualquer plano de amostragem, ou seja, os testes eram maioritariamente realizados quando haviam problemas na co-extrusão, laminação ou no caso de existirem reclamações de clientes.

Com a estratégia de crescimento da empresa a gestão de topo fez a aquisição de um novo recurso humano para gerir o departamento da qualidade e dar início ao processo de certificação *BRC Packaging*. Em 2014-2015 foi construído um novo laboratório com infraestruturas de laboratório branco, com controlo de temperatura e humidade relativa para ter a capacidade de dar resposta a solicitações cada vez mais exigentes. Este passou a ter um responsável pela sua gestão e analistas. A partir de 2016 até à data foram adquiridos mais equipamentos, para a medição da taxa de transferência de oxigénio (OTR) e de vapor de água (WVTR) em filmes barreira, um *Datacolor* para medir a opacidade/tonalidade dos filmes e um GC-FID (Cromatografia Gasosa com Detetor de ionização de chama) para determinar os solventes residuais em filmes impressos.

Esta diversidade de equipamentos, fez com que a empresa tivesse mais confiança nos filmes produzidos/transformados e que conseguissem dar uma resposta mais rápida e segura aos seus clientes. No entanto, para isso, foi também necessário criar Planos de Controlo Laboratoriais para cada etapa de fabrico do filme/manga com o intuito de controlar as etapas de receção (matérias-primas para extrusão e filmes comprados), materiais em curso de fabrico e produto acabado para se verificar o cumprimento das especificações respetivas para cada etapa de controlo.

Durante o ano de 2017 foram adquiridos novos equipamentos, nomeadamente o dardo que permite medir a resistência ao impacto; o *flex crack* que indica o número de fissuras que o filme adquire após determinado número de rotações através da flexão; um novo equipamento de tração-compressão (UTM) com maior capacidade de testes de filmes com maior alongamento; um novo *Heat Sealer* (verificação da temperatura inicial de selagem dos filmes e também a solda dos mesmos) com acessório de *hot-tack* que permite medir a resistência da soldadura a quente, através da força ou da distância com o objetivo de ter uma maior aproximação das condições das embaladoras dos clientes; um equipamento de COF para testes à temperatura ambiente e a quente. O ensaio de COF é aquele que

mais se testa na empresa pois tem muita importância para se medir o deslizamento do filme em processo e nas embaladoras dos clientes. É necessário verificar o COF imediatamente após o filme ser extrudido e depois de estabilizado (após 4 dias de ser extrudido).

A empresa possui atualmente equipamentos industriais de última geração para responder rapidamente aos constantes desafios do mercado e às expectativas dos clientes. Dispõe ainda de um laboratório totalmente equipado para a área de negócio da empresa, que apoia toda a atividade de desenvolvimento de novos produtos e monitoriza o Controlo da Qualidade em todas as fases de fabrico de acordo com a figura 1.3 mencionada anteriormente, seguindo um Plano de Controlo Laboratorial e um Plano de Inspeção e Ensaio na produção. Este laboratório, representado na figura 1.4, foi o local onde se realizou todo o período de estágio para o trabalho desenvolvido que contribuiu para a aquisição de conhecimentos com aplicação prática nesta área tão abrangente dos filmes flexíveis.



Figura 1. 4 - Laboratório da Vizelpas: a) laboratório com temperatura e humidade controladas e b) laboratório com temperatura adequada.

1.3. Organização da Tese

O primeiro capítulo consiste numa breve descrição do trabalho, o contexto que este sugere, assim como o propósito e importância do mesmo. São ainda mencionados os objetivos propostos através da realização deste trabalho e por fim é feita uma breve apresentação da empresa Vizelpas.

O segundo capítulo consiste numa descrição da embalagem no seu todo, onde é mencionada a história da embalagem, a sua função, a interação desta com o alimento a embalar, e os fenómenos que podem ocorrer na embalagem como a migração que está relacionada com as propriedades de barreira da mesma. Para além disso, são ainda referidos alguns dos vários tipos de embalamento que existem, o que está intimamente relacionado com as propriedades do filme flexível que é produzido na empresa,

dependendo se queremos melhores propriedades de superfície, mecânicas ou de soldadura.

O terceiro capítulo faz referência aos polímeros utilizados e às resinas de laminação para a realização deste trabalho. Descrição das suas principais funções e propriedades.

O quarto capítulo descreve os processos de produção de filmes plásticos flexíveis na Vizelpas, a co-extrusão, a impressão e a laminação.

O quinto capítulo faz referência às propriedades estudadas neste trabalho que foram as propriedades mecânicas, de superfície e de soldadura, e a importância de serem estudadas.

No sexto capítulo são descritos os métodos de ensaio para as várias determinações realizadas.

No sétimo capítulo são apresentados os resultados dos espectros de FTIR que foram obtidos e os comentários sobre os resultados. São também apresentados os resultados obtidos para o estudo do laminado PET/PEBD, bem como comentários e discussão dos mesmos.

Por fim, o oitavo capítulo consiste nas conclusões finais e sugestões para um trabalho futuro.

2. A embalagem

A embalagem é hoje um produto que está maioritariamente presente em quase todas as superfícies comerciais, sendo normalmente encontrada em maior quantidade nas prateleiras dos supermercados.

É importante referir que a sociedade está cada vez mais consumidora, resultado do *marketing* e de toda a envolvente presente nos estabelecimentos comerciais e nos meios de comunicação que pretendem cativar o consumidor na compra de um maior número de produtos, mesmo quando não é necessário a compra, levando assim aos excessos que a população comete diariamente. Também cada vez mais são exportados alimentos para países longínquos da sua produção, havendo a necessidade de aumentar o tempo de vida dos produtos alimentares para que possam ser comercializados.

Consequentemente, em cada ano são produzidas mundialmente 280 milhões de toneladas de plástico. De acordo com estimativas do *Plasticity Forum*, uma colaboração das iniciativas *Ocean Recovery Alliance* e *Republic of Everyone*, apenas 10% desta produção é reciclada. Estas entidades, juntamente com outras, tentam descobrir novas formas de aproveitar este material, tanto no uso pré como pós-consumidor [2].

No entanto, a embalagem não surgiu como a conhecemos agora. Assim, encontram-se de seguida vários tópicos acerca do conceito de embalagem e toda a envolvente.

2.1. A história da embalagem

No período da pré-história, apenas a natureza era fonte de recursos. As necessidades de guardar ou transportar alimentos e objetos era suprida, por exemplo, com chifres ocos, crânios de animais, folhas e troncos de árvores, grandes conchas, ou bexigas de animais. O período subsequente, o Neolítico ou Idade da Pedra Polida ficou marcado pelo domínio das técnicas agrícolas e da criação de animais. Por este motivo, apareceram atividades como o artesanato e o comércio, alterando o modo de vida estritamente rural [3].

A cerâmica também foi uma descoberta. Pouco tempo depois, o Homem descobriu o fogo e percebeu que a ação da chama era capaz de endurecer o barro. Esta foi uma das primeiras intervenções do homem por meio da transformação físico-química de elementos naturais. Estudos arqueológicos supõem que é do Período Neolítico o aparecimento da cerâmica utilitária, pois como os humanos passaram a cultivar a terra, precisavam de "embalagens" para proteger os mantimentos [3].

Na Idade Antiga surgiu o conceito de embalagem, para transportar e armazenar, promovendo a necessidade de evitar perdas e contaminações. As embalagens tradicionais eram então feitas com produtos naturais como madeira, bambu, palha, papel, tecido e cerâmica. Foram criados assim os precursores dos recipientes fechados [3].

Na idade média, o papel foi difundido na Europa, Ásia e na América, caracterizando um novo mercado para embalagens. Nesta altura, também o vidro começou a ser explorado com novas técnicas [3]. Na figura 2.1 está representado um exemplo de uma embalagem de perfume do século XIX.



Figura 2. 1 - Embalagem de perfume do século XIX [4].

Com o crescimento industrial, as embalagens primitivas começaram a ser substituídas por outras, com tamanhos e formas mais funcionais e de materiais com uma melhor capacidade de proteção. Foi na Idade Contemporânea, em meados de 1907, que se começaram a usar embalagens confeccionadas com materiais plásticos, graças aos ensaios do americano Léo Baekeland [3], como mostra a figura 2.2. Este inventor ficou conhecido como o pai da indústria do plástico, pois foi ele que criou a baquelite, o primeiro polímero realmente sintético, sendo considerado por isso, o primeiro plástico [4].



Figura 2. 2 - Léo Baekeland [5].

A designada era do plástico só teve o seu verdadeiro impulso em 1942, quando foi fabricado o polietileno (PE) em escala industrial. A partir de então, através de processos tecnológicos mais avançados e com a implantação de novas tecnologias, foi possível o aparecimento de inúmeros materiais plásticos, aplicados segundo as características dos alimentos e das conveniências nutritivas e exigência dos mercados [5].

Segundo a publicação da Associação de Fabricantes de Plásticos, verificou-se que no ano de 2016, a nível europeu, o setor que mais contribuiu para a utilização dos plásticos foram as embalagens com uma percentagem de 40%, conforme se observa no gráfico da figura 2.3.

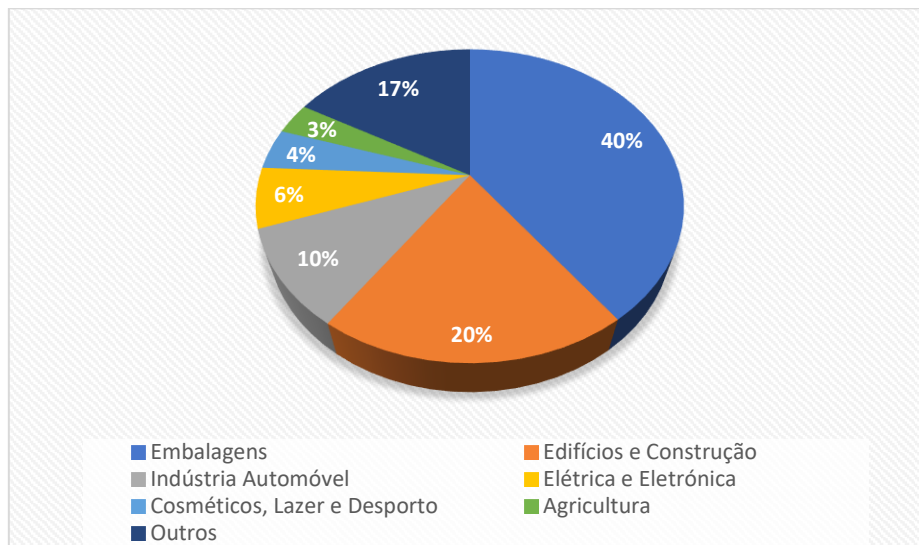


Figura 2. 3 - Principais aplicações dos plásticos a nível europeu [6].

2.2. A função da embalagem

Atualmente, a embalagem desempenha um papel fundamental na indústria alimentar devido às suas múltiplas funções. Para além de conter o produto, a embalagem é bastante importante na sua conservação, assegurando a qualidade e segurança e, atuando como barreira contra fatores responsáveis pela deterioração química, física e microbiológica [7]. Estas funções podem ser tão simples como: evitar a quebra do produto, proporcionar barreiras à humidade, ao oxigénio, ao dióxido de carbono e a outros gases, bem como a sabores e aromas. A embalagem pode também bloquear a luz para proteger os nutrientes e cores de um produto, evitando a sua deterioração. Além de fornecer a proteção passiva, muitas embalagens hoje desempenham um papel ativo na qualidade de um produto, ajudando a manter uma atmosfera desejada em torno do mesmo [8].

Mais concretamente podem destacar-se algumas das possíveis principais funções das embalagens, que de seguida se mencionam. A proteção, visto que a embalagem contém o produto e deve possibilitar o seu transporte, distribuição e manuseio, evitando que este sofra choques, vibrações ou compressões que podem ocorrer durante o seu transporte. Esta proteção também se destina a proteger o produto contra adulterações ou perdas de integridade, acidentais ou provocadas através dos sistemas de evidência de abertura como selos, tampas com botão indicador de vácuo, entre outros. A conservação é também muito importante, pois deve assegurar a qualidade e segurança do produto, aumentando a sua vida útil e minimizando as perdas do produto por deterioração, sendo que para isso deve controlar fatores como a humidade, o oxigénio, a luz e ser uma barreira contra micro-organismos presentes na atmosfera envolvente. A própria embalagem também deve ser constituída por materiais e substâncias que não migrem para o produto, o que pode constituir um risco para os consumidores. A informação escrita no exterior de uma embalagem alimentar, requisito legal, é o que descreve o produto que se encontra no interior da embalagem, tendo por objetivo informar o consumidor, sobre os requisitos legais de rotulagem, a informação nutricional, as instruções de armazenamento, de preparação e uso; por outro lado, fornece informação aos elementos de distribuição e venda, transmitindo informações acerca da gestão de *stocks*, preços, permitindo também a sua identificação e rastreabilidade. A conveniência ou serviço é uma função que tem a ver com os aspetos da embalagem, como a sua abertura fácil, tampas doseadoras, a utilização em fornos micro-ondas e ser bastante versátil, permitindo usá-las em várias ocasiões como no desporto e em diferentes quantidades, doses individuais, entre outros. É de referir que esta última função está bastante relacionada com o *marketing* e a comunicação, uma vez que a embalagem deve ser muito apelativa de modo a reter a atenção do consumidor [7]. Na figura 2.4 mostra um filme PET/PEBD que dará origem a uma embalagem bastante apelativa.



Figura 2. 4 - Filme laminado PET/PEBD.

Devido à exigência das embalagens de acordo com as funções que exercem, é necessário realizar esforços para a obtenção dos melhores filmes flexíveis o que só é possível quando combinando várias camadas de diferentes materiais poliméricos e aditivos até se formar uma estrutura com as propriedades e necessidades de desempenho desejadas.

2.3. Interação embalagem/género alimentício

Os materiais utilizados nas embalagens devem ser compatíveis com o alimento, ou seja, devem ser específicas dependendo do tipo de alimento, de modo a não o contaminar. No entanto, deve ter-se em conta que esses materiais não são completamente inertes, o que significa que podem transferir alguns dos seus componentes para o alimento, podendo tornar o produto impróprio para consumo ou ter um efeito negativo no mesmo. Estão em questão não só os aspetos toxicológicos, mas também organoléticos, que determinam o tempo de vida útil do produto no interior da embalagem [9], [10].

As interações entre a embalagem e o género alimentício, podem ser classificadas em três tipos: absorção, migração e permeabilidade, como podemos observar na figura 2.5.

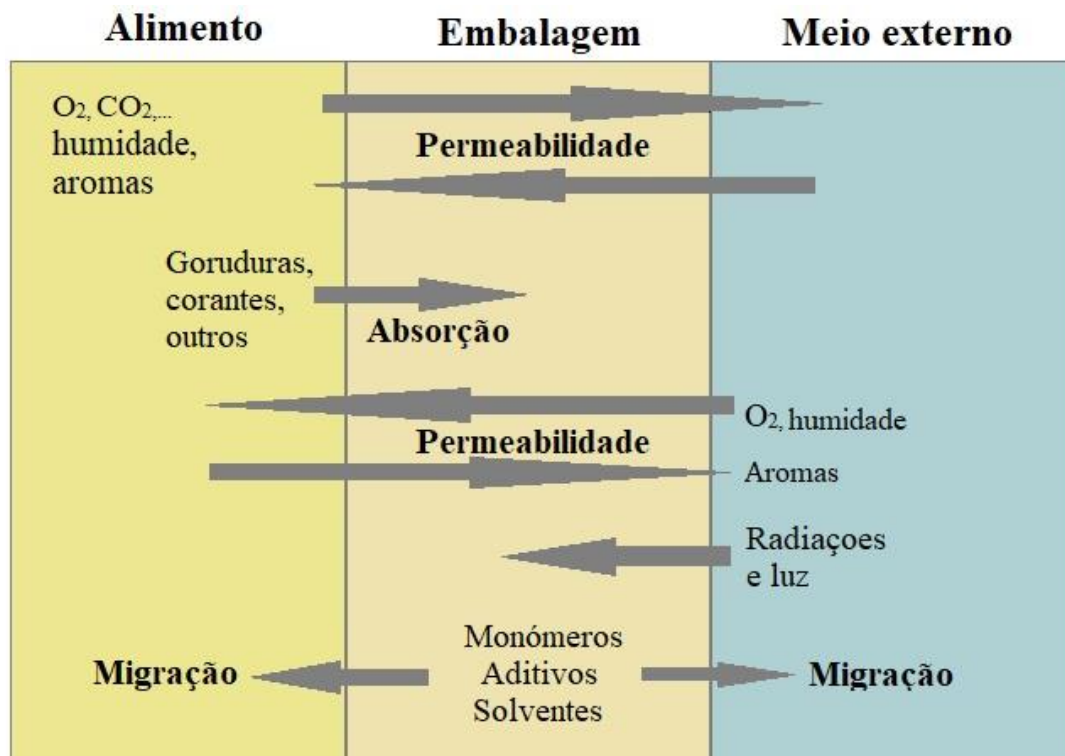


Figura 2. 5 - Esquema representativo das interações alimento/embalagem/meio externo em embalagens plásticas [11].

A absorção acontece quando o material da embalagem absorve constituintes do alimento que, conseqüentemente, pode levar à perda das características sensoriais do alimento, alteração das propriedades mecânicas da embalagem e redução das propriedades de barreira [11].

2.4. Migração

A migração consiste na transferência de compostos que se encontram presentes originalmente na embalagem para o produto alimentar, sendo esses designados de migrantes [12].

A dimensão das interações físico-químicas entre a embalagem e o alimento depende, por um lado, da natureza do material que constitui a embalagem e da concentração da substância migrante e, por outro, das características físicas e químicas do alimento e das condições de temperatura e de tempo de contacto. As substâncias voláteis podem migrar sem que haja um contacto direto entre o material e o alimento, já as substâncias não-voláteis para migrar necessitam de um contacto direto [10].

A transferência de substâncias da embalagem para o alimento é classificada em termos de migração global e migração específica. A migração global abrange a totalidade dos componentes cedidos para o alimento e a migração específica refere-se à determinação da transferência de compostos bem identificados [10]. Esta transferência de substâncias varia de acordo com a composição do material plástico, com o processo de fabrico da embalagem plástica, com o nível de degradação do material decorrente dos processos de transformação, e também com o tempo de prateleira, entre outros fatores [11]. O gráfico da figura 2.6 mostra que com o aumento do tempo de prateleira, ou seja, com o aumento do contacto do alimento com a embalagem, a quantidade de substâncias que migram aumenta [13].

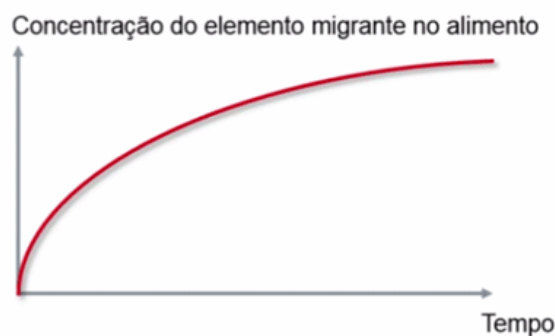


Figura 2. 6 - Concentração do elemento migrante no alimento *versus* tempo [14].

Os compostos mais importantes, ou seja, com maior risco de migração são os monómeros de poliestireno (PS), policloreto de polivinilo (PVC) e PET, resíduos de solventes das tintas de impressão ou de adesivos, compostos de termodegradação e aditivos (plastificantes, antioxidantes, entre outros) [7].

Na maioria dos casos, estes compostos têm baixa toxicidade e migram em concentrações muito baixas, mas, no entanto, são consumidas de forma mais ou menos continuada, ao longo da vida. Portanto, são uma fonte de contaminação, que tem obrigatoriedade legal de controlo para garantir a segurança do consumidor [14].

2.5. Propriedades barreira

As propriedades barreira indicam a capacidade de uma embalagem resistir à evaporação de gases e vapores, resistir à permeação de lípidos e à passagem de luz [7]. Estas são extremamente importantes quando se pretende prolongar a vida útil de um produto alimentar, sendo que cada um tem as suas propriedades barreira definidas dependendo do fim a que se destinam e considerando-se vários fatores como: a composição do produto, a forma de apresentação, o sistema de acondicionamento, o canal de distribuição e a vida útil desejada [5]. Por exemplo, produtos frescos, congelados, processados termicamente, desidratados ou secos, ou que exigem uma atmosfera modificada, têm determinados requisitos, daí as propriedades barreira serem muito importantes para a conservação do alimento, pois caso contrário o produto não cumpriria com a finalidade desejada [10]. Na figura 2.7 encontram-se alguns exemplos de filmes barreira.



Figura 2.7 - Exemplos de filmes barreira PET laminado com PEBD Copolímero de etileno e álcool vinílico (EVOH) PEBD.

É de referir que a embalagem pode funcionar como barreira do exterior para o interior, de modo a proteger o alimento do meio ambiente (fumos, hidrocarbonetos, entre outros) e para o caso de o alimento poder ser sensível ao oxigénio ou vapor de água. Por outro lado, pode funcionar como barreira à transferência de gases do interior para o exterior, como em alimentos que têm que preservar o seu aroma no interior da embalagem, alimentos que têm que ser conservados numa atmosfera modificada (consiste numa mistura de gases adequada e controlada), ou produtos congelados como a carne e o peixe que têm que ser conservados num ambiente húmido.

As principais barreiras e permeabilidades estudadas para as embalagens flexíveis são a taxa de permeabilidade ao vapor de água, ao oxigénio e ao dióxido de carbono; a transmissão de luz e a permeabilidade a gorduras e a vapores orgânicos [7].

Deste modo para cada produto existem especificações que têm que ser cumpridas em relação às propriedades barreira e outras propriedades como já foi referido anteriormente. As embalagens constituem assim um meio de proteção para os alimentos que caso não sejam bem empregues poderão causar sérios riscos de saúde ao consumidor final.

No entanto, o foco principal deste trabalho não são as propriedades barreira, mas sim as propriedades mecânicas, de soldadura e de superfície que são extremamente importantes não só na embalagem final, como também nas embaladoras dos clientes que recebem as bobines de filme produzidas pela Vizelpas. Sendo assim, é necessário referir alguns dos tipos de embalamento mais comuns, que vão ser descritos seguidamente no ponto 2.6.

2.6. Tipos de embalamento

O embalamento nos produtos alimentares é uma etapa importante do filme flexível e essencial para a segurança do consumidor e do próprio alimento pelo que se deve garantir principalmente uma boa selagem (fecho da embalagem para que não haja a contaminação do produto).

Há vários fatores a ter em conta quando se pretende fabricar uma embalagem, sendo os mais importantes: a selagem como já foi mencionada; a facilidade de empilhamento que é uma exigência constante tanto da distribuição (empilhamento de produtos na linha), como do consumidor (armazenamento em casa); a mobilidade, pois nas linhas de embalamento, a primeira etapa consiste no descarregamento das embalagens vazias para posteriormente serem cheias com o produto alimentar e fechadas, por isso uma embalagem desenhada com um excesso de superfície de contacto quando estão

armazenadas, vai dificultar a sua mobilização, provocando congestionamentos na máquina, desperdício de produtos e roturas; por fim, a estabilidade e o atrito da base também se deve ter em conta porque uma vez que a embalagem é cheia e fechada, se durante esse percurso a embalagem não é capaz de manter-se estável no percurso da embaladora, podem ocorrer desvios dos produtos ou mesmo virarem, e com isso provocar as paragens da linha de produção [15].

A Vizelpas, como já foi referido produz o filme em bobines e vende aos clientes que embalam o produto alimentar e fecham através de máquinas embaladoras. Atualmente, existem vários tipos de embalamento, nomeadamente o embalamento vertical, embalamento horizontal/*flow pack*, *lidding*, termoformagem, entre outros. No entanto, apenas vão ser descritos aqueles em que os filmes da Vizelpas são mais aplicados.

2.6.1. Embalamento vertical

O embalamento vertical, como o próprio nome indica, é um tipo de embalamento realizado no sentido vertical e é muito comum na indústria alimentar. De forma, a facilitar a descrição do processo, encontra-se na figura 2.8 um exemplo de uma máquina de enchimento e selagem vertical para embalagem de produtos em sacos.



Figura 2. 8 - Exemplo de uma máquina de enchimento e selagem vertical para embalagem de produtos em sacos [16].

De acordo com a figura 2.8, o filme do saco é enviado para a estação de enchimento através de um controlo por rolos. Devido ao facto de o filme poder escorregar, a sua posição exata é constantemente corrigida através de um sensor de marcas. De seguida, o filme é puxado ao longo de um tubo, sendo usada uma manga de formação para colocar

o filme em forma de saco e, após o comprimento pretendido, é selado pela unidade de selagem longitudinal. Após a selagem da parte inferior do saco, a estação de enchimento verte o produto para o saco. Depois do movimento descendente do saco, este é selado transversalmente e o produto embalado é separado do filme por um sistema de corte [16].

2.6.2. *Flow pack*

O embalamento do tipo *flow pack* consiste em envolver completamente um produto onde as extremidades inferior e superior são seladas e em que a embalagem é formada horizontalmente. Em alguns casos, esta embalagem é conhecida como “envelope”, pois a forma que adquire após embalada é muito semelhante à forma de um “envelope” [17]. Na figura 2.9 estão representados alguns exemplos de embalagens *flow pack*.



Figura 2. 9 - Exemplos de embalagens *flow pack* [17].

A aceitação da embalagem *flow pack* no mercado é bastante notória, basta observar a facilidade com que se encontra em todas as superfícies comerciais. Este facto deve-se a algumas das suas vantagens como a elevada versatilidade possibilitando o embalamento de vários produtos alimentares (biscoitos, bolachas, chocolates, ...) ou até mesmo produtos de higiene e eletrónicos, é de fácil manuseio e armazenamento e prolonga a vida útil do produto, no caso dos perecíveis [17]. Para além disso, a embalagem *flow pack* tem um baixo custo de produção e também costuma ser criada mais rápido do que a maioria das outras embalagens. Algumas máquinas podem produzir até 200 pacotes por minuto, sem gerarem custos elevados ao longo do processo [18].

As embaladoras *flow pack* são equipamentos que trabalham a partir de um sistema que utiliza um filme contínuo para o embalamento do produto. Esse filme apresenta-se na forma de bobine e garante que o produto embalado fique bem envolvido pela embalagem, deixando-o assim protegido e seguro de qualquer tipo de intervenção do ambiente externo

que possa vir a prejudicar o produto [19]. Na figura 2.10 está representado um exemplo de uma embaladora *flow pack*.



Figura 2. 10 - Exemplo de uma embaladora *flow pack*.

2.6.3. *Lidding*

O *lidding* é um tipo de embalamento bastante simples que consiste em selar/cobrir a embalagem já formada, como copos ou recipientes termoformados rígidos, com uma película de filme que serve para proteger o alimento do meio exterior e conservá-lo. A figura 2.11 mostra o exemplo de uma linha de embalamento *lidding*, em que a carne já se encontra no interior da embalagem propriamente dita e o que a máquina faz é apenas colocar o filme por cima da embalagem através da selagem do filme com a embalagem. É necessário ter em atenção que o filme apresente boas propriedades de soldadura, porque caso contrário o produto não ficará bem embalado e vai entrar imediatamente em decomposição por ação do meio externo.



Figura 2. 11 - Exemplo de uma linha de produção de embalamento *lidding* [15].

Normalmente, este tipo de embalagem é usado em iogurtes, marmeladas, queijo fresco, carne, etc. como também em bandejas para embalar saladas, refeições, frutas secas, entre outros [20]. Na figura 2.12 apresenta-se um exemplo de uma embalagem de sopa que é embalada por *lidding*.



Figura 2. 12 - Exemplo de uma embalagem embalada por *lidding*.

Com esta descrição dos tipos de embalagem mais utilizados pelos clientes da Vizelpas, constata-se que o filme utilizado tal como as suas propriedades têm que ser adaptados para o tipo de embaladora em que vão ser usados. Por exemplo, um fator muito importante nas embaladoras tem a ver com a sua cadência, ou seja, a velocidade da máquina, e se o filme não tiver as propriedades de deslizamento (COF) apropriadas faz com que a máquina não tenha o rendimento necessário. Esta relação das propriedades do filme com as embaladoras será descrita mais à frente no capítulo 5.

3. Principais tipos de polímeros e resina utilizados

Um polímero é composto por moléculas de cadeias longas formadas pela repetição de um grande número de monómeros ligados através de uma reação de polimerização que se pode dar por ação de calor e/ou pressão e/ou por um catalisador [21].

Assim, os polímeros são macromoléculas compostas por muitas unidades de repetição denominados monómeros, unidos por ligações covalentes. Os polímeros têm como característica fundamental as propriedades mecânicas, que podem ser influenciadas pelo tipo de monómero, pelo número médio destes por cadeia e pelo tipo de ligação covalente [7].

Quanto à estrutura molecular, as cadeias do polímero podem ser lineares, ramificadas, com ligações cruzadas e em rede. Relativamente ao modo como as cadeias moleculares estão organizadas, os polímeros podem ser totalmente amorfos, quando as cadeias apresentam um estado desordenado, ou semicristalino quando as cadeias se encontram ordenadas de forma regular e repetitiva. Nas regiões cristalinas do polímero ocorre o alinhamento perfeito das cadeias de uma forma tridimensional. A cristalinidade é facilitada quando se tem polímeros simples quimicamente ou que possuem estruturas de cadeias regulares e simétricas [7]. Na figura 3.1 encontra-se o modelo de um polímero.

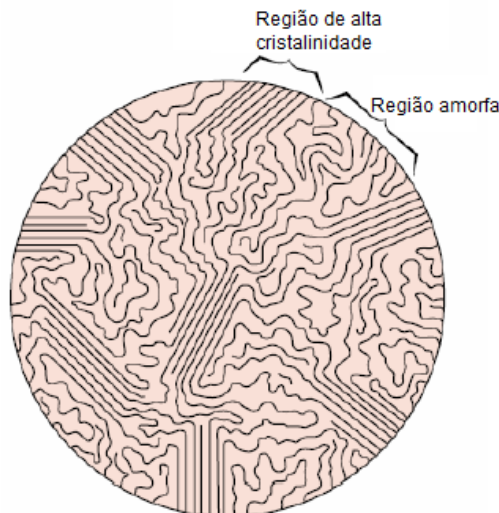


Figura 3. 1 - Modelo de um polímero semicristalino [22].

A maioria das propriedades físicas, mecânicas e termodinâmicas dos polímeros semicristalinos depende do grau de cristalinidade e da morfologia das regiões cristalinas. Quanto maior a cristalinidade, mais elevadas são as propriedades da densidade, rigidez, estabilidade dimensional, resistência química, resistência à abrasão, temperatura de

fusão, temperatura de transição vítrea para um dado polímero e menores são as suas propriedades de resistência ao impacto, alongamento na rutura e propriedades óticas, entre outras [7].

Os polímeros abordados neste trabalho são termoplásticos que podem ser moldados várias vezes por ação do calor e pressão não alterando a sua estrutura química, tendo um comportamento reversível. São exemplos de termoplásticos o polipropileno (PP), PE, o PS e a poliamida (PA) [23].

Seguidamente são apresentados apenas os dois polímeros utilizados na segunda parte deste trabalho, o PEBD e o PET, descrevendo de um modo geral as suas propriedades e funções. É importante este enquadramento das suas características gerais para melhor entendimento dos resultados que vão ser obtidos e quais os parâmetros seleccionados pela sua importância neste estudo. É de referir que a Vizelpas compra as matérias-primas para extrusão, sob a forma de grânulos, como se pode observar na figura 3.2, que após co-extrusão na empresa dá origem ao filme que posteriormente é comercializado diretamente ou segue a sua transformação para processos de produção internos. O filme PET é comprado e é transformado internamente.



Figura 3. 2 - Exemplos de matérias-primas para extrusão (grão) testadas por FTIR-ATR: a) PA, b) PEBD, c) EVA (Etileno Acetato de Vinilo) e d) EVOH.

3.1. Polietileno

O PE é quimicamente o polímero mais simples, composto apenas por átomos de carbono e de hidrogénio, sendo obtido através da reação de polimerização do etileno como mostra a figura 3.3.

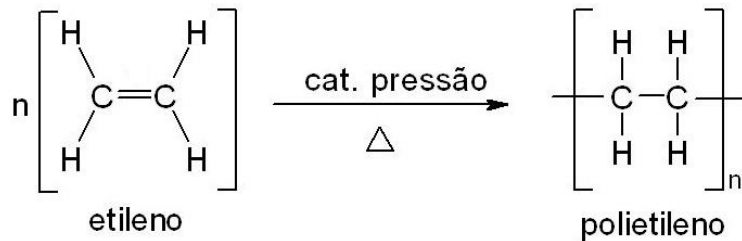


Figura 3. 3 - Reação de polimerização do etileno.

O PE é inerte relativamente à maioria dos produtos químicos comuns, devido à sua natureza parafínica, ao seu alto peso molecular e à sua estrutura parcialmente cristalina. As suas propriedades são bastante influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina, em que a fase amorfa é responsável pela sua flexibilidade e elasticidade e a cristalina tem a ver com a sua resistência [24].

Em condições normais, o PE não é tóxico, o que o torna num polímero muito utilizado para embalagens de produtos alimentares e farmacêuticos, no entanto, certos aditivos podem ser agressivos, devendo o formulador ter os cuidados necessários para a aplicação pretendida [24].

A estrutura molecular do PE pode ser de cadeia linear ou ramificada, o que influencia a densidade do mesmo. Logo, quanto mais ramificada for a cadeia do polímero, menor será a sua densidade. Assim, a variedade dos tipos de polietilenos encontrados atualmente está diretamente influenciada pelos tipos de sistemas catalíticos utilizados na sua produção, como se observa na figura 3.4. Para a polimerização do etileno, os principais tipos de catalisadores são: radical livre, *Phillips*, *Ziegler-Natta* e metaloceno [25].

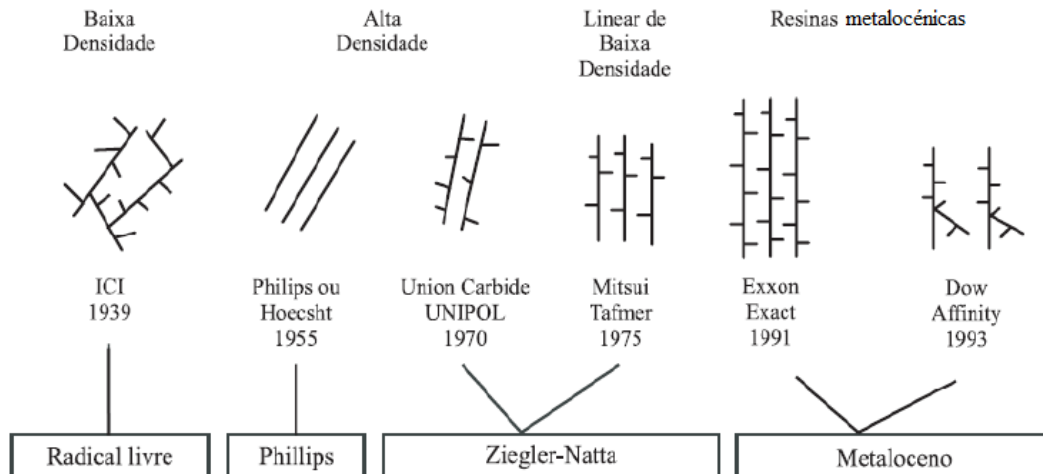


Figura 3. 4 - Catalisadores para a produção do PE [25].

Inicialmente o único PE produzido comercialmente era um polímero altamente ramificado, produzido via radicais livres em que o processo necessitava de altas pressões. As pressões elevadas produziam um polímero com elevado custo de produção, e por isso, pouco disponível comercialmente em função da baixa competitividade [25].

O PEBD é um dos polímeros mais utilizados no fabrico de filmes flexíveis, possuindo uma alta resistência ao impacto, tenacidade, alta flexibilidade, boa capacidade de processamento e boas propriedades óticas. Na tabela 3.1 encontram-se algumas das propriedades físicas do PEBD. Além disso, possui também uma boa capacidade de barreira ao vapor de água. Porém, não é uma boa barreira de gases, como o oxigénio, e às gorduras [24], [26].

Tabela 3. 1 - Algumas das propriedades físicas do PEBD [25].

Propriedade	Método ASTM	PEBD
Densidade, g/cm ³	D 792	0,912-0,925
Temperatura de fusão cristalina, °C	—	102-112
Índice de refração, n_D	D 542	1,51-1,52
Tração no escoamento, MPa	D 638	6,2-11,5
Alongamento no escoamento, %	D 638	100-800
Resistência à tração, MPa	D 638	6,9-16
Alongamento máximo, %	D 638	100-800
Módulo elástico, MPa	D 638	102-240
Dureza, Shore D	D 676	40-50

O PEBD pode ser aplicado como camada interna para selagem a quente e ainda como camada intermédia para a ligação de laminados ou filmes coextrudidos.

Os catalisadores *Phillips* são constituídos de trióxido de crómio suportado em sílica ($\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$) e são utilizados na produção do polietileno de alta densidade (PEAD) com elevado rendimento catalítico. No entanto, hoje em dia este catalisador está em desuso devido à presença do crómio na sua composição que, em função do impacto socioambiental, tem sido cada vez mais extinguido dos processos industriais [25].

O polietileno de média densidade (PEMD) e alta densidade (PEAD) são polímeros altamente cristalinos, sendo o último com maior grau de cristalinidade. O PEAD apresenta uma melhor barreira às gorduras e é três vezes melhor como barreira ao oxigénio do que os outros polietilenos. É mais resistente, mais espesso, mas, menos flexível e mais quebradiço [26].

A estrutura molecular do polietileno linear de baixa densidade (PELBD) é essencialmente linear devido ao tipo de catalisador usado na reação. É, geralmente, produzido por copolimerização do etileno e olefinas, tais como α -buteno, hexeno ou octeno. A sua produção é iniciada por catalisadores de um metal de transição, particularmente *Ziegler-Natta*. O processo de polimerização pode ser feito em qualquer fase de solução ou em reatores de fase gasosa. Normalmente, o octeno (um dos que será utilizado numa das formulações, ou seja, PELBD octeno é um copolímero em fase de solução. Os catalisadores *Ziegler-Natta* são constituídos essencialmente por dois componentes o catalisador, derivado de um metal de transição dos grupos IV a VIII da tabela periódica e um co catalisador, composto organometálico, geralmente alquil alumínio [27], [28].

Apresenta um grau de cristalinidade maior que o PEBD e melhores propriedades mecânicas, logo é comum misturar estes dois polímeros na formulação de forma a obter-se um filme com as melhores características possíveis [24]. As percentagens de cada um na sua formulação variam de acordo com as características pretendidas.

Na tabela 3.2 encontram-se as principais propriedades do PEBD, PELBD e PEAD.

Tabela 3. 2 - Comparação entre as principais propriedades do PEBD, PELBD e PEAD [25].

Propriedade	PEBD	PELBD	PEAD
T _f (°C)	110	120- 130	>130
Densidade (g/cm ³)	0,92	0,92-0,94	0,94-0,97
Resistência à tração (MPa)	24	37	43

Como é de conhecimento geral, o PEBD não é utilizado puro no processo de formação do filme flexível. Existe uma formulação para originar o filme pretendido, neste caso o PEBD, este forma-se através de uma mistura com outros polímeros como o PELBD metaloceno, PELBD octeno, o PELBD buteno, entre outros. Há aditivos que também podem ser usados na formulação para o filme adquirir determinada propriedade.

Por fim, os metalocenos são complexos organometálicos formados por um metal de transição do grupo IV, ligado por um anel aromático. A sua forma mais comum é o dicloreto de ciclopentadienila-R de um metal de transição M (Ti, Zr ou Hf) na presença do co catalisador de *metil-aluminoxan*, como está representado na figura 3.5 [25].

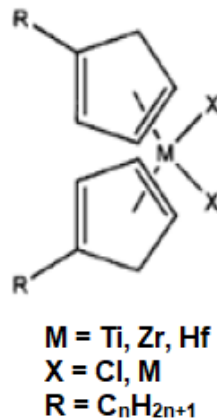


Figura 3. 5 - Fórmula genérica do metaloceno [25].

Os polímeros PELBD por síntese com metaloceno, foram projetados para oferecer melhores propriedades mecânicas em relação ao PELBD sintetizado por *Ziegler-Natta*. Quando comparados, o filme de PELBD obtido com o catalisador de metaloceno apresenta uma resistência ao impacto quatro vezes maior, resistência ao rasgo de duas a quatro vezes maior, menor temperatura de selagem e melhor característica de processamento [29].

3.2. Polietileno tereftalato

O PET é um poliéster muito popular como material de embalagem, especialmente no segmento de embalagens rígidas (garrafas e frascos) e flexíveis [30].

É proveniente da reação do ácido tereftálico com o etileno glicol, que se encontra ilustrada na figura 3.6.

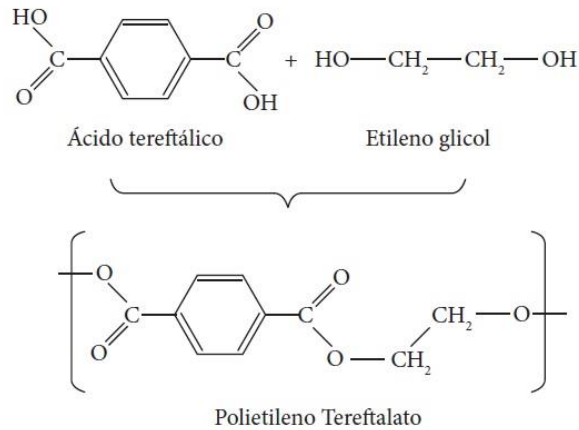


Figura 3. 6 - Reação do ácido tereftálico e etileno glicol originando o PET [7].

O PET possui uma elevada resistência à tração e ao impacto, baixa permeabilidade e boas propriedades óticas. É um material caro, sendo mais viável o seu uso combinado com outros materiais plásticos. É difícil de ser selado termicamente, daí ser sempre laminado com PE ou PP [7]. Neste caso, o PET foi laminado com o PE visto o grande interesse em perceber as diferenças nas formulações utilizadas para a produção desta estrutura.

Apresenta boas propriedades de barreira ao oxigénio e ao dióxido de carbono e aromas, boa transparência e brilho, boa resistência química a óleos e a gorduras, boa resistência à tração, rigidez e estabilidade térmica. Apresenta média barreira ao vapor de água, porém pode ser melhorada com a metalização [30]. Na figura 3.7 está representado o PET que é comprado e usado na Vizelpas.

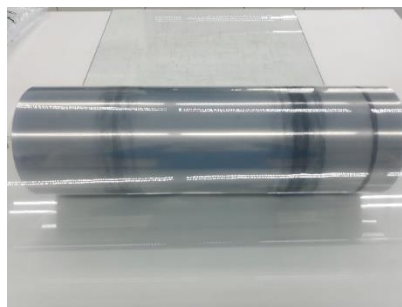


Figura 3. 7 - Filme de PET.

Assim, para a laminação do PET com o PEBD é necessário utilizar adesivos de laminação que vão ser mencionados de seguida.

3.3. Adesivos de laminação

Os adesivos de laminação juntam-se ao catalisador no processo de laminação em determinadas proporções (especificações do fornecedor), para formar uma espécie de “cola” que faz com que os filmes a serem laminados se juntem. No entanto, os adesivos de laminação podem ser com solvente e sem solvente (também conhecido como *solventless* ou *solvent-free*) [31].

A adição ou não do solvente depende do tamanho da cadeia pré-polimérica (base), que também determina a viscosidade do adesivo. No caso dos adesivos de base solvente, o pré-polímero apresenta um peso molecular muito grande e, conseqüentemente, a viscosidade é muito alta para que o produto seja aplicado, pois será difícil humedecer os substratos. Para viabilizar esta aplicação, estas bases são dissolvidas em solvente [31].

Por outro lado, quando se tem uma base adesiva de baixo peso molecular, obtém-se um produto de baixa viscosidade. Logo, não é necessário o uso de solvente para se obter uma boa aplicação [31].

Os adesivos mais conhecidos são os de poliuretano, em que o seu volume no mercado europeu passa de 50 000 toneladas/ano, devido essencialmente aos adesivos de poliuretano sem solvente [31]. É de referir as vantagens dos adesivos sem solventes que vão desde o baixo consumo energético, baixa emissão de COVs (Compostos Orgânicos Voláteis) até à redução dos solventes residuais na embalagem [32].

São estes últimos os adesivos que são utilizados na Vizelpas. Estes são obtidos através de uma reação de polimerização entre um isocianato alifático ou aromático (adesivo) e um polioliol, resina de poliéster ou poliéster (catalisador) [32]. Esta reação está representada na figura 3.8.

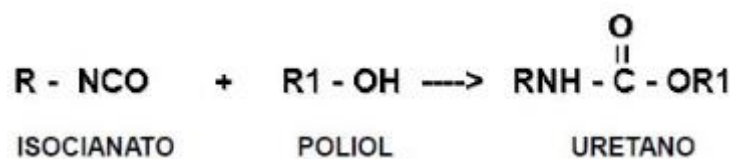


Figura 3. 8 - Reação de polimerização para a formação do uretano [33].

No capítulo 4 vão ser descritos 3 dos processos principais da Vizelpas: co-extrusão, impressão e laminação.

4. Produção de filmes plásticos flexíveis na Vizelpas

A Vizelpas caracteriza-se por ser uma empresa que aposta em produtos de elevada qualidade e pela procura incessante de soluções cada vez mais eficientes em todos os processos envolventes.

A empresa trabalha no ramo da produção/transformação de embalagens flexíveis para a indústria alimentar maioritariamente e médico-cirúrgica. Antes de se obter o produto final, o material que é rececionado passa por vários processos existentes na empresa ou apenas por alguns deles: extrusão, impressão, laminação, rebobinagem/corte e corte de sacos. O produto final é comercializado na forma de bobines ou sacos. O fluxograma geral do macroprocesso de fabrico de filmes plásticos flexíveis da empresa foi anteriormente mostrado na figura 1.3.

4.1. Co-extrusão

O processo que tem como produto final o filme plástico é designado de extrusão. A extrusão consiste em submeter a matéria-prima (grânulos de resina de plástico) a elevadas temperaturas e pressões na extrusora até que ocorra a fusão do material [7]. Posteriormente, o material sai da extrusora na forma de filme com dimensões que dependem da matriz [33]. Uma extrusora é constituída basicamente por um eixo com um fuso helicoidal, também designado de parafuso, responsável pelo transporte, mistura e plastificação do material polimérico, e um cilindro metálico aquecido por resistências elétricas. No final do cilindro encontra-se a matriz, que é responsável por dar a forma desejada ao produto final [34]. Na figura 4.1 encontra-se representada uma extrusora.

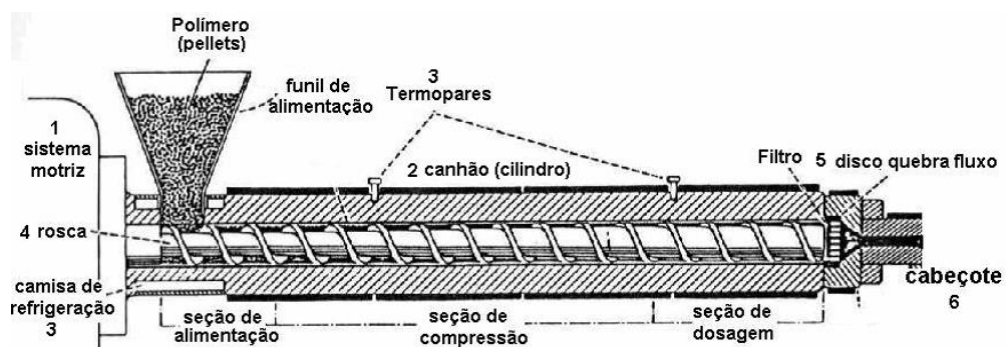


Figura 4. 1 - Vista de corte de uma extrusora e os seus constituintes [35].

Os filmes flexíveis podem ser monocamada, só com um tipo de material, ou multicamadas compostas por dois ou mais tipos de materiais, como é o caso dos filmes produzidos na Vizelpas. Há embalagens que necessitam de propriedades específicas, e

com um filme multicamadas pode obter-se a combinação das propriedades de vários polímeros numa mesma estrutura [34]. A Vizelpas possui co-extrusoras de 5, 7 e 9 camadas.

O processo de co-extrusão é semelhante ao de extrusão, sendo que na co-extrusão, cada material é plastificado numa extrusora específica. Cada extrusora homogeneiza e plastifica um determinado material em condições ótimas individuais de trabalho e todas as extrusoras convergem numa única matriz, de onde saem os materiais juntos em multicamada [7]. Na figura 4.2 encontram-se as extrusoras numa máquina de co-extrusão da Vizelpas, com os respetivos doseadores.

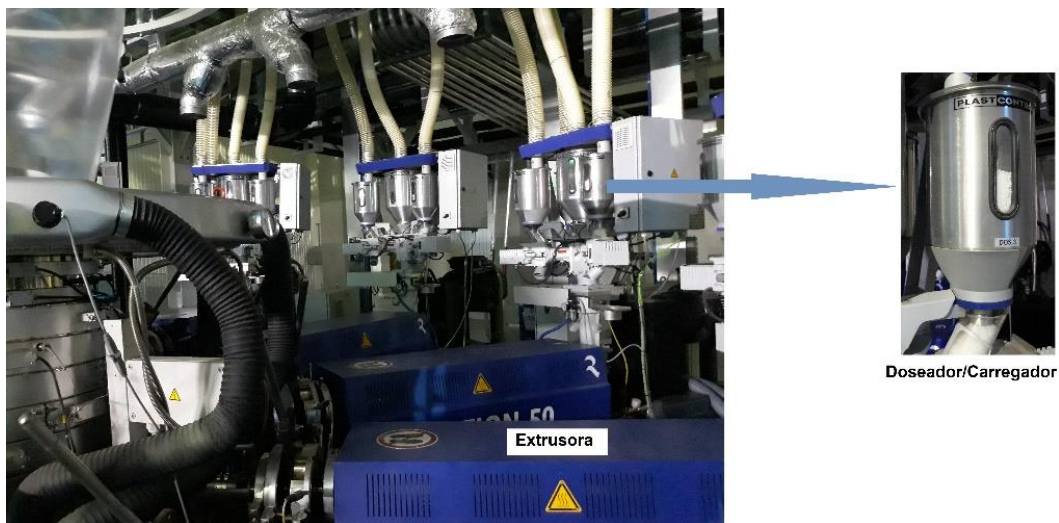


Figura 4. 2 - Extrusora e doseador/carregador de uma co-extrusora da Vizelpas.

A Vizelpas possui 4 co-extrusoras em balão. Este filme, também designado filme tubular, é produzido pela extrusão do polímero fundido, na forma de um tubo, através de uma matriz anelar. No centro desta matriz é injetado ar que faz insuflar o tubo até atingir um diâmetro maior, como é demonstrado na figura 4.3. Forma-se assim uma espécie de “balão” (*blow film*), cujas paredes são estiradas na horizontal, pelo ar injetado, e, na vertical, por rolos puxadores, ao mesmo tempo que são arrefecidas, conferindo uma orientação biaxial a este tipo de filme. Neste processo, os parâmetros mais importantes são a razão de sopro (BUR) , $BUR = R_f/R_o$, em que R_f = raio final do filme soprado, R_o = raio inicial do filme, a razão de estiramento $Dr = V/V_o$, onde V = velocidade dos puxadores e V_o = velocidade na saída da matriz e a linha de congelamento, Z . Acima de Z , considera-se que o polímero está solidificado, ou seja, a sua estrutura (semicristalina ou amorfa) e orientação estão definidas [36].

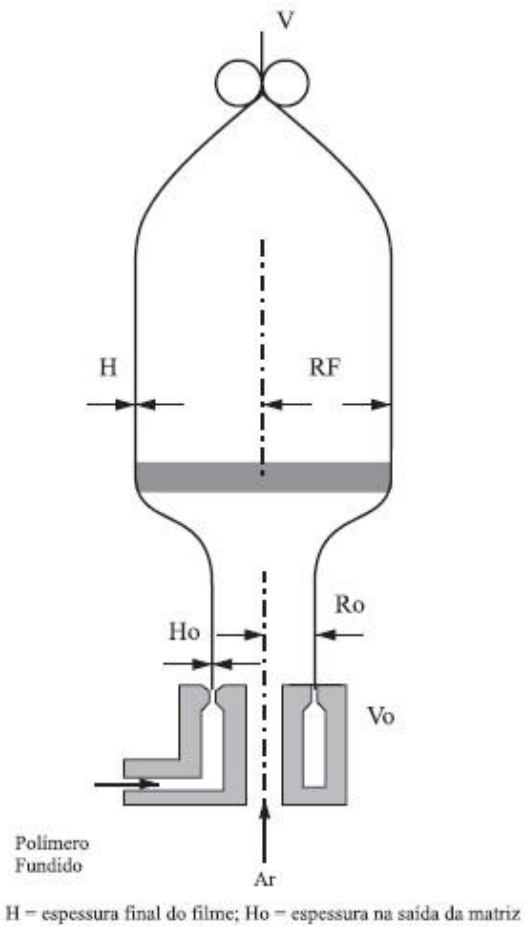


Figura 4. 3 - Esquema do processo de filme em balão [36].

Na generalidade, verifica-se que a maior parte dos plásticos é quimicamente inerte, tem uma superfície não porosa e possui uma baixa energia superficial. Por isso, no processo de co-extrusão é dado um tratamento superficial ao filme: tratamento corona, o que permite aumentar a afinidade da superfície dos filmes produzidos ao suporte a fixar como por exemplo as tintas e os adesivos. Este tratamento consiste numa descarga elétrica de alta voltagem e frequência que aumenta a energia superficial do filme [37]. A descarga elétrica produzida é controlada em cada bobine através de métodos rápidos, como o uso de uma caneta de tratamento para a tensão superficial desejada, para garantir a adesão deste material, fornecido a clientes ou na continuação do macroprocesso de fabrico na Vizelpas (ex.: tinta na impressão e cola na laminação). A figura 4.4 exemplifica uma verificação do tratamento corona num filme co-extrudido, em que do lado esquerdo da figura está o lado com tratamento (CT) e do lado direito o sem tratamento (ST).

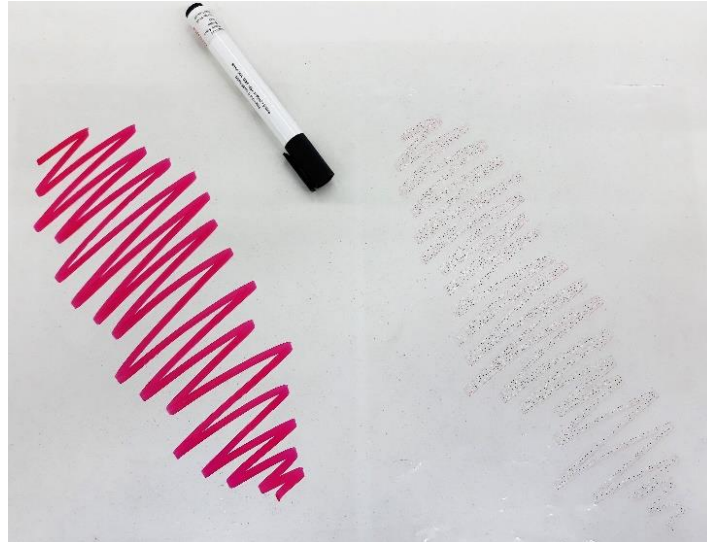


Figura 4. 4 - Marcador de tratamento corona em filme co-extrudido.

Como a principal finalidade destes filmes é a embalagem alimentar, estes devem ser na sua maioria transparentes para permitir a visualização do produto pelo consumidor. Assim, durante o processamento é também necessário otimizar as propriedades óticas destes filmes, tais como o brilho e a opacidades interna e superficial. O brilho é um fenómeno reflexivo medido num ângulo pré-determinado e, normalmente, quanto mais lisa a superfície de um filme, maior é o seu brilho. A opacidade superficial é consequência da rugosidade superficial, a qual, por sua vez, dependerá das condições de processo, tais como BUR, Dr, Z e das propriedades reológicas do material. Já a opacidade interna é influenciada pelo arranjo morfológico das fases cristalinas. Por exemplo, se o tamanho dos diâmetros dos esferulitos se aproximarem dos comprimentos de onda da luz visível, maior será o valor desta opacidade [36].

Na figura 4.5 está representada uma extrusora da Vizelpas de 9 camadas.



Figura 4. 5 - Extrusora da Vizelpas de 9 camadas.

4.2. Impressão

A impressão tem um papel fundamental na embalagem uma vez que tem como função oferecer ao produto embalado uma boa apresentação, ou seja, serve para identificar o produto, informar especificações legais, código de barras, peso, composição, e ainda, decorar ou proporcionar ao produto embalado uma boa aparência. Assim, a impressão torna-se um fator essencial no fabrico de embalagens plásticas e é essencial conhecer os princípios básicos deste processo [34].

Há dois processos de impressão utilizados em filmes flexíveis: a Flexografia e a Rotogravura, sendo que a diferença entre os dois está no método de aplicação da tinta, em que a flexografia imprime em alto relevo e a rotogravura, em baixo relevo. O processo mais usado atualmente para as embalagens flexíveis é a flexografia devido às suas características como a flexibilidade na alteração de imagens com um menor custo associado quando comparado com o processo de rotogravura. No entanto, é de referir que a impressão em rotogravura é mais perfeita e detalhada do que em flexografia, daí ser um processo mais dispendioso [34].

Na Vizelpas o processo utilizado é a flexografia que é um sistema de impressão rotativo onde o sistema impressor é constituído por uma matriz de fotopolímero em relevo

do que se vai imprimir chamada *clichê*. Este *clichê* é preso num cilindro que, quando está em impressão, entra em contato com outro cilindro carregado de tinta, sendo que cada cilindro tem uma cor. Quando o *clichê* tem a tinta transfere-a para o suporte. Sendo assim, *clichês* são formas ou moldes de impressão que irão reproduzir sempre a mesma imagem [7], [34]

As tintas utilizadas são à base de solvente e água, para além de pigmentos e aditivos utilizados como aceleradores ou retardadores de secagem [7].

É um processo de impressão versátil, reproduzindo de uma a dez cores. A sua maior vantagem é a capacidade de produzir materiais em bobines, sendo ideal para filmes flexíveis e grandes volumes de impressão, uma vez que as matrizes possuem um custo elevado [7].

Na figura 4.6 está apresentada uma impressora flexo de 8 cores da Vizelpas.

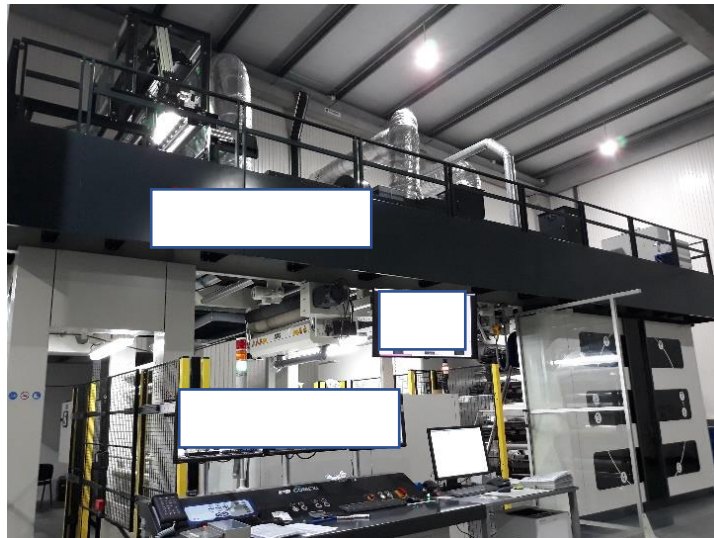


Figura 4. 6 - Uma Impressora flexo de 8 cores da Vizelpas.

4.3. Laminação

No mercado das embalagens flexíveis é muito frequente a necessidade de melhorar certas propriedades, como as de barreira ou as mecânicas, em que apenas um filme flexível não é suficiente para garantir um melhor desempenho da embalagem [34].

Assim, a laminação pretende dar resposta a este tipo de necessidades, com a sobreposição de duas ou mais camadas de filme, com o uso de um adesivo de laminação [33]. O processo de laminação é bastante simples, e consiste na aplicação de uma “cola” (adesivo e catalisador) numa das laminas e um sistema de calandra que pressiona as duas laminas de filme flexível uma contra a outra, ou seja, os filmes são unidos e depois

bobinados no final da linha de laminação [34]. Desta forma, o filme laminado confere melhores propriedades barreira e mecânicas à estrutura da embalagem no seu todo [33].

Após a laminação, é necessário um período de mais ou menos dois dias para se testar o laminado, ou seja, para verificar se há deslaminção ou não. Este tempo de 2 dias é essencial para a estabilização das bobines que são colocadas numa estufa a 30 graus *Celsius* (°C), como se encontra representado na figura 4.7.



Figura 4. 7 - Estufa onde se encontram as bobines a estabilizar na Vizelpas.

Como já foi anteriormente referido, na Vizelpas o processo de laminação é sem solventes, ou seja, os adesivos utilizados são de poliuretano, sem solventes.

Os principais polímeros usados nos filmes laminados são: BOPP (polipropileno biorientado), BOPP metalizado, PET, PET metalizado, PEBD, EVOH, CPP (polipropileno cast). Os filmes laminados podem ser lisos ou impressos, transparentes ou pigmentados, e na Vizelpas todos estes são produzidos. A laminadora da Vizelpas, encontra-se representada na figura 4.8, onde foram produzidas as estruturas analisadas.



Figura 4. 8 - Laminadora da Vizelpas.

Seguidamente, no capítulo 5 vão ser abordadas as propriedades estudadas neste trabalho para o filme laminado PET/PEBD.

5. Propriedades de filmes plásticos flexíveis

Para a realização deste trabalho foi necessário fazer uma seleção das propriedades mais importantes para serem testadas tendo em conta a aplicação do filme plástico flexível nas embaladoras dos clientes e tendo em conta a estrutura laminada PET/PEBD. Assim, as propriedades que foram analisadas vão ser descritas seguidamente, tal como a importância de cada uma, nomeadamente as propriedades mecânicas, de superfície e de soldadura.

5.1. Propriedades mecânicas

Os filmes flexíveis usados para o fabrico de embalagens são muito diversificados na sua estrutura química e apresentam propriedades variáveis em função do processamento, dos aditivos incorporados e da combinação com outros polímeros [7].

As propriedades mecânicas são parâmetros ou características do material que determinam a sua resposta a esforços de natureza mecânica [38], [39]. Essas propriedades são manifestadas pela capacidade de o material desenvolver deformações reversíveis ou irreversíveis, e resistir à rutura conforme os esforços que lhe são aplicados [22]. Essa capacidade é necessária não só durante o processo de fabrico da embalagem, mas também durante a sua utilização, ou seja, na aplicação que lhe é conferida [39].

A resposta do material a determinado esforço mecânico depende da temperatura e do tempo, bem como da estrutura do material, do peso molecular e das condições do ensaio e preparação da amostra [22].

Geralmente, para a utilização em forma de filmes para embalagem, procuram-se polímeros com propriedades mecânicas superiores, incluindo a resistência ao impacto e à rotura, resistência à tensão, grande capacidade de alongamento e também boa resistência à perfuração [30]. Estas propriedades mecânicas dos polímeros são normalmente avaliadas através de ensaios laboratoriais, com métodos cuja a experiência é contrabalançada pelo rigor das condições estabelecidas pelas normas técnicas [22].

A resistência à tração é um dos ensaios que permite determinar alguns dos parâmetros mais importantes da resistência mecânica de um material que são: a tensão na rotura (T_e), o alongamento na rotura (E) e o módulo de *Young* (Y) ou de elasticidade [22]. Estes parâmetros relacionam as propriedades mecânicas do filme com a sua estrutura química e dependem fortemente da sua composição [40].

O cálculo da resistência à tração (P) que depende da espessura e do fator de rotura (F) conforme se pode ver equação 5.1:

$$P = \frac{F}{A} \quad (5.1)$$

Em que a área (A) é definida de acordo com a equação 5.2:

$$A = l \times e \quad (5.2)$$

Onde: **l** = largura e **e** = espessura.

O ensaio de resistência à tração pretende simular o comportamento do filme quando tensionado, devido à sua possível utilização em máquinas de embalagem ou em processos de conversão, como impressão e laminação e durante todo o manuseio da embalagem [7].

A resistência à tensão indica a tensão máxima que o filme pode suportar (indicada pelo ponto máximo numa curva de tensão-deformação), o alongamento na rotura representa a alteração máxima no comprimento de um provete antes de romper, e o módulo de *Young* é uma medida da rigidez do provete, calculado pela razão entre a tensão e a deformação do mesmo [40].

Na figura 5.1, pode-se observar uma curva característica da relação entre tensão e deformação de filmes flexíveis.

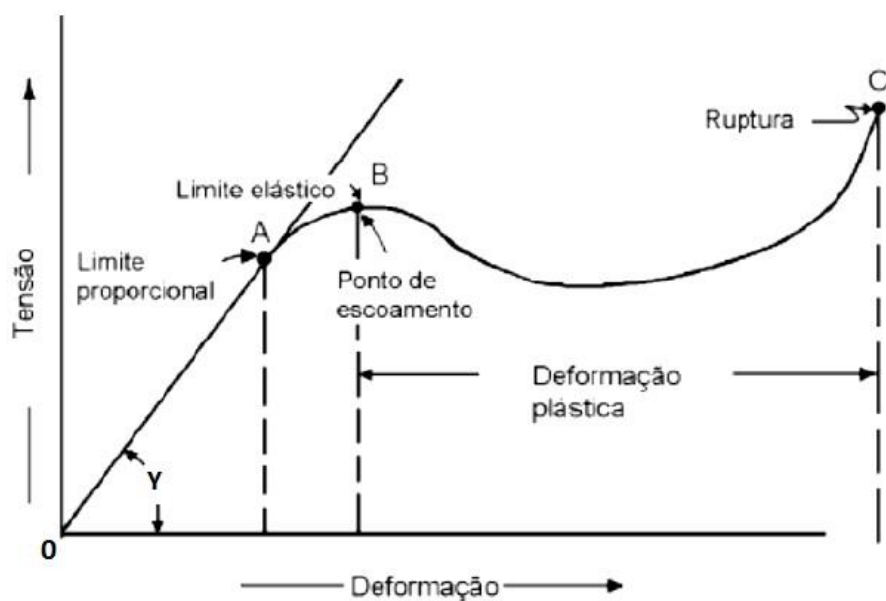


Figura 5. 1 - Curva de tensão vs deformação de um filme flexível [40].

Inicialmente, o material oferece uma resistência crescente quando solicitado pela tração, a qual provoca o seu alongamento, que é totalmente reversível. A partir do ponto A (limite de proporcionalidade do material), o aumento da resistência passa a ser menor para um mesmo aumento da deformação até ao ponto de escoamento (B) ou tensão de cedência, a partir do qual a força necessária para deformar a amostra diminui e, uma vez cessada a tensão, o material estará permanentemente deformado. Com o decorrer do alongamento, o material resiste até que ocorra a rotura no ponto C. A tensão neste ponto é denominada de tensão na rotura e corresponde à deformação na rotura ou alongamento na rotura. O módulo de *Young* representa a inclinação da curva tensão *versus* deformação, dentro do limite elástico [40].

De facto, as propriedades mecânicas dos filmes flexíveis variam consoante os polímeros que os constituem, ou seja, um polímero amorfo atingirá maiores deformações sem que ocorra a sua rotura, enquanto que um polímero mais cristalino será mais resistente, mas no entanto, mais frágil, o que faz com que a rotura ocorra num espaço de tempo mais curto [21].

Assim, é muito importante testar as propriedades mecânicas do laminado PET/PEBD, pois permitem que se tenha uma perspetiva do que pode acontecer ao filme quando estiver a ser utilizado nas embaladoras dos clientes, como também pelos consumidores finais. A tração como já foi mencionado é um dos parâmetros mais importantes, mas há outros igualmente importantes como: a perfuração que é essencial quando o alimento que se quer embalar tem uma forma diferente e pode causar a perfuração da embalagem; o impacto do dardo que é essencial aquando do momento que se insere o alimento na embalagem, pois o impacto deste na embalagem pode ser demasiado e causar o rasgo da mesma; por fim tem-se o *flex crack* que tem a ver com o aspeto da embalagem, pois não se pretende apresentar um produto ao consumidor final numa embalagem com uma má aparência e engelhas, daí este teste ser também importante e não só pois o demasiado movimento de algumas embalagens pode mesmo levar à microperfuração das mesmas, o que pode originar a contaminação do produto no interior.

5.2. Propriedades de superfície

A superfície dos filmes flexíveis é muito importante no que diz respeito à embalagem como também no desempenho dos processos de laminação ou de impressão a que os filmes podem ser submetidos. Assim, um filme flexível para ser utilizado no fabrico de uma embalagem, deve ser capaz de receber a tinta proveniente do processo de impressão e o adesivo do processo de laminação [34].

Como já foi referido anteriormente, a capacidade de um filme para reter tintas, adesivos, revestimentos, entre outros, depende muito da sua superfície e esta pode ser melhorada aumentando a sua tensão superficial com tratamentos superficiais adequados [37].

O tipo de tratamento superficial utilizado na Vizelpas é o Corona realizado no processo de co-extrusão. Este consiste em descargas elétricas de um dispositivo da máquina sobre a superfície do filme. Pode dizer-se que o tratamento representa a modificação química e eletrónica superficial do filme quando se fala em molhabilidade, ou seja, a propriedade de um líquido se espalhar numa superfície [33]. Esta propriedade é medida por determinações de ângulo de contacto ou energia superficial. Para qualquer adesivo poder molhar uma superfície deve ter uma energia superficial igual ou inferior à do substrato (ex: PEBD) [33], [34]. A figura 5.2 que se segue ilustra claramente o efeito do tratamento com uma gota de tinta sobre a superfície de um filme.

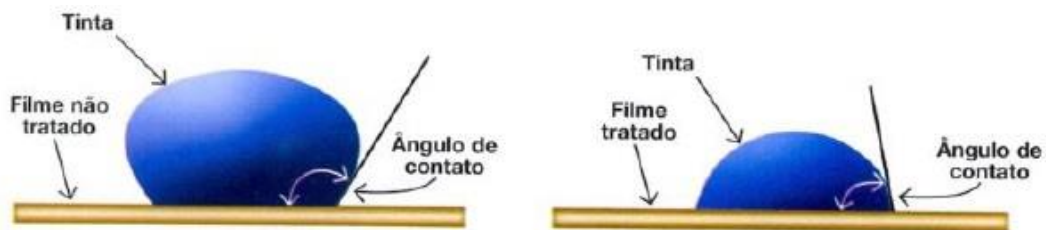


Figura 5. 2 - Efeito produzido numa gota quando colocada num filme não tratado e tratado [35].

O tratamento é aplicado de modo a facilitar a ancoragem da tinta, mas, no entanto, pode prejudicar a selagem do filme. Logo, o nível de tratamento precisa de ser adequado à finalidade [34].

Os fatores que influenciam o tratamento Corona no filme são a espessura deste, o teor de aditivos usados, a velocidade de arrasto, a temperatura do filme durante o processamento e também a potência do tratamento [34].

Outra propriedade de superfície de elevada importância dos filmes flexíveis está relacionada com o COF, ou seja, com a capacidade que o filme tem para deslizar sobre uma superfície. O COF é a relação entre a intensidade da força de atrito e a pressão aplicada perpendicular ao plano de deslizamento. Este parâmetro pode variar ao longo do tempo devido a potenciais migrações e agentes deslizantes incorporados no filme. No entanto, a migração dos aditivos é diferente nas superfícies tratadas e não tratadas, por isso é conveniente realizar as determinações dos dois lados do filme [34], [37].

A determinação do COF é também extremamente importante para o bom funcionamento dos filmes nas embaladoras dos clientes, pois devem ter este parâmetro adequado à velocidade e tipo de embaladoras. O valor de COF deve ser tido em linha de conta quando há a necessidade de empilhamento de sacos, dado que valores de COF demasiado baixos podem causar o deslizamento dos sacos empilhados e consequentemente torna-se impeditivo deste processo.

5.3. Propriedades de soldadura

A selagem dos filmes é um dos principais critérios para que a aplicação industrial na produção de embalagens flexíveis seja bem-sucedida, ou seja, a solda da embalagem é imprescindível para o bom funcionamento das máquinas embaladoras e deve ser resistente para que não abra com muita facilidade, dependendo da sua aplicação final. É importante referir que a solda será a forma de fecho da embalagem pelo que deve ser idealmente efetuada para manter a integridade do produto [41], [42].

A selagem consiste em duas camadas de filme que são pressionadas entre duas barras quentes por um período de tempo suficiente para a junção dos dois filmes. De seguida a solda é arrefecida para que atinja a estabilidade novamente [41]. Resumidamente, o processo de selagem consiste na fusão, difusão e interpenetração das cadeias poliméricas nas superfícies dos dois filmes. A figura 5.3 mostra um esquema do processo de selagem, onde de seguida estão descritas as suas etapas: 1) interface entre as duas superfícies dos filmes; 2) superfícies fundidas; 3) em função da pressão, as superfícies indicam o processo de difusão; 4) o processo de difusão faz com que ocorra a interpenetração das cadeias poliméricas; 5) ocorre a recristalização com o arrefecimento “consolidando” a solda [42].

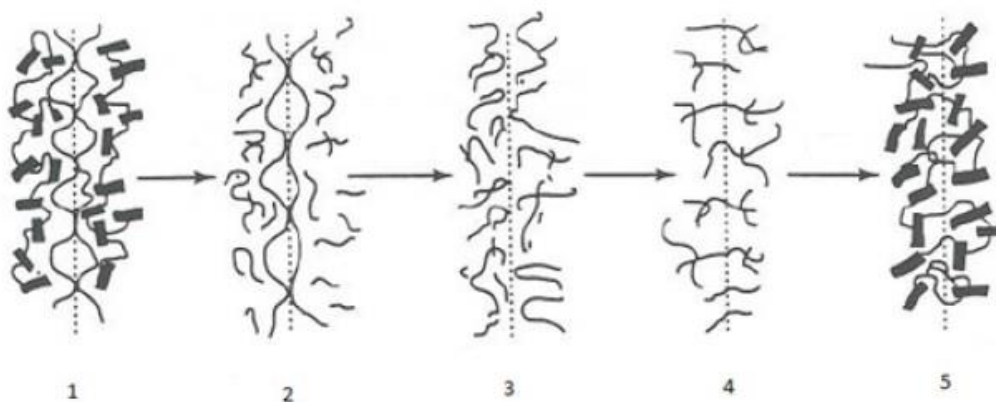


Figura 5. 3 - Etapas do processo de selagem entre duas superfícies [42].

Para as propriedades de soldadura foram testados dois parâmetros: a resistência da soldadura e o *hot-tack*. A resistência da soldadura avalia a força da solda quando arrefecida e o *hot-tack* a força da solda quando ainda está quente. Para realizar o ensaio de *hot-tack* é ainda necessário determinar a temperatura inicial de selagem do filme. Todos estes parâmetros estão relacionados com a cristalinidade do material em questão, ou seja, quanto menor a cristalinidade deste, menor será a sua temperatura de fusão. Por outro lado, a solda depende também da difusão das superfícies e da velocidade da interpenetração das cadeias, logo a viscosidade do material quando fundido terá um papel importante no seu comportamento [42].

Estas determinações têm como objetivo verificar a resistência da solda para as três formulações do PET laminado com PEBD e constatar se existem diferenças significativas entre as mesmas.

Todos os ensaios mencionados anteriormente neste capítulo 5 serão descritos de seguida no capítulo 6.

6. Métodos de ensaio

Nas determinações efetuadas para o laminado em estudo, PET/PEBD, foram utilizadas as Instruções de Trabalho Laboratoriais (ITL's) da Vizelpas, de um modo geral suportadas por normas ASTM.

6.1. Teste de FTIR

O FTIR é um método de eleição na espectroscopia de infravermelho (IV). Na espectroscopia de IV a radiação passa através da amostra, e parte da radiação IV é absorvida pela amostra e outra parte é transmitida. O espectro resultante representa a absorção e transmissão molecular, criando uma “impressão digital” da amostra. Como numa impressão digital, também não há duas estruturas moleculares únicas que produzam o mesmo espectro de IV, facto que faz com que a espectroscopia de IV seja muito útil para vários tipos de análise [43].

É importante referir as duas técnicas de FTIR utilizadas, ou seja, por ATR e por transmissão. A técnica por ATR permite apenas visualizar o grão ou o filme à superfície, enquanto que na técnica por transmissão o feixe de radiação IV atravessa o filme na totalidade permitindo obter um espectro com os constituintes do filme.

O equipamento FTIR-ATR utilizado está representado na figura 6.1 e chama-se *PerkinElmer - Spectrum Two* e tem como acessório o universal ATR, que pode ser usado para a análise de sólidos ou líquidos e permite um bom contacto da amostra com o cristal de diamante ZnSe (seleneto de zinco).



Figura 6. 1 - FTIR acoplado com ATR.

Na técnica FTIR-ATR, a radiação que passa através do cristal reflete totalmente na sua superfície interna. Quando um material que absorve, seletivamente, radiação é colocado em contacto com um cristal, o feixe penetrará numa camada fina da superfície da

amostra e perderá energia naqueles comprimentos de onda, onde o material absorve. A intensidade é atenuada, ou seja, ocorre a reflexão total atenuada. É essencial neste ensaio que haja um bom contato entre a amostra e o cristal.

A realização do ensaio é muito simples sendo apenas necessário colocar a amostra no cristal e realizar uma determinada pressão sobre a amostra através da rotação do “braço” do equipamento. O espectro vai ser obtido pelo *software Spectrum* no computador. Na figura 6.2 encontra-se representado o ensaio.



Figura 6. 2 - Sequência de acontecimentos para a realização do ensaio.

Este teste de FTIR-ATR foi realizado em matéria-prima para co-extrusão (grão) e em filmes para o desenvolvimento com o objetivo de identificar os polímeros base – PA, PEBD, entre outros.

A técnica de FTIR por transmissão também foi utilizada para a identificação de filmes laminados da concorrência como os que são apresentados na figura 6.3.



Figura 6. 3 - Filmes laminados da concorrência.

Esta técnica consiste em realizar o corte do filme a ser testado em forma de retângulo. Este provete é colocado no equipamento para que o feixe de IV consiga atravessar todo o filme, como se pode observar na figura 6.4.

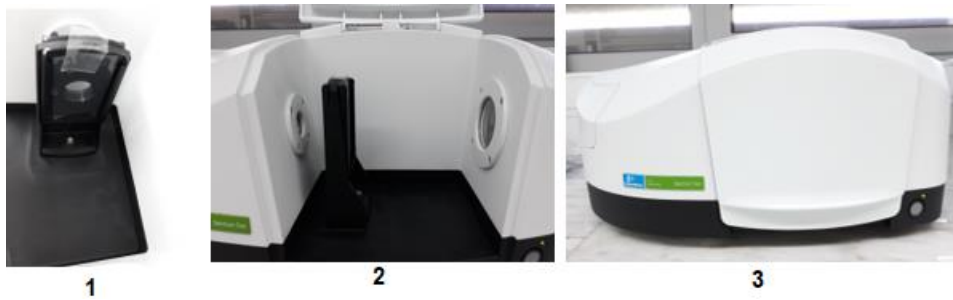


Figura 6. 4 - Sequência de acontecimentos para a realização do teste por transmissão.

Assim, o espectro obtido pela técnica de transmissão será uma mistura de polímeros que compõem o filme na totalidade e com os picos mais saturados do que a técnica de ATR, pois como na técnica de transmissão o feixe de IV atravessa o filme todo obtêm-se os picos dos números de onda para esses vários polímeros, enquanto que a técnica por ATR permite apenas analisar o filme à superfície obtendo-se somente o espectro do polímero que se encontra na superfície a ser analisada.

6.2. Determinação das Propriedades de Tração

O procedimento para a determinação das propriedades de tração segue a norma *ASTM D 882 - Standard Test Method for Tensile Properties of thin Plastic Sheeting*. Através deste procedimento vão ser determinados os seguintes parâmetros: a resistência da tração e a percentagem de alongamento na rotura, o módulo de elasticidade e o fator de rotura. Os ensaios foram realizados com recurso a um UTM 3 da marca *Instron*, como mostra a figura 6.5.



Figura 6. 5 - Equipamento Universal de Ensaio para determinar as propriedades de tração.

Para a realização do ensaio foram cortados 5 provetes no sentido da extrusão (MD) e 5 no sentido transversal à extrusão (TD), com a largura de 10 mm cada um, conforme a figura 6.6.

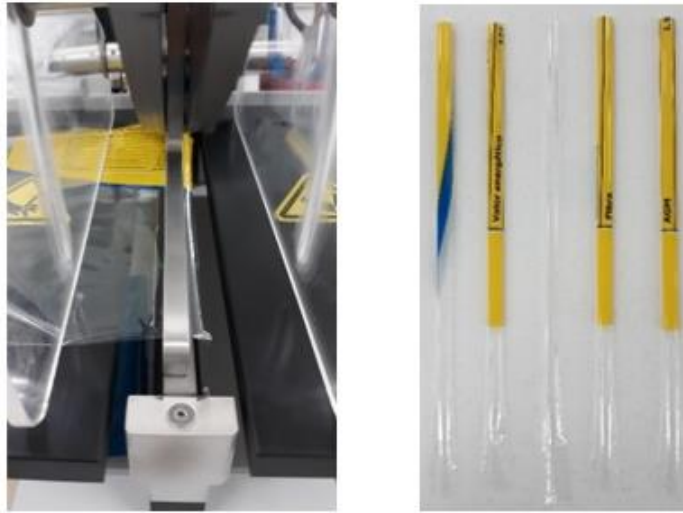


Figura 6. 6 - Corte dos provetes na direção TD para o teste de tração.

Posteriormente, foram traçadas duas marcas relativas à distância entre as garras do equipamento, perpendicularmente ao sentido do comprimento. Inicialmente, essa distância é de 5 cm, como mostra a figura 6.7, e a velocidade de 500 mm/min, no entanto, há casos em que a percentagem de alongamento é inferior a 100, logo a distância deve-se aumentar para 100 mm e a velocidade diminuir para 50 mm/min, de acordo com a tabela 6.1.

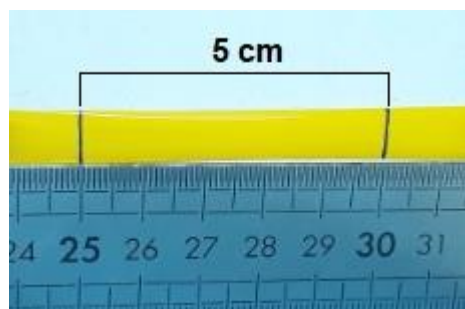


Figura 6. 7 - Marcação da distância de 5 cm entre as garras nos provetes.

Tabela 6. 1 - Condições de separação inicial das garras e velocidade de tração para o ensaio de resistência à tração.

% de alongamento na rutura	Separação inicial das garras (mm)	Velocidade de tração (mm/min)
< 0	125	12,5
20-100	100	50
> 100	50	500

Os provetes foram colocados nas garras do equipamento e o programa a correr, em que uma das garras move-se a velocidade constante para determinar a força necessária em função do alongamento. A figura 6.8 mostra como decorreu o ensaio de tração.

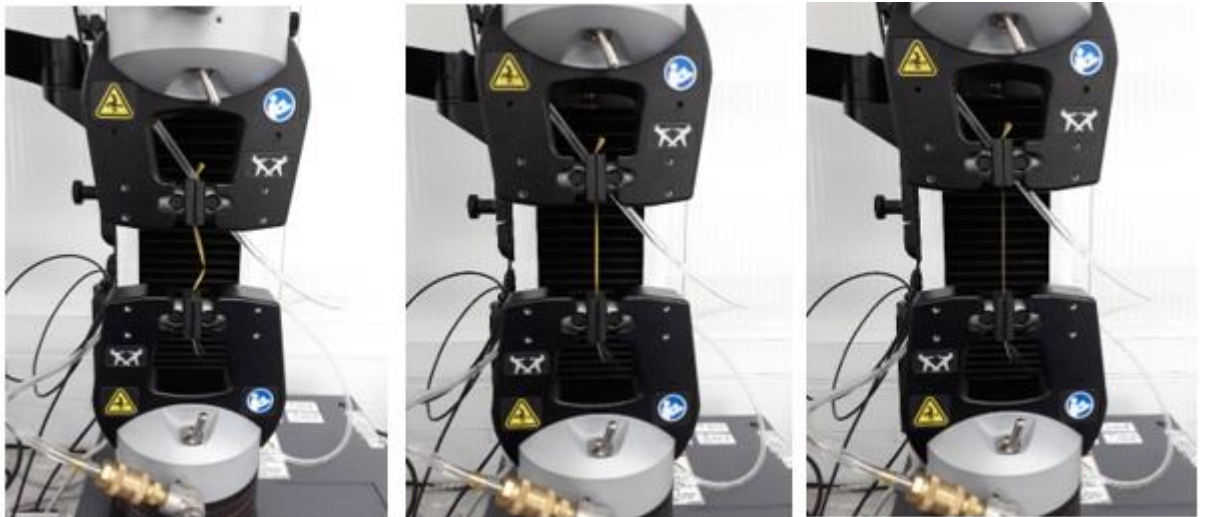


Figura 6. 8 - Ensaio da determinação da resistência à tração.

6.3. Determinação da Resistência à Perfuração

O presente procedimento refere-se ao método de determinação da resistência à perfuração de filmes plásticos flexíveis, e tem como referência a norma *ASTM F 1306 - Standard Test Method for Slow Rate Penetration Resistance of Flexible Barrier Films and Laminates*. O ensaio de resistência à perfuração é de extrema importância no que diz respeito ao controlo da qualidade de filmes flexíveis, pois permite simular forças a que a embalagem pode ser submetida com objetos pontiagudos ou quinas afiadas, como por exemplo espinhas ou ossos, ou mesmo o lançamento do alimento embalado para cima de outros, característico das práticas usadas em muitas empresas alimentares, que podem afetar a integridade da embalagem.

Para a realização deste teste foi utilizado o equipamento universal de testes da marca *Lloyd*, com os respetivos acessórios necessários, conforme se encontra na figura 6.9.



Figura 6. 9 - Acessórios usados para o teste da perfuração.

Para este teste foram preparados 10 provetes com o auxílio de um molde circular, em várias zonas do filme. A figura 6.10 mostra o molde utilizado e o provete circular resultante.

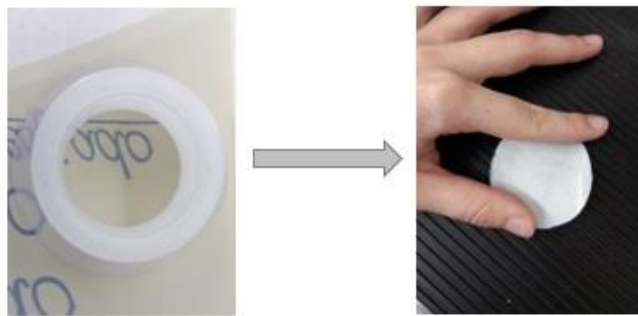


Figura 6. 10 - Preparação dos provetes com o auxílio do molde circular.

Após a preparação dos 10 provetes, estes foram colocados no equipamento com a face interior virada para cima, figura 6.11 (a). Ou seja, no caso do laminado PET/PEBD a face interior é a do lado do PEBD, que é a face que vai estar em contacto com o alimento. Posteriormente, é adicionada uma ponta metálica à célula de carga de 50N ou 100N (consoante a força necessária para perfurar o provete), figura 6.11 (b), com o objetivo de provocar a rutura do filme que está preso a uma estrutura oca.

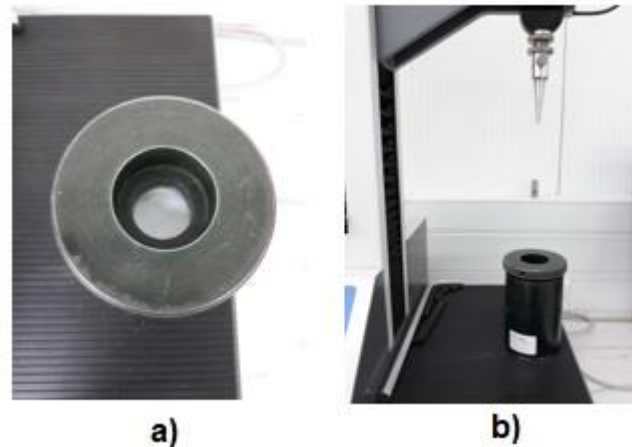


Figura 6. 11 - Colocação do provete no equipamento (a) e a ponta metálica é adicionada à célula de carga (b).

O ensaio da determinação da resistência à perfuração permite medir a força que é necessária para perfurar o filme, e quando isso acontece o ensaio termina. Esta determinação está exemplificada na figura 6.12.

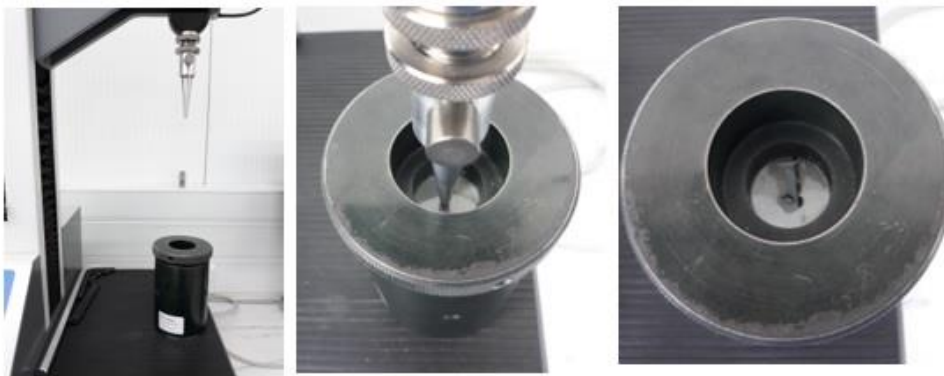


Figura 6. 12 - Ensaio de resistência à perfuração.

6.4. Determinação da Resistência ao Impacto pelo Dardo

Para a determinação da resistência ao impacto pelo dardo foi seguida a norma *ASTM D 1709 - Standard Test Methods for Impact Resistance of Plastic Film by the Free-Falling Dart Method*. Este teste tem como objetivo determinar a energia que faz com que ocorra a rotura do filme sob condições específicas do impacto do dardo em queda livre.

Neste ensaio o filme foi fixo e submetido a uma determinada tensão e o dardo foi suspenso de forma *standard* e com um peso ajustável, sendo posteriormente solto em queda livre a partir de uma altura *standard*, atingindo o filme na região central. Na figura 6.13 encontra-se o equipamento para a realização do ensaio.

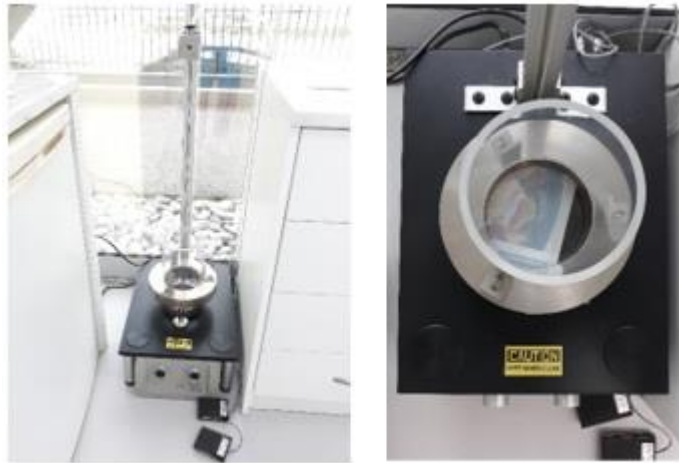


Figura 6. 13 - Equipamento para o ensaio de impacto pelo dardo.

A energia de rotura é expressa em massa do dardo que irá causar a rotura em 50% das amostras de filme. Para isso é usado o *software DX-8300* em que se usa o critério passa e falha, ou seja, passa quando não há a rotura do filme e falha quando ocorre a rotura deste. O ensaio termina quando se obtiveram pelo menos 10 provetes com critério falha e 10 com critério passa.

Existem dois métodos de teste: o método A e o método B. O método A é usado para filmes cujas resistências de impacto requerem massas de cerca de 50 g ou inferiores a cerca de 2 kg para fraturá-las. Por outro lado, o método B tem a sua faixa de aplicabilidade de 0,3 kg a cerca de 2 kg. Na figura 6.14 está representada em a) a posição onde se coloca o dardo para cada um dos métodos no equipamento e em b) os dardos utilizados.

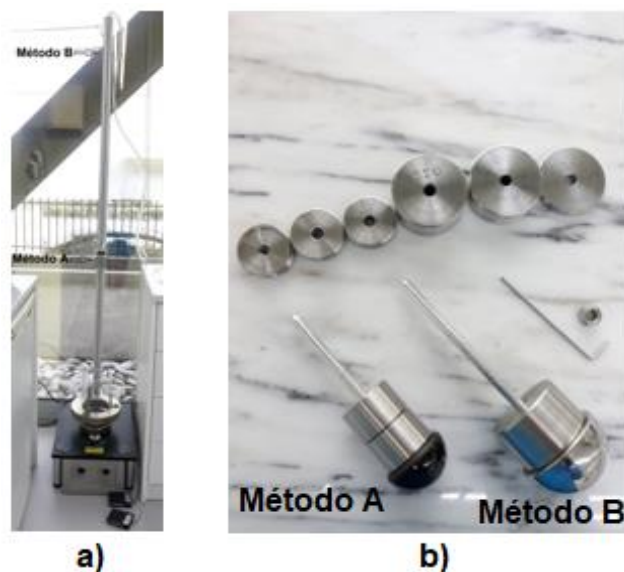


Figura 6. 14 - Posição no equipamento onde se coloca o dardo para cada um dos métodos (a) e também os dardos utilizados (b).

É de referir que para os ensaios no laminado PET/PEBD o método usado foi sempre o método B.

6.5. Determinação da Resistência ao *Flex Crack*

O procedimento para a determinação da resistência ao *flex crack* segue a norma *ASTM F 392 - Standard Test Method for Flex Durability of Flexible Barrier Materials*. Este ensaio tem como objetivo determinar a resistência à flexão do filme plástico através da contagem de *pinholes* (microfissuras) que se formam com o movimento que é realizado pelo equipamento. Este movimento está representado na figura 6.15.

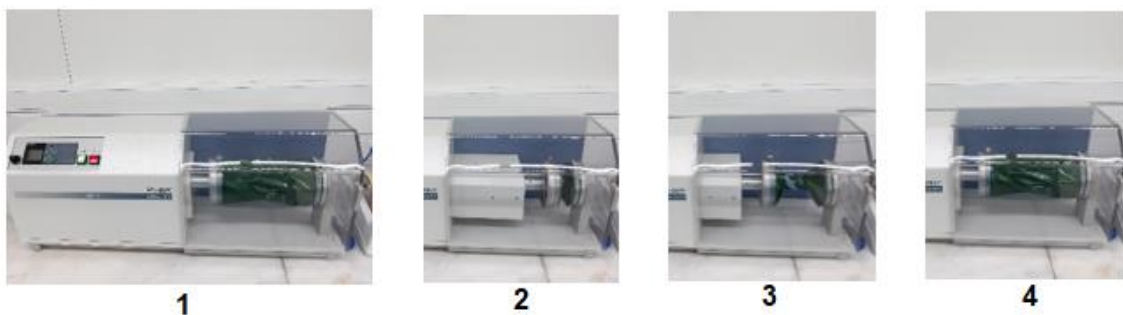


Figura 6. 15 - Sequência de movimentos realizados pelo equipamento.

Este ensaio teve início no corte de uma folha A4 de filme que é colocada no equipamento onde é programado um determinado número de ciclos que tem que completar. Foram programados para o trabalho 2000 ciclos. Após este período, colocou-se o filme por cima de uma folha de papel A4 branca e cobriu-se o filme com uma solução de propanol com rodamina B, como se encontra representado na figura 6.16.



Figura 6. 16 - Frasco com a solução de propanol com rodamina B e filme coberto com essa solução.

Depois deixou-se secar e foram contados o número de *pinholes* obtidos e que se encontram na folha branca representados por pontos cor-de-rosa, como mostra a figura 6.17. Para este ensaio foram usados 3 provetes e o número de *pinholes* foi a média dos três.

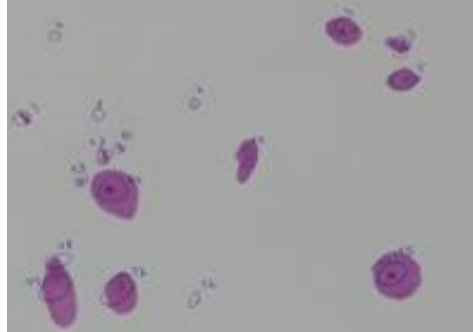


Figura 6. 17 - Contagem de *pinholes*.

Quanto maior o número de *pinholes* menor é a resistência do filme à flexão, ou seja, maior será a tendência da embalagem sofrer microfissuras que podem levar à sua rotura.

6.6. Determinação do Coeficiente de Atrito

A determinação do COF segue a norma *ASTM D1894 - Standard Test Method for Static and Kinetic Coefficients of Friction of Plastic Film and Sheeting*. Este teste determina o COF dos filmes quando estes deslizam sobre materiais ou sobre eles mesmos, em condições específicas de ensaio.

Para a determinação do COF foram cortados 5 provetes do filme flexível para ambos os lados, CT e ST, utilizando templates de acordo com a figura 6.18. A preparação dos provetes é no sentido da extrusão, em que o filme cortado pelo *template a)* vai cobrir o trenó que se move sobre outro filme cortado com o *template b)*.

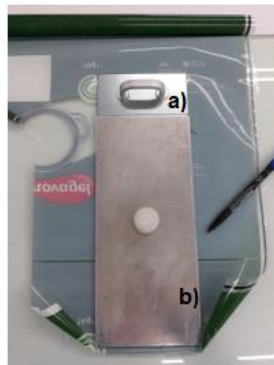


Figura 6. 18 - *Templates* usados na determinação do COF.

Os provetes foram colocados no trenó e sobre a superfície de deslizamento do equipamento, como se encontra demonstrado na figura 6.19.



Figura 6. 19 - Teste da determinação do COF.

Para o processo da Vizelpas tem mais interesse a análise dos valores do COF dinâmico, dado que é a obtenção de valores com o filme em movimento e não parado. Na figura abaixo 6.20 vê-se os valores de COF estático e dinâmico obtidos num ensaio.

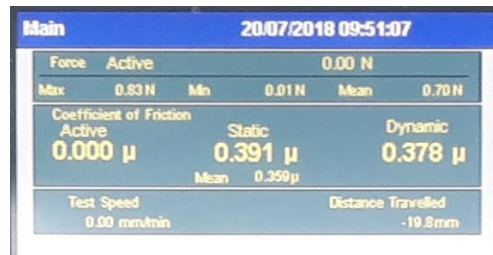


Figura 6. 20 - Ecrã do equipamento de COF onde se podem ler os valores obtidos.

O COF é um parâmetro adimensional, determinante da capacidade de deslizamento do filme sobre uma superfície. De acordo com a informações de produtores de materiais, a Vizelpas especificou internamente que para um valor de COF $\geq 0,40$ o filme desliza com dificuldade e para valores de COF $\leq 0,20$ o filme desliza facilmente. É geralmente utilizado neste tipo de indústria o intervalo [0,20 – 0,30].

6.7. Determinação do Hot-Tack

A determinação do *hot-tack* segue a norma ASTM F 2029-00 - *Standard Practices for Making Heatseals for Determination of Heatsealability of Flexible Webs as Measured by Seal Strength*. O teste de *hot-tack* permite determinar a resistência da solda entre dois

filmes a quente. O equipamento utilizado para esta determinação encontra-se na figura 6.21.

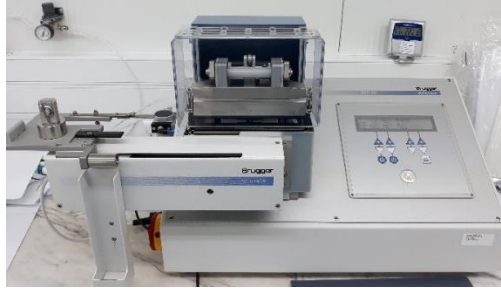


Figura 6. 21 - Equipamento para determinar o *Hot-tack*.

Primeiro é fundamental encontrar a temperatura inicial de selagem do filme que se está a testar, para programar o equipamento com essa temperatura.

Depois são necessários 10 provetes de 15 mm cada um, que são cortados numa guilhotina como mostra a figura 6.22.



Figura 6. 22 - Corte dos provetes numa guilhotina.

De seguida, agrupam-se os provetes dois a dois com a face interior para dentro e são colocados e fixados num peso com 200 g, que vai ficar suspenso, como se mostra na figura 6.23.

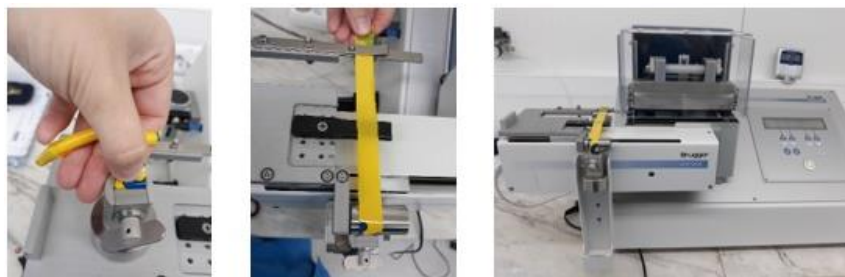


Figura 6. 23 - Colocação do provete no equipamento para a realização do teste.

Posteriormente, faz-se o movimento da plataforma onde se encontra o provete no sentido das barras de selagem. Ocorre então a selagem dos filmes e o peso cai, ficando suspenso pela pequena abertura entre os dois filmes. A figura 6.24 mostra a selagem entre os filmes.

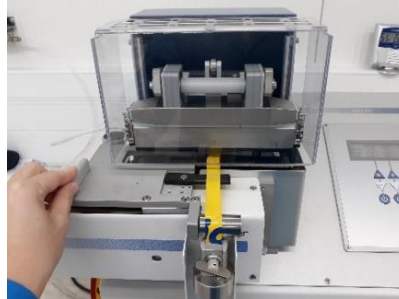


Figura 6. 24 - Selagem entre dois filmes.

Por fim, mede-se a abertura que ocorre entre os dois filmes como se mostra na figura 6.25. Para valores de abertura maiores verifica-se uma menor resistência ao *hot-tack*. Assim, são desejáveis valores de abertura baixos, para não comprometer o produto na altura do embalamento.

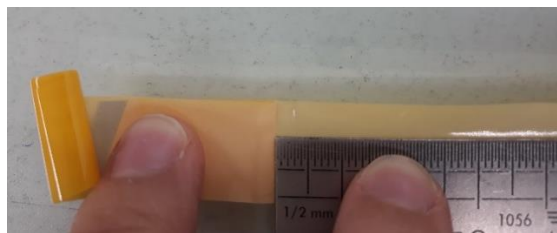


Figura 6. 25 - Medição da abertura entre os dois filmes.

6.8. Determinação da Resistência da Soldadura

A determinação da resistência da soldadura seguiu o procedimento interno que se faz no laboratório da Vizelpas. A sua determinação consiste em verificar a força máxima que é necessária para abrir a solda e que está diretamente relacionada com a temperatura (T), ou seja, quanto maior a temperatura de selagem mais resistente será a solda à abertura.

Sendo assim, estabeleceram-se as seguintes temperaturas de ensaio em °C: 120, 130, 140, 150 e 160. Para cada uma destas temperaturas e para os dois sentidos MD e TD foi cumprido o procedimento a seguir descrito.

Primeiro efetuou-se a selagem do filme como está demonstrado na figura 6.26.

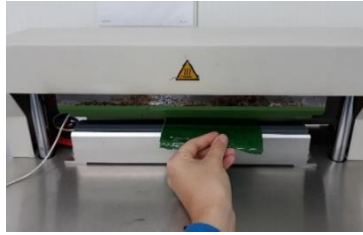


Figura 6. 26 - Selagem do filme.

Depois cortaram-se 5 provetes com 15 mm de largura, com o auxílio da guilhotina.

De seguida colocou-se o provete no equipamento UTM e verificou-se o comportamento da solda à medida que as garras do equipamento se foram afastando, como demonstrado na figura 6.27. Podemos ter a abertura total da solda, o rasgamento da solda e consequentemente a solda parte devido ao estiramento do filme originando deslaminiação, em que o PET se separa do PEBD. Na figura 6.27 verificam-se dois exemplos: a) ocorre a deslaminiação e b) estiramento do filme à medida que a solda abre.

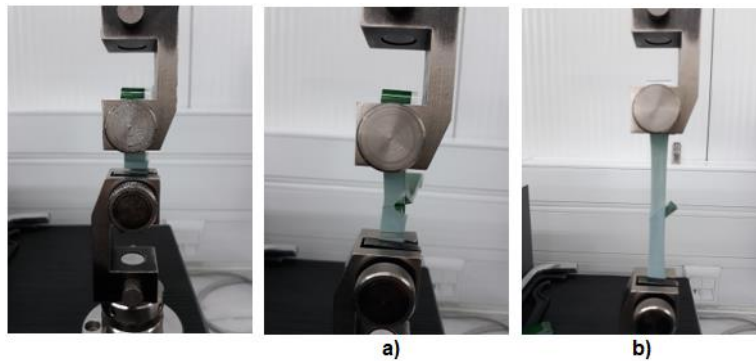


Figura 6. 27 - O provete é colocado nas garras do equipamento e verifica-se: a) deslaminiação e b) estiramento do filme com abertura da solda.

Por último, foram retirados os valores da força que são dados pelo *software* do equipamento em N/15mm, para cada uma das temperaturas, evidenciando os resultados de forma mais explícita sob a forma de gráficos, como se verá de seguida no capítulo 7.

7. Resultados e Discussão

De acordo com o primeiro objetivo, serão analisados os resultados do FTIR que estão divididos por partes: resultados da criação da biblioteca de padrões de matéria-prima para extrusão (grão) e a importância da mesma no controlo da qualidade; a abordagem de um estudo de caso de uma empresa farmacêutica; a comparação entre a superfície do grão e do filme, para verificar se o processo de co-extrusão influencia a estrutura molecular do polímero analisado e, por fim, a descrição de como fazer a identificação de filmes da concorrência com o FTIR, apresentado-se os resultados e a análise desses filmes.

Posteriormente, no ponto 7.2. apresentam-se os resultados do estudo do laminado PET/PEBD com três formulações diferentes das *standard* já adotadas pela empresa, para se verificar qual a mais viável, tendo em consideração as propriedades estudadas. São também apresentados os resultados da influência da espessura nesta estrutura laminada.

Foram testadas o número possível de amostras à medida que o filme tinha encomendas e não uma quantidade significativa em termos estatísticos. As espessuras escolhidas foram as mais comercializadas, ou seja, 50, 70, 90 e 110 μm .

7.1. Resultados FTIR

O equipamento de FTIR é atualmente uma mais valia para qualquer empresa. Neste caso, para a Vizelpas, este instrumento de análise é extremamente útil no controlo da qualidade tanto da matéria-prima rececionada, como também do filme produzido e para a identificação de filmes da concorrência.

Assim, nos resultados do FTIR vão ser abordados os seguintes tópicos: o controlo da qualidade do grão através da criação de uma biblioteca de padrões; um estudo de caso, de um filme PA PEBD pretendido por uma empresa farmacêutica; comparação dos espectros do grão com os espectros da superfície do filme por FTIR-ATR, para verificar se o processo de co-extrusão causa alguma modificação visível nos espectros de ambos e, por fim, a importância do FTIR no desenvolvimento e caracterização de filmes laminados da concorrência, que permite a identificação dos polímeros que estão presentes no filme.

7.1.1. Controlo da qualidade à receção de matérias-primas para extrusão (grão) através da criação de uma biblioteca de padrões

O FTIR acoplado com ATR permitiu que neste trabalho fosse possível a criação de uma biblioteca de padrões de matéria-prima para extrusão (grão) que a empresa

receciona diariamente, com o objetivo de verificar se o material está conforme tendo como critério de aceitação uma correlação dada pelo *software* do equipamento após o teste.

Inicialmente, foram criados padrões da matéria-prima rececionada anteriormente e que foi utilizada para a co-extrusão de filmes que se mostraram conformes através dos ensaios já realizados. Posteriormente, começou a efetuar-se então o controlo da qualidade do grão que era rececionado diariamente na empresa através da sobreposição do espectro obtido da amostra rececionada com o espectro padrão já criado.

No total foram rececionadas e controladas 307 amostras de grão destacando-se em maior quantidade o PEBD, PA, EVOH, aditivos, adesivos, pigmentos, e outras rececionadas com menos frequência. Foram aprovadas 100% das amostras rececionadas, de acordo com o critério de aceitação da Vizelpas.

A título de exemplo vai ser referida a receção de um grão de PA. O grão de PA foi rececionado em saco, como mostra a figura 7.1.



Figura 7. 1 - Amostra de PA rececionada, acondicionada e identificada.

Posteriormente, no *software* do equipamento abriu-se o espectro do grão padrão desse tipo de PA rececionado. O grão de PA rececionado foi analisado por FTIR-ATR, e obtiveram-se ambos os espectros sobrepostos, como se observa no gráfico da figura 7.2, onde se tem a percentagem de transmitância (%T) em função do número de onda (cm^{-1}).

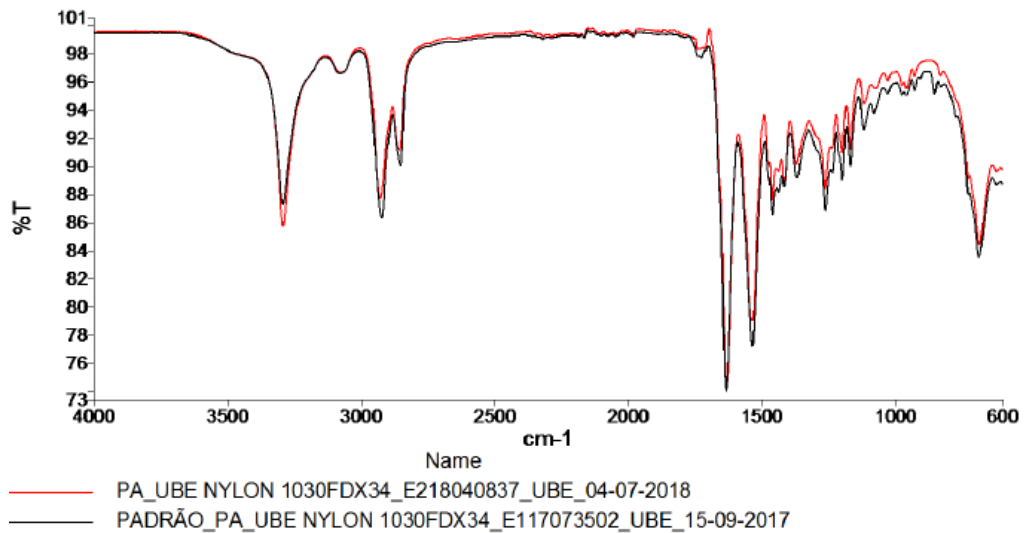


Figura 7. 2 - Sobreposição do espectro de PA rececionada com o espectro da PA padrão.

O critério de aceitação para a correlação entre o espectro padrão e o rececionado deverá ser igual ou superior a 97%. O resultado obtido foi de 98,4%, logo a matéria-prima grão testada passou no teste.

7.1.2. Estudo de caso

O estudo de caso que vai ser aqui abordado, consistiu em a Vizelpas poder vir a ser homologada como fornecedor de uma empresa do ramo farmacêutico. Um dos testes especificados era o cumprimento da percentagem de correlação igual ou superior a 97% dos espectros de FTIR-ATR, analisados no lado do filme PA.

Primeiramente, foi testado um filme PA PEBD da Vizelpas para se obter o respetivo espectro pela técnica de FTIR-ATR, sendo esta técnica a requerida pela empresa farmacêutica. Seguidamente, o filme PA PEBD do fornecedor homologado pela empresa farmacêutica foi também testado e sobreposto com o filme PA PEBD da Vizelpas para verificar a respetiva correlação. No gráfico da figura 7.3 encontra-se a sobreposição de ambos os espectros analisados.

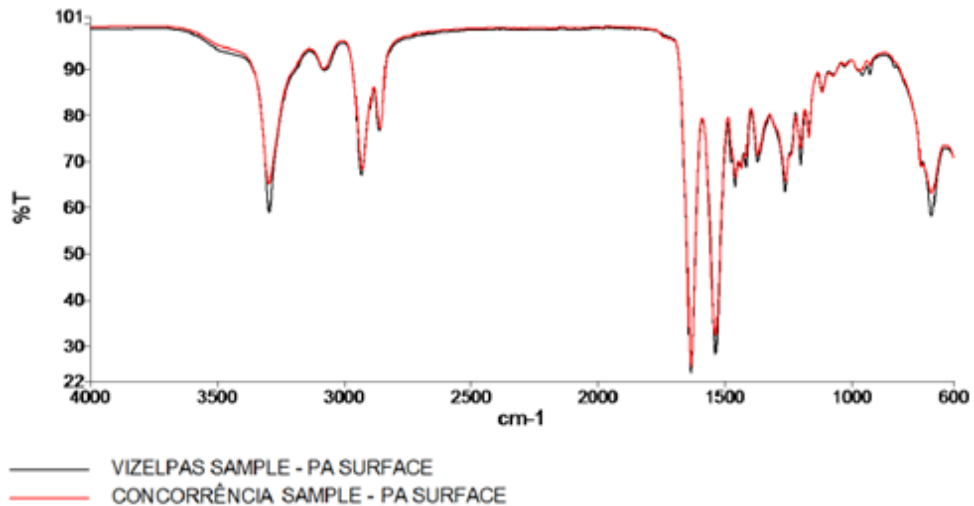


Figura 7.3 - Sobreposição do espectro do filme PA PEBD da Vizelpas com o espectro do filme da concorrência.

Como se pode observar pelo gráfico da figura 7.3, os espectros são praticamente iguais e apresentam uma correlação de 98,8% que é superior à correlação estabelecida pelo cliente de 97%. Sendo assim, a Vizelpas está aprovada para produzir e enviar os resultados dos testes do filme PA PEBD a esta empresa farmacêutica.

Este estudo de caso, é um exemplo que mostra a importância e a utilidade do equipamento de FTIR. Atualmente, são cada vez mais os clientes que pretendem receber o espectro do respetivo filme que é fornecido, para verificar a autenticidade do mesmo.

7.1.3. Influência do processo de co-extrusão nos materiais poliméricos, analisada por FTIR-ATR

Os polímeros que foram usados nesta análise foram o PEBD e o PA, por serem os mais utilizados pela empresa.

Neste subcapítulo pretende-se perceber se o processo de co-extrusão de um filme altera a estrutura molecular do polímero quando comparado com o grão que lhe deu origem. Esta análise foi realizada por comparação dos espectros (FTIR-ATR) dos grãos e dos filmes. Quer para o filme quer para o grão foram analisadas cinco amostras de cada. De seguida são apresentados um exemplo de cada com o respetivo resultado.

Foi testado a camada do filme PEBD, lado ST, constituído pelo grão de PEBD que lhe deu origem. O gráfico da figura 7.4 mostra a sobreposição dos espectros do grão e do filme de PEBD.

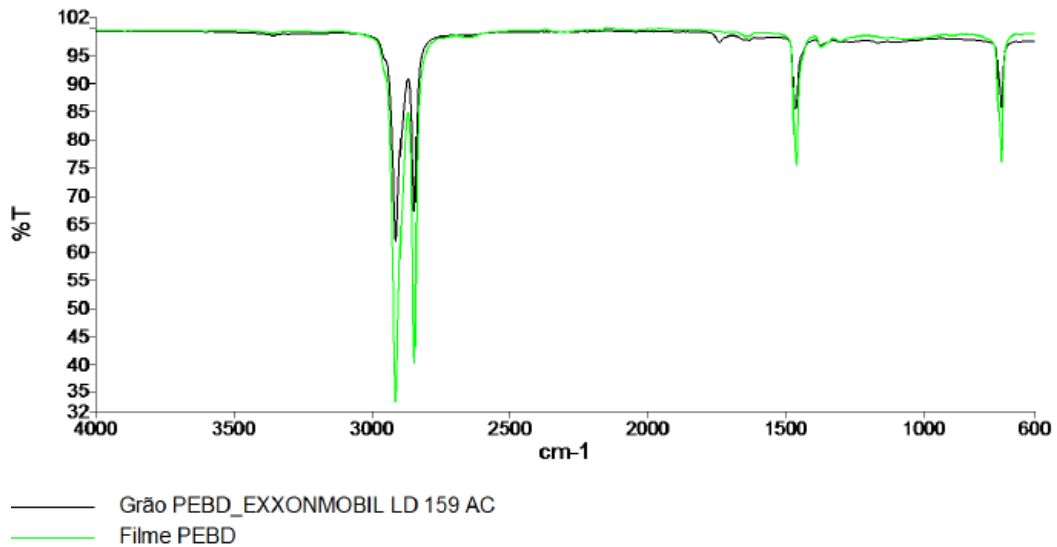


Figura 7. 4 - Sobreposição dos espectros do grão e do filme de PEBD.

Como se pode observar pelo gráfico da figura 7.4 os espectros do PEBD em grão e em filme correspondem aos mesmos picos, e verificou-se uma percentagem de correlação de 99,4%, que é superior ao critério de aceitação da Vizelpas. No entanto, é de referir que há diferentes intensidades dos picos que pode dizer-se que são devidas à superfície do grão não ser totalmente plana e poder interferir na área de contato com o cristal do ATR.

O filme PA PEBD foi também analisado por ATR na superfície do PA, ou seja, lado CT, e comparado com o respetivo grão de PA. Na figura 7.5 encontra-se a sobreposição de ambos os espectros.

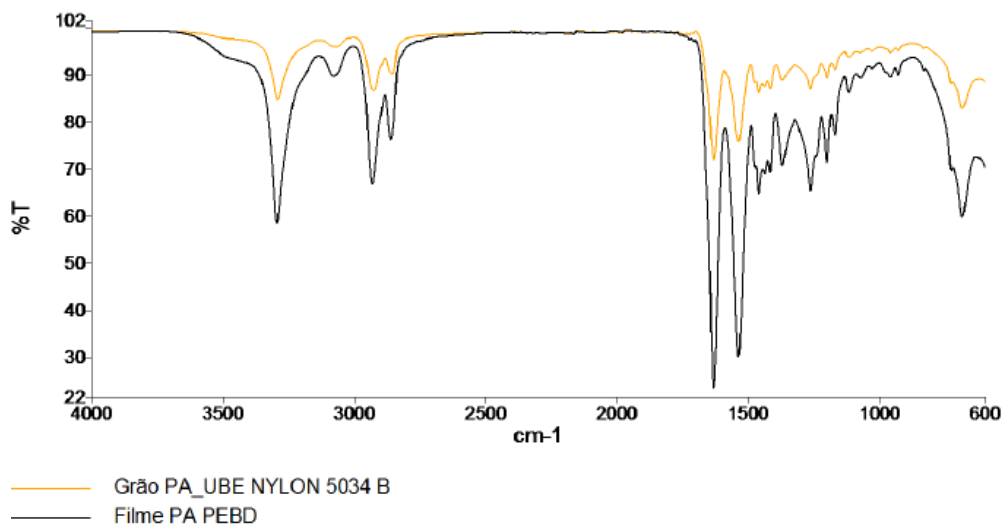


Figura 7. 5 - Sobreposição dos espectros do grão PA e do filme PA PEBD (lado PA).

Através da observação do gráfico da figura 7.5, os espectros do filme PA PEBD e do grão PA correspondem aos mesmos picos relativamente ao número de onda, e verificou-se uma percentagem de correlação de 97,9%, que cumpre com o critério de aceitação da Vizelpas.

O que se pode concluir destas duas análises, tanto do PEBD como do PA, que foram os exemplos apresentados, é que o processo de co-extrusão não altera a estrutura molecular do polímero do filme quando comparado com o grão do mesmo polímero por ATR, ou seja, à superfície do grão e do filme, para as condições de co-extrusão estabelecidas nas Fichas Técnicas de Extrusão.

7.1.4. A importância do FTIR no desenvolvimento e caracterização de filmes laminados da concorrência

O equipamento de FTIR é muito importante para o desenvolvimento de novos produtos numa empresa e também para a caracterização de filmes da concorrência, pois permite fazer a identificação de polímeros com base na sua estrutura molecular.

Sendo assim, foram analisados três filmes laminados da concorrência de modo a identificar como cada um deles é constituído. Para esta identificação foi analisado o filme por FTIR com e sem ATR, de modo a caracterizar o filme da superfície e verificar se no seu interior existiria um polímero diferente, pois só a análise de ambos os lados do filme laminado por ATR não garante que no interior do filme não haja um outro polímero, daí a necessidade de se efetuar também a análise por transmissão, para se obter uma análise completa. O ATR só possibilita análises à superfície dos filmes, logo deve ser complementado pela técnica de transmissão.

Foram testados três filmes laminados aos quais se deu o nome de amostra desconhecida 1, 2, e 3. De seguida encontra-se a análise de cada uma destas amostras.

Primeiro realizou-se o teste por FTIR-ATR do lado ST do filme laminado da amostra desconhecida 1, e constatou-se que o filme poderia ser um PEBD. Sendo assim, sobrepôs-se o espectro de um filme PEBD que constava na biblioteca interna de espectros da empresa, obtendo-se a sobreposição dos espectros que se encontra no gráfico da figura 7.6.

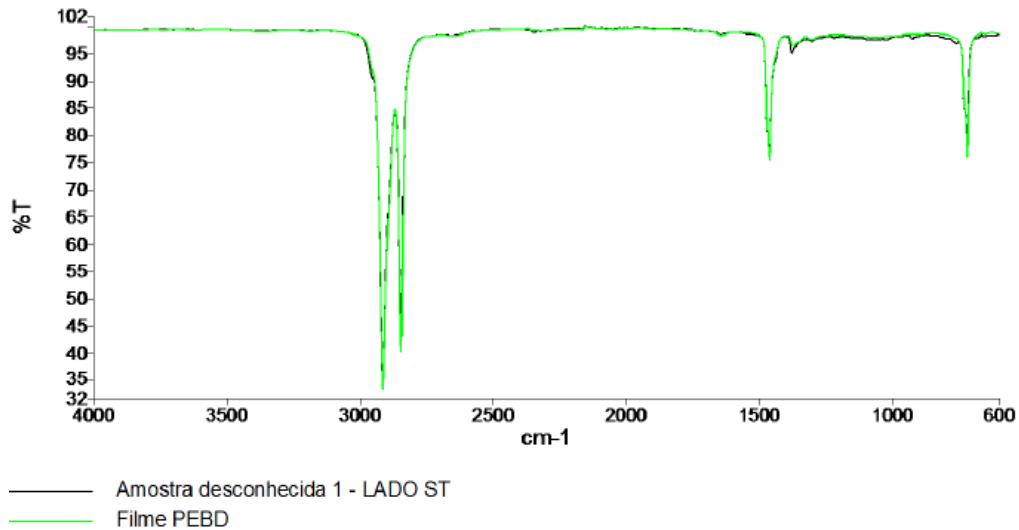


Figura 7. 6 - Sobreposição dos espectros da amostra desconhecida 1 (lado ST) e de um filme PEBD.

Observando o gráfico da figura 7.6, verificou-se que na amostra desconhecida 1, o filme do lado ST do laminado era o PEBD, pois os espectros sobrepõem-se perfeitamente.

De seguida, também por FTIR-ATR, analisou-se o espectro desta amostra, mas do lado CT. Pelo espectro obtido pressupôs-se que o polímero fosse uma PA. Da mesma forma que se fez para o lado ST, também para o lado CT fez-se a sobreposição do espectro da amostra com um filme PA, como se observa no gráfico da figura 7.7.

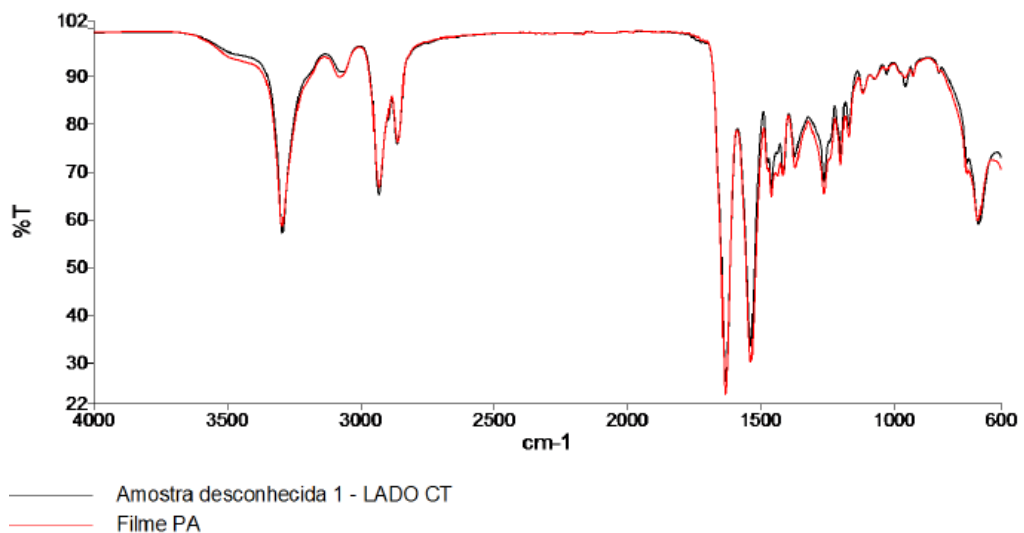


Figura 7. 7 - Sobreposição dos espectros da amostra desconhecida 1 (lado CT) e de um filme PA.

Pela análise da sobreposição dos espectros da figura 7.7, verificou-se que a amostra desconhecida 1 do lado CT era uma PA, pois os espectros obtidos têm uma perfeita sobreposição.

Para se conseguir perceber se o filme laminado era somente constituído por PEBD e PA, foi necessário efetuar o teste de FTIR por transmissão nesse mesmo filme. Para isso testou-se a amostra desconhecida 1 por transmissão e sobrepôs-se no mesmo gráfico os espectros de FTIR-ATR do PEBD e da PA, anteriormente obtidos, como se mostra na figura 7.8.

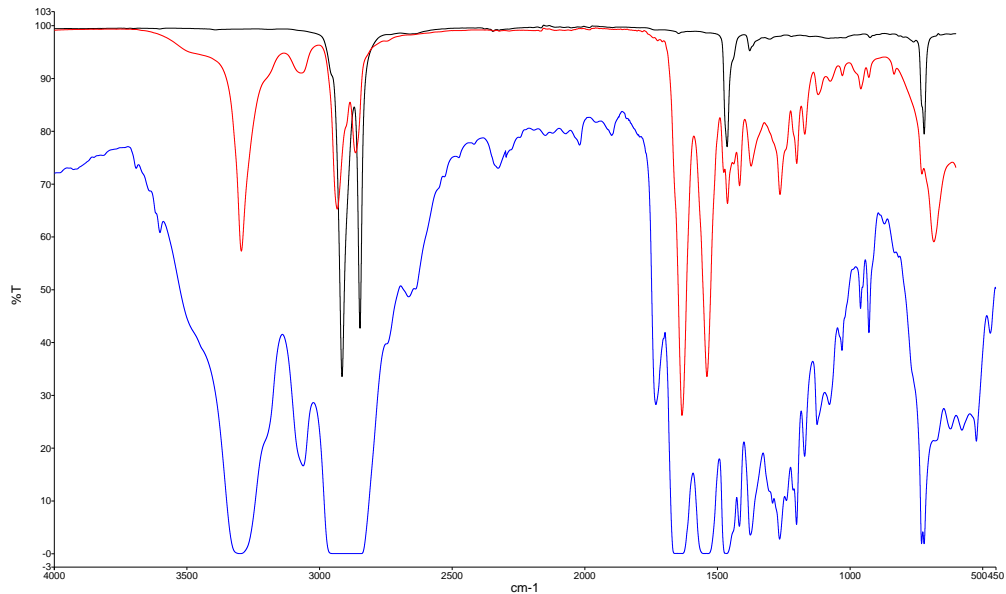


Figura 7. 8 - Espectro de transmissão da amostra desconhecida 1 (azul), juntamente com os espectros por FTIR-ATR do PEBD (preto) e da PA (vermelho).

Pela observação dos espectros da figura 7.8 verificou-se que os picos dos espectros por FTIR-ATR da PA e do PEBD correspondem às bandas do espectro de transmissão do filme laminado (amostra desconhecida 1), para o mesmo número de onda. Logo, se no espectro de transmissão não há a existência de nenhum pico que indique a presença de outro polímero no interior da estrutura laminada, verifica-se que o filme laminado da amostra desconhecida 1 é a PA laminada com PEBD.

De seguida testou-se a amostra desconhecida 2, seguindo os mesmos procedimentos efetuados para a amostra desconhecida 1.

Primeiro testou-se o lado ST da amostra desconhecida 2 por FTIR-ATR e constatou-se que poderia ser um PP, logo efetuou-se a sobreposição de um filme PP que se encontrava na biblioteca de espectros interna da empresa, e obteve-se a seguinte sobreposição dos espectros, demonstrada na figura 7.9.

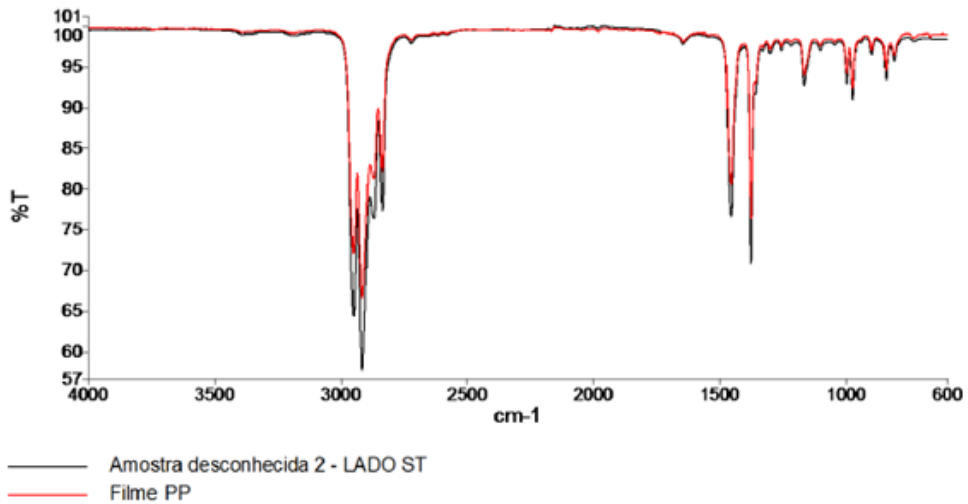


Figura 7. 9 - Sobreposição dos espectros da amostra desconhecida 2 (lado ST) e de um filme PP.

Verificou-se pelo gráfico da figura 7.9 que a sobreposição dos dois espectros é muito idêntica correspondendo todos os picos ao mesmo número de onda, logo do lado ST do filme laminado deverá ter-se um filme PP.

Por outro lado, observando este filme laminado do lado CT verificou-se que seria provavelmente uma PA, segundo a análise realizada anteriormente da amostra desconhecida 1, que também continha PA. No entanto, convém recorrer sempre à sobreposição de espectros, para confirmar se realmente se trata de uma PA ou não. Na figura 7.10 está representada a sobreposição da amostra desconhecida 2, lado CT, com um filme PA.

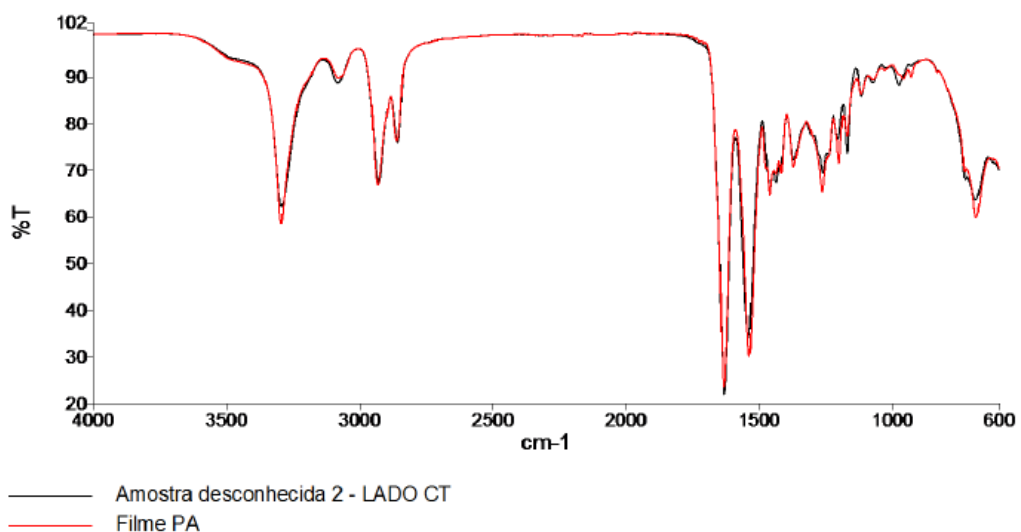


Figura 7. 10 - Sobreposição dos espectros da amostra desconhecida 2 (lado CT) e de um filme PA.

Tal como foi visto anteriormente para a amostra desconhecida 1, em que o lado CT era uma PA, através da observação do gráfico da figura 7.10 verificou-se também para esta amostra desconhecida 2 uma perfeita sobreposição entre os espetros, concluindo-se que do lado CT do filme laminado tem-se uma PA.

O espetro de transmissão para a amostra desconhecida 2 encontra-se na figura 7.11 juntamente com os espetros realizados por ATR para o PP e a PA.

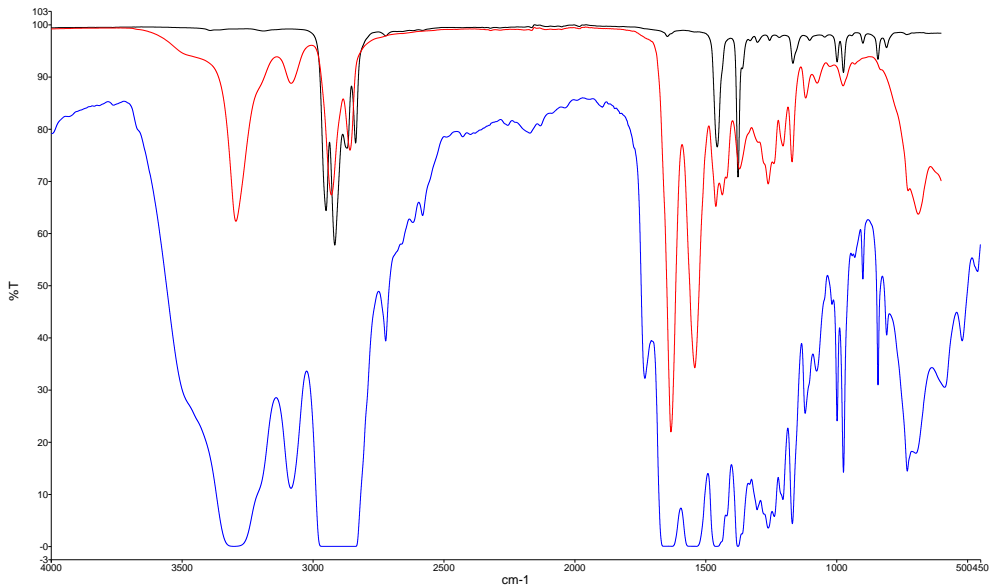


Figura 7. 11 - Espetro de transmissão da amostra desconhecida 2 (azul), juntamente com os espetros por ATR da PA (vermelho) e do PP (preto).

Pela observação da figura 7.11 verificou-se que os picos dos espetros por FTIR-ATR do PP e da PA correspondem às bandas do espetro de transmissão do filme laminado (amostra desconhecida 2), para o mesmo número de onda. Logo, como se verificou para a amostra desconhecida 1, se no espetro de transmissão não há a existência de nenhum pico que indique a presença de um outro polímero no interior da estrutura laminada, verificou-se que o filme laminado da amostra desconhecida 2 é a PA laminada com PP.

Por último, testou-se a amostra desconhecida 3 da mesma forma que as mencionadas anteriormente. No entanto, é importante referir que este filme laminado apresentava um lado com brilho e outro sem brilho, diferenciando-se ambos os lados dessa forma na análise efetuada.

Começou por se obter o espetro por FTIR-ATR do lado sem brilho deste filme laminado e como já foi analisado anteriormente um polímero com este tipo de espetro, admitia-se logo que seria um PP mas sem brilho (meio “fosco”), sendo que o nome que se dá é *mate*. No entanto, foi efetuada a sobreposição do espetro de um PP *mate*, para verificar se

realmente os picos se encontravam no mesmo número de onda da amostra desconhecida

3. Esta sobreposição de espectros está representada no gráfico da figura 7.12.

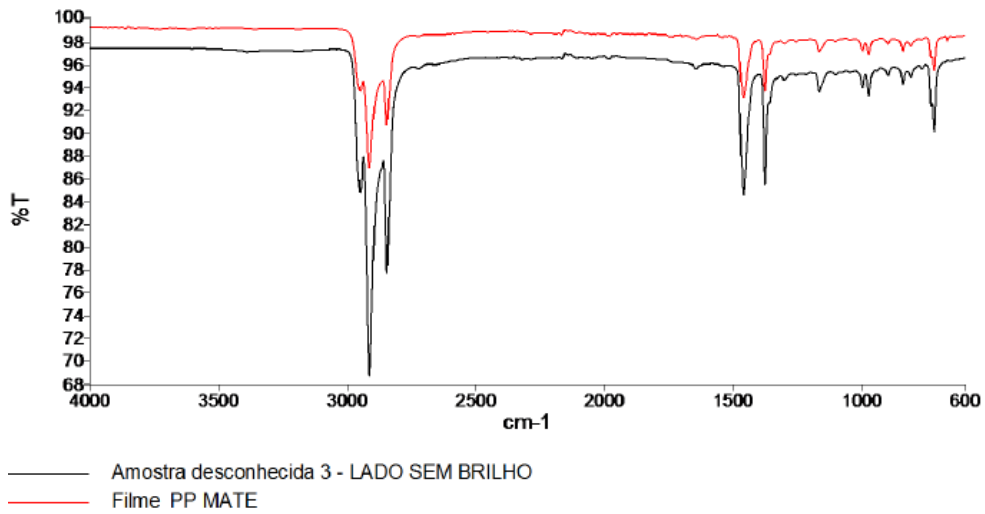


Figura 7. 12 - Sobreposição dos espectros da amostra desconhecida 3 (lado sem brilho) e de um filme PP mate.

Como se verificou no gráfico da figura 7.12, os espectros apresentam os mesmos picos no mesmo número de onda, logo o lado sem brilho deste filme laminado era um PP mate.

Depois testou-se por FTIR-ATR o outro lado do filme laminado, mas este já com brilho. Com base no que já foi referido anteriormente, verificou-se logo pelo espectro que era um PEBD mas, ainda assim, sobrepôs-se este espectro com um filme PEBD, como se pode observar na figura 7.13.

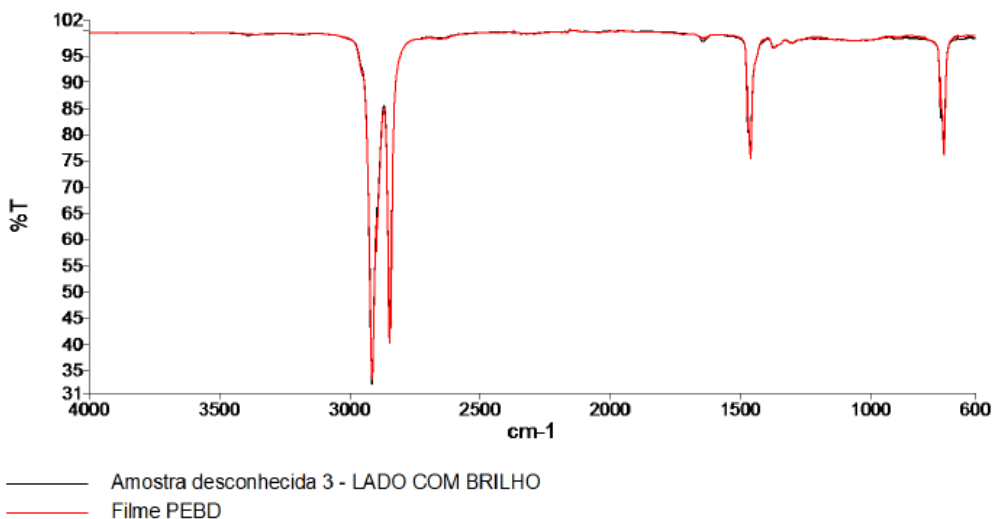


Figura 7. 13 - Sobreposição dos espectros da amostra desconhecida 3 (lado com brilho) e de um filme PEBD.

Tal como referido no parágrafo anterior e de acordo com o observado no gráfico da figura 7.13, o filme que se encontrava no lado com brilho da amostra desconhecida 3 era mesmo o PEBD.

Por fim, teve que se verificar pela técnica de transmissão se a amostra desconhecida 3 continha algum polímero no seu interior. O espectro por transmissão deste filme laminado encontra-se na figura 7.14, juntamente com os espectros por FTIR-ATR para o PP e o PEBD.

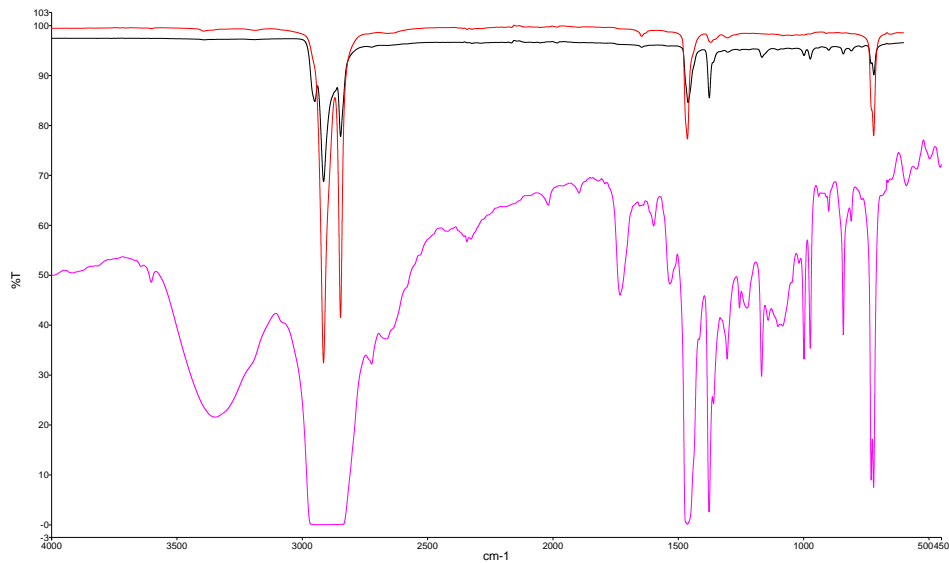


Figura 7. 14 - Espectro de transmissão da amostra desconhecida 3 (rosa), juntamente com os espectros por FTIR-ATR do PP (preto) e do PEBD (vermelho).

Como se pode observar pela análise do gráfico da figura 7.14, para além dos picos do FTIR-ATR para o PEBD e PP identificados no espectro de transmissão da amostra desconhecida 3, verificou-se também a existência de uma banda larga no espectro de transmissão entre 3000 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} , característica do EVOH. Logo, este é um exemplo de que apenas a análise por FTIR-ATR não é suficiente para se identificar um filme laminado pois não se observa o filme no interior mas sim à superfície, enquanto que na análise por transmissão obtém-se um espectro mais completo, pois o feixe de IV atravessa o filme na totalidade.

Assim, sobrepôs-se o espectro do filme laminado da amostra desconhecida 3 com o espectro de um filme PEBD EVOH PEBD, disponível na biblioteca interna de espectros da Vizelpas, obtendo-se o gráfico da figura 7.15.

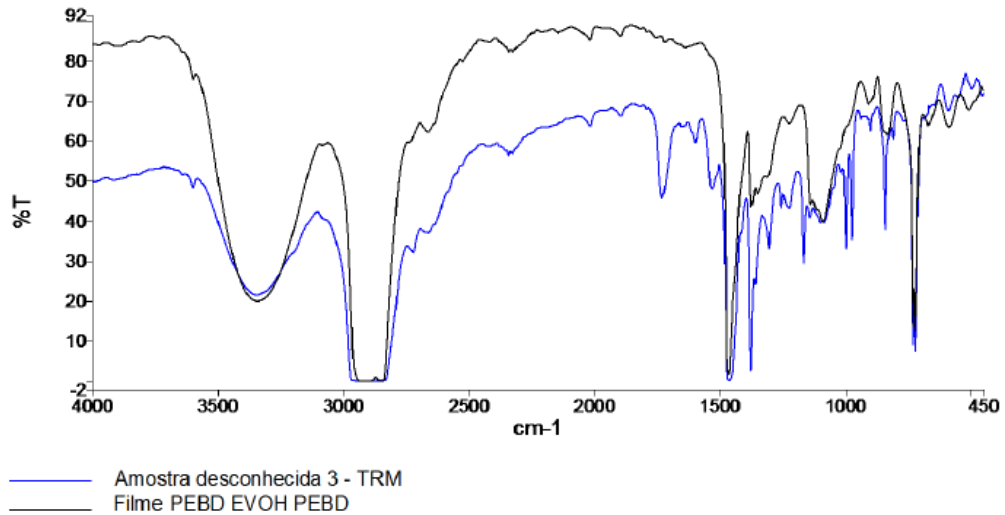


Figura 7. 15 - Sobreposição dos espetros por transmissão da amostra desconhecida 3 e de um filme PEBD EVOH PEBD.

Pelo gráfico da figura 7.15, verificou-se que de facto a banda larga referia-se a um EVOH, logo, o filme laminado da amostra desconhecida 3 era um PP mate laminado com PEBD EVOH PEBD.

Com esta demonstração de resultados FTIR, verificou-se que realmente este é um equipamento muito útil e versátil para o desenvolvimento de novos produtos, tal como de aconselhamento e informação a clientes acerca da estrutura molecular do filme que pretendem.

7.2. Estudo do laminado PET/PEBD

O PET, como já foi referido, possui boas propriedades como rigidez, estabilidade térmica, boa maquinabilidade, bom desempenho no processo de impressão e confere também boas propriedades óticas. O PET é atualmente uma resina muito popular como material de embalagens, de filmes flexíveis.

Por outro lado, o PEBD destaca-se pela sua flexibilidade, grande transparência, pela capacidade de garantir a preservação do produto embalado através das boas propriedades de soldadura que possui, conseguindo-se obter uma embalagem hermética e estanque. Em condições normais, sem o uso de certos aditivos agressivos, não é tóxico, podendo inclusive ser usados em contato direto com produtos alimentícios e farmacêuticos.

Sendo assim, a laminação do PET com PEBD permitiu combinar as diferentes propriedades destes dois filmes obtendo-se uma estrutura mais resistente, com boa

transparência e brilho, protege a impressão que fica no interior dos dois filmes, evitando o contacto da impressão com o alimento a embalar e com o exterior protegendo a impressão. Esta estrutura tem variadas aplicações no mercado como: congelados de peixe, frituras, especiarias, bacalhau seco, carne congelada, produtos de higiene – toalhetas, entre outros. Esta é utilizada para produtos que não precisam de barreira ao oxigénio, nesse caso seria necessário utilizar um laminado com incorporação de um material barreira como o EVOH.

A empresa estava interessada em realizar o desenvolvimento de novos filmes que permitissem melhorar o desempenho das estruturas PET/PEBD sob o ponto de vista das propriedades mecânicas e de soldadura.

Seguidamente encontram-se descritos os resultados obtidos para a estrutura laminada PET/PEBD relativamente aos seguintes pressupostos: aprovação de novas formulações relativamente às *standard* e a influência da espessura.

7.2.1. Aprovação de novas formulações face às *standard*

A aprovação de novas formulações, de acordo com a aplicação do PET/PEBD, foi realizada através de um conjunto abrangente de testes que permitem validar uma determinada formulação face ao comportamento das propriedades das formulações *standard*.

Na Vizelpas existem duas formulações *standard*, com resinas com impacto no estudo das formulações. Estas resinas encontram-se descritas na tabela 7.1. Para melhor compreensão na apresentação e discussão dos resultados, optou-se por codificar estas resinas com a percentagem de PELBD octeno (PELBD-O) que é designado pela letra “O” e com a percentagem de PELBD metaloceno (PELBD-M) pela letra “M”. A letra “C” encontrada à frente no código diz respeito à camada onde se encontra o PELBD, logo “1C” diz respeito apenas à camada de soldadura (camada E) e “5C” à percentagem de PELBD que está distribuída em todas as camadas do filme (5 camadas).

Tabela 7. 1 - Tabela resumo das formulações *standard* e novas formulações com os respetivos códigos das formulações, as resinas em estudo para aplicação em embaladoras *lidding*, *flow pack* e embaladora vertical.

	Código Formulação	Nome genérico da estrutura	Resinas com impacto no estudo das Formulações	% total na fórmula de PELBD-O ou PELBD-M	Localização PELBD-O/PELBD-M na fórmula
Formulações <i>standard</i>	20%O-1C	PEBD para laminar	PEBD + PELBD-O	20% PELBD-O	na camada de soldadura
	20%M-5C		PEBD + PELBD-M	20% PELBD-M	em todas as camadas
Novas formulações	20%O+PEAD-1C		PEBD + PELBD-O + PEAD	20% PELBD-O	na camada de soldadura
	30%M-5C		PEBD + PELBD-M	30% PELBD-M	em todas as camadas
	20%M-1C		PEBD + PELBD-M	20% PELBD-M	na camada de soldadura

A criação destas novas formulações pelo departamento de desenvolvimento, incidiram em diferenças no PELBD-M e no PELBD-O, pois são capazes de introduzir melhorias no filme quanto às propriedades mecânicas e de soldadura

De acordo com o trabalho proposto, foram testadas 3 novas formulações. Uma formulação deriva da *standard* com octeno (20%O-1C) mas com a adição de PEAD (20%O+PEAD-1C).

As outras duas formulações derivam da formulação *standard* com PELBD-M (20%M-5C), sendo que uma delas apresenta um incremento de 10% na percentagem de PELBD-M, apresentando assim 30% de PELBD-M (30%M-5C) e a outra formulação tem na mesma 20% de PELBD-M mas concentrado na camada de soldadura (20%M-1C).

Estas formulações surgem da necessidade de melhorar algumas das propriedades do filme laminado PET/PEBD como as propriedades mecânicas e de soldadura e, também a prestação do filme em máquina.

7.2.1.1. Comparação da formulação 20%O-1C com a 20%O+PEAD-1C

A formulação *standard* 20%O-1C tem como principal objetivo melhorar a maquinabilidade em máquinas para a transformação de filme – laminadoras, rebobinadoras e máquinas de corte de sacos. A esta formulação foi adicionado PEAD (código 20%O+PEAD-1C), com o objetivo de melhorar a rigidez, tornando-o ainda mais fácil de trabalhar nas embaladoras acima referidas.

Seguidamente são analisados os resultados das propriedades: mecânicas, de soldadura e de superfície.

Os ensaios foram realizados para a amostra *standard* – 20%O-1C e para duas amostras 20%O+PEAD-1C. É de referir que estes filmes têm a espessura de 50 µm e que valores negativos dessa variação podem não demonstrar uma diminuição da propriedade. A tabela 7.2. mostra os resultados das propriedades mecânicas.

Tabela 7. 2 - Tabela com as propriedades mecânicas da amostra *standard* 20%O-1C e da amostra 20%O+PEAD-1C.

PROPRIEDADES MECÂNICAS		20%O-1C	20%O+PEAD-1C			Variação (%)
		Amostra Standard	1ª amostra	2ª amostra	Média	
MD*	Resistência à tração (MPa)	71,85	59,00	63,10	61,05	15,03
	% Alongamento	104,77	97,64	120,99	109,32	-4,34
	Módulo de elasticidade (MPa)	924,52	1130,12	1008,26	1069,19	-15,65
	Fator de rotura (N)	35,92	29,50	31,55	30,53	15,02
TD**	Resistência à tração (MPa)	59,27	60,28	65,80	63,04	-6,36
	% Alongamento	101,76	116,13	104,51	110,32	-8,41
	Módulo de elasticidade (MPa)	1176,93	967,31	1018,21	992,76	15,65
	Fator de rotura (N)	29,64	30,14	32,90	31,52	-6,34
Resistência ao impacto do dardo (g) - Método B		269,80	198,80	258,00	228,40	15,34
Resistência à perfuração (N)		27,40	28,20	26,80	27,50	-0,36
Flex crack (nº de pinholes) Nº ciclos: 2000		54,30	62,70	51,70	57,20	-5,34

*sentido da extrusão

**sentido transversal à extrusão

Verificou-se que os parâmetros com uma maior variação de resultados da formulação 20%O-1C para a formulação 20%O+PEAD-1C são a resistência à tração, o módulo de elasticidade e o fator de rotura para MD, o módulo de elasticidade para TD e a resistência ao impacto do dardo. No entanto, o módulo de elasticidade em MD aumenta, ou seja, há um aumento da propriedade da formulação 20%O-1C para a 20%O+PEAD-1C e para TD diminui, o que significa que a rigidez do filme será maior no sentido MD do que no sentido TD. A resistência à tração e o fator de rotura apresentam uma diminuição da formulação 20%O-1C para a 20%O+PEAD-1C, o que quer dizer que a 20%O-1C possui melhores valores para estes 2 parâmetros. Por outro lado, a resistência ao impacto do dardo é maior para a formulação 20%O-1C, pois a incorporação de PEAD na formulação 20%O+PEAD-1C, que tem um maior grau de cristalinidade, torna o filme mais resistente, mas menos flexível e mais quebradiço.

De seguida, na tabela 7.3, são apresentadas as propriedades de soldadura para ambas as formulações, 20%O-1C e 20%O+PEAD-1C.

Tabela 7. 3 - Propriedades de soldadura e o comportamento da mesma.

PROPRIEDADES DE SOLDADURA		20%O-1C	Comportamento da soldadura***	20%O+PEAD-1C			Comportamento da soldadura***	Variação (%)
		Amostra Standard		1ª amostra	2ª amostra	Média		
Resistência da soldadura* (N/15mm)	MD ¹	43,70			38,30	39,30		38,80
	TD ²	27,70		41,60	29,10	35,35		-27,62
Hot-tack** (mm)		1,90	-	3,35	2,80	3,08	-	-61,84

*Condições de ensaio: T=140°C; t=1s; P=351kPa

**Condições de ensaio: T=110°C; m=200g; F=300N; t=1s

***Abertura parcial da soldadura

¹Sentido da extrusão

²Sentido transversal à extrusão

Como se pode observar pela tabela 7.3 e, de acordo com o que era expectável, a resistência da soldadura não sofreu diferenças acentuadas entre as formulações, exceto na direção TD em que se verificou um aumento da força para abrir a soldadura para a formulação 20%O+PEAD-1C em relação à 20%O-1C, mas no entanto o comportamento da soldadura não foi alterado

O valor de *hot-tack* para a formulação 20%O-1C foi melhor do que para a 20%O+PEAD-1C. Não era expectável que a alteração efetuada na formulação 20%O+PEAD-1C afetasse as propriedades de soldadura do filme, uma vez que essa alteração não foi na camada de soldadura. No entanto, apesar de o filme com a formulação 20%O+PEAD-1C apresentar valores mais elevados de *hot-tack* e desde logo um decréscimo no desempenho do filme em relação à 20%O-1C, os valores são igualmente aceitáveis, de acordo com o estabelecido pela empresa.

Na tabela 7.4 encontram-se os valores do COF para ambas as formulações.

Tabela 7. 4 - Valores do COF para a formulação 20%O-1C e a 20%O+PEAD-1C.

PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE		20%O-1C	20%O+PEAD-1C			Variação (%)
		Amostra Standard	1ª amostra	2ª amostra	Média	
COF	CT*	0,337	0,326	0,296	0,311	7,72
	ST**	0,319	0,520	0,545	0,532	-66,93

*Lado com tratamento

**Lado sem tratamento

O COF revelou-se o parâmetro com uma maior variação, como se pode observar pela tabela 7.4. O valor de COF para o lado ST aumentou de 0,319 (20%O-1C) para 0,532 (20%O+PEAD-1C), ou seja, o COF para a formulação 20%O+PEAD-1C foi substancialmente mais alto do que o obtido na formulação *standard*, o que mostra que o

filme com a formulação 20%O+PEAD-1C possui um baixo deslizamento, o que pode levar ao bloqueio nos rolos das embaladoras, principalmente quando se tratam de máquinas de alta cadência. Geralmente, na empresa considera-se o seguinte intervalo de COF [0,20 – 0,30], o que significa que ambos os valores estão acima do intervalo, sendo que o valor de COF para a formulação 20%O-1C é o que mais se aproxima deste intervalo.

Verificou-se que entre a formulação 20%O-1C e a nova formulação 20%O+PEAD-1C não existiam diferenças realmente significativas, exceto no *hot-tack* e no COF, em que a diferença era mais evidente. É de referir que o valor muito alto de COF obtido seria apenas aceitável para embaladoras tipo *lidding* e a empresa pretende valores de COF que possam ser aplicáveis a vários tipos de embaladoras. Sendo assim, a formulação 20%O+PEAD-1C, foi considerada como não aprovada, considerando-se que em termos globais o filme com a formulação *standard* 20%O-1C apresentou melhores propriedades.

7.2.1.2. Comparação da formulação 20%M-5C com as 30%M-5C e 20%M-1C

Foram formuladas duas novas versões da estrutura 20%M-5C com o intuito de estudar a influência deste material a nível de propriedades de soldadura. É de máxima importância que a embalagem tenha boa resistência da soldadura, tornando a embalagem estanque e hermética. Em casos mais particulares, como o tipo de embalamento vertical, para além da resistência da soldadura, é também um requisito que a embalagem possua bom *hot-tack*, ou seja, a embalagem deve ter boa resistência da soldadura logo após a solda ser efetuada, sem que seja necessário o arrefecimento da mesma. Um filme com boas propriedades de soldadura, deve ainda ter a capacidade de soldar a baixas temperaturas, sendo este um requisito essencial das máquinas de alta cadência. Dado a cadência deste tipo de máquinas o filme não permanece muito tempo nas barras de soldadura, sendo por isso essencial que este solde sem muita temperatura ou tempo de selagem. Este é também um tema em voga na atualidade, considerando que filmes que soldem a mais baixas temperaturas vão necessitar de um gasto energético inferior para a confeção da embalagem, tendo por isso menor impacte ambiental e uma menor pegada de carbono associada. Quando se fala em propriedades de soldadura de um filme, é necessário também que este possua uma ampla janela de soldadura, ou seja, possua uma gama de temperaturas considerável desde que o filme começa a soldar até à solda “queimar”, esta característica é importante para garantir que o filme funciona em várias máquinas diferentes sem necessitar de ajustes nos parâmetros da máquina, é habitual considerar, utilizando as mesmas condições de tempo (t) e de pressão (P), uma janela de soldadura de pelo menos 20°C.

É objetivo da Vizelpas otimizar o seu filme PET/PEBD relativamente às características acima mencionadas, por esse motivo foi desenhada uma formulação com a incorporação de uma maior percentagem de metaloceno em relação à *standard*, o metaloceno que é um material com uma boa estabilidade térmica.

Na tabela 7.5 estão representados os resultados das propriedades mecânicas para a formulação *standard* 20%M-5C e para as formulações testadas 30%M-5C e 20%M-1C, todas com 70 µm. Neste caso as determinações para cada filme foram individuais, ou seja, não houve duas amostras como no caso anterior (ponto 7.2.1.1). A tabela mostra a variação em percentagem entre a formulação *standard* e cada uma das amostras apresentadas.

Tabela 7. 5 - Tabela com as propriedades mecânicas da amostra *standard* 20%M-5C e das amostras 30%M-5C e 20%M-1C.

PROPRIEDADES MECÂNICAS		<i>Standard</i>	Amostras		Variação (%) (<i>Standard</i> /30% M-5C)	Variação (%) (<i>Standard</i> /20% M-1C)
		20%M-5C	30%M-5C	20%M-1C		
MD*	Resistência à tração (MPa)	48,95	46,94	42,91	4,11	12,34
	% Alongamento	130,65	119,77	97,17	8,33	25,63
	Módulo de elasticidade (MPa)	638,77	664,69	853,94	-4,06	-33,69
	Fator de rotura (N)	36,71	35,21	30,03	4,09	18,20
TD**	Resistência à tração (MPa)	45,33	45,35	42,32	-0,04	6,64
	% Alongamento	80,84	84,04	78,10	-3,96	3,39
	Módulo de elasticidade (MPa)	893,59	843,33	831,17	5,62	6,99
	Fator de rotura (N)	34	34,01	29,62	-0,03	12,88
Resistência ao impacto do dardo (g) - Método B		200	300,50	254,80	-50,25	-27,40
Resistência à perfuração (N)		30,5	29,50	27,90	3,28	8,52
<i>Flex crack</i> (nº de <i>pinholes</i>) Nº ciclos: 2000		53,7	50,70	45,00	5,59	16,20

*Sentido da extrusão

**Sentido transversal à extrusão

De acordo com a tabela 7.5 para a comparação entre a formulação *standard* 20%M-5C com a amostra 30%M-5C, verificou-se que com o aumento da percentagem de metaloceno de 20% para 30 % há uma melhoria significativa da resistência ao impacto do dardo. Por outro lado, quando se comparou a 20%M-5C com a 20%M-1C que tem os 20% de PELBD-M concentrados na camada de soldadura, verificou-se que a variação na resistência ao impacto do dardo não era tão elevada como para a de 30%M-5C, mas que também havia uma melhoria significativa da propriedade. Verificou-se também a variação na percentagem de alongamento em MD que obteve um valor menor para a 20%M-1C e,

por outro lado, houve uma melhoria no módulo de elasticidade em MD relativamente significativa para a 20%M-1C. O *flex-crack* também obteve uma variação significativa em que houve uma a sua melhoria da formulação 20%M-5C para a de 20%M-1C, o que pode fazer sentido pois se a superfície do filme for mais resistente pode impedir mais facilmente as microfissuras.

Na tabela 7.6 estão os resultados da resistência da soldadura para a formulação 20%M-5C e a 30%M-5C, com as respetiva variação entre ambas, tal como o comportamento da soldadura.

Tabela 7. 6 - Resistência da soldadura para a formulação 20%M-5C e a 30%M-5C, com a respetiva variação entre ambas.

	PROPRIEDADES DE SOLDADURA		Standard	Comportamento da soldadura	Amostra	Comportamento da soldadura	Variação (%)
			20%M-5C		30%M-5C		
Resistência da soldadura* (N/15mm)	140°C	MD**	37,40	abertura total da soldadura	43,60	abertura parcial da soldadura	-16,58
		TD***	45,00	sem abertura da soldadura	51,00	sem abertura da soldadura	-13,33
	150°C	MD**	38,70	abertura total da soldadura	48,30	sem abertura da soldadura	-24,81
		TD***	46,30	sem abertura da soldadura	52,30	sem abertura da soldadura	-12,96
	160°C	MD**	39,50	sem abertura da soldadura	48,40	sem abertura da soldadura	-22,53
		TD***	47,30	sem abertura da soldadura	53,30	sem abertura da soldadura	-12,68

*Condições de ensaio: t=1s; P=351kPa

**Sentido da extrusão

***Sentido transversal à extrusão

Através da análise da tabela 7.6 observou-se que a formulação 30%M-5C apresenta um melhor desempenho na resistência da soldadura, sendo necessário exercer uma força mais elevada para a abertura da soldadura em todas as temperaturas. Pode observar-se pela mesma tabela, que pelo comportamento da soldadura se conseguiu verificar que a formulação 30%M-5C é melhor pois a solda deixa de abrir aos 150°C, enquanto que para esta temperatura a solda da *standard* ainda continua a abrir.

Na tabela 7.7 encontram-se os resultados obtidos para a formulação 20%M-5C e a 20%M-1C da resistência da soldadura e a variação entre ambas.

Tabela 7. 7 - Resistência da soldadura para a formulação 20%M-5C e a 20%M-1C, com a respetiva variação entre ambas.

	PROPRIEDADES DE SOLDADURA		Standard	Comportamento da soldadura	Amostra	Comportamento da soldadura	Variação (%)
			20%M-5C		20%M-1C		
Resistência da soldadura* (N/15mm)	140°C	MD**	37,40	abertura total da soldadura	49,80	sem abertura da soldadura	-33,16
		TD***	45,00	sem abertura da soldadura	48,00	sem abertura da soldadura	-6,67
	150°C	MD**	38,70	abertura total da soldadura	50,50	sem abertura da soldadura	-30,49
		TD***	46,30	sem abertura da soldadura	48,90	sem abertura da soldadura	-5,62
	160°C	MD**	39,50	sem abertura da soldadura	50,60	sem abertura da soldadura	-28,10
		TD***	47,30	sem abertura da soldadura	49,90	sem abertura da soldadura	-5,50

*Condições de ensaio: t=1s; P=351kPa

**Sentido da extrusão

***Sentido transversal à extrusão

Tal como foi observado na análise anterior, verificou-se também que a nova formulação 20%M-1C com 20% de PELBD-M concentrado na camada de soldadura apresentou uma melhoria da resistência da soldadura mas ainda mais significativa.

De acordo com as tabelas 7.6 e a 7.7, verificou-se que a temperatura ótima, ou seja, a temperatura mínima de selagem do filme era igual para as três formulações com o valor de 140°C. No entanto, através do comportamento da soldadura pode fazer-se a seguinte análise: o comportamento da soldadura da formulação 20%M-1C para a T=140°C não abre, mas para a 20%M-5C só para a T=160°C é que não há a abertura da soldadura, ou seja, precisa de mais 20°C do que a 20%M-1C para a solda não abrir; por outro lado a soldadura da 30%M-5C deixa de abrir a 150°C, logo precisa de mais 10°C do que a 20%M-1C para a solda não abrir.

Nos gráficos das figuras 7.16 e 7.17, podem-se observar as curvas da resistência da soldadura para cada uma das amostras em MD e TD, respetivamente.

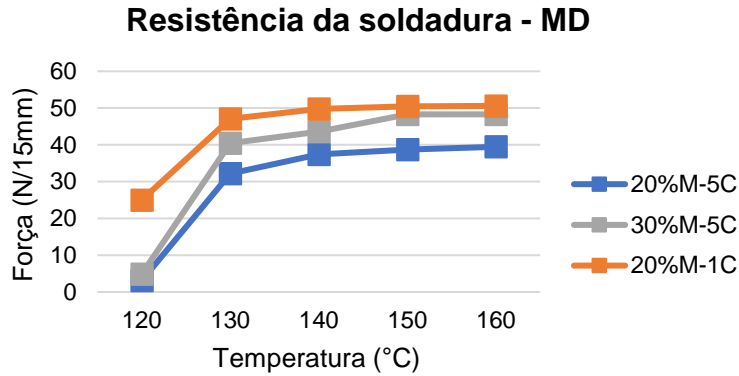


Figura 7.16 - Gráfico da resistência da soldadura para as 3 amostras na direção MD.

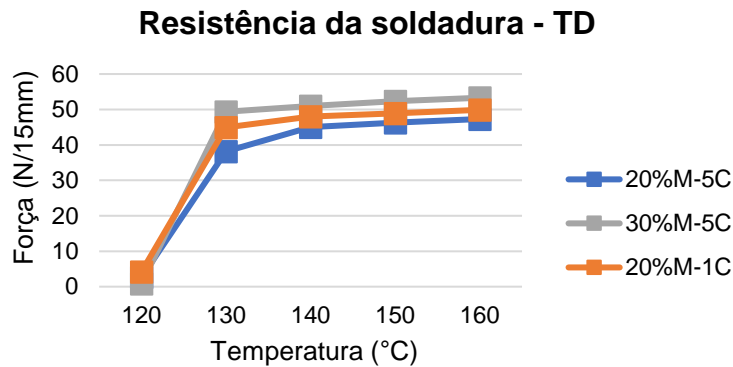


Figura 7.17 - Gráfico da resistência da soldadura para as 3 amostras na direção TD.

Com base no que já foi referido na análise das tabelas anteriores acerca das propriedades de soldadura e agora com a observação dos gráficos 7.16 e 7.17 definiu-se que a janela de soldadura do filme é [140°C - 160°C], ou seja, 140°C é a temperatura ótima e o limite é 160°C, ou seja, o cliente pode usar esta gama de temperaturas no filme PET/PEBD sem que este sofra qualquer defeito.

Na tabela 7.8 encontram-se os valores do *hot-tack* para a formulação *standard* 20%M-5C e para as formulações 30%M-5C e 20%M-1C.

Tabela 7.8 - Resultados do hot-tack para a 20%M-5C e as amostras 30%M-5C e a 20%M-1C.

Hot-tack* (mm)	Standard	Amostras		Variação (%) (Standard/30%M-5C)	Variação (%) (Standard/20%M-1C)
	20%M-5C	30%M-5C	20%M-1C		
	3,10	2,40	1,40	22,58	54,84

*Condições de ensaio: T=115°C; m=200g; F=300N; t=1s

Através da análise da tabela 7.8 verificou-se que o valor de *hot-tack* melhora significativamente para a formulação 20%M-1C, aproximadamente 55% em relação à *standard*, pois o PELBD-M encontra-se todo concentrado na camada de soldadura. Para a formulação 30%M-5C também houve uma melhoria do *hot-tack*, uma vez que a percentagem de metaloceno foi aumentada 10% em relação à formulação *standard*.

Os valores do COF da formulação *standard* 20%M-5C e das amostras 30%M-5C e 20%M-1C estão representados na tabela 7.9.

Tabela 7. 9 - Valores do COF da amostra *standard* 20%M-5C e das amostras 30%M-5C e 20%M-1C.

PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE		Standard	Amostras		Variação (%) (Standard/30%M-5C)	Variação (%) (Standard/20%M-1C)
		20%M-5C	30%M-5C	20%M-1C		
COF	CT*	0,187	0,247	0,171	-32,09	8,56
	ST**	0,194	0,150	0,163	22,68	15,98

*Lado com tratamento
**Lado sem tratamento

De acordo com os valores apresentados na tabela 7.9 verificou-se que ocorreu uma maior variação entre os valores da 20%M-5C e da 30%M-5C, verificando-se um maior deslizamento do filme com a formulação 30%M-5C devido ao seu valor do COF mais baixo. No entanto, tendo em conta o intervalo estabelecido pela empresa para o valor do COF [0,20 – 0,30] pode observar-se que todos os valores das formulações para o lado ST se encontram abaixo deste intervalo, mas aceitáveis.

Através de uma análise geral de todas as propriedades testadas, foi possível concluir que a formulação mais vantajosa em termos de propriedades mecânicas foi a 30 %M-5C, uma vez que apresentou uma melhoria muito significativa da resistência ao impacto do dardo e também uma melhor resistência a microperfurações (*flex crack*). No entanto, a formulação em que se obteve globalmente melhores propriedades foi a 20%M-1C, revelando melhorias nas propriedades mecânicas, apesar de não tão elevadas como a 30%M-5C e, apresentou melhorias muito significativas das propriedades de soldadura, tanto para a resistência da soldadura como para o *hot-tack* como se verificou anteriormente.

As propriedades de superfície mantiveram-se relativamente dentro dos limites estabelecidos pela empresa, para garantir um bom desempenho em máquina.

De forma geral, os filmes com as novas formulações 30%M-5C e 20%M-1C obtiveram melhores resultados para as propriedades estudadas do que o filme com a formulação *standard* já utilizada pela empresa.

7.2.1.3. Comparação da formulação 20%M-5C com a 20%O+PEAD-1C

Outro objetivo deste estudo foi, com base nos ensaios efetuados, retirar conclusões sobre as diferenças entre as formulações com metaloceno e com octeno. Tendo em conta, a mesma espessura dos filmes, foram selecionados na gama de 90 µm as duas formulações com a mesma percentagem de PELBD-O e PELBD-M, embora a formulação com octeno inclua o PEAD (20%O+PEAD-1C).

Assim, pretende-se avaliar, considerando os resultados obtidos, se faz sentido a empresa ter duas formulações diferentes, tendo em consideração todos os inconvenientes a nível produtivo, de existirem formulações diferentes. Com base nos resultados obtidos vai ser escolhida apenas uma das formulações para ser produzida no futuro.

Na tabela 7.10 encontram-se as propriedades mecânicas da 20%M-5C e da 20%O+PEAD-1C.

Tabela 7. 10 - Propriedades mecânicas da amostra *standard* 20%M-5C com a amostra 20%O+PEAD-1C.

PROPRIEDADES MECÂNICAS		Standard - 20%M-5C			20%O+PEAD-1C	Variação (%)
		1ª amostra	2ª amostra	Média	Amostra	
MD*	Resistência à tração (MPa)	41,76	38,27	40,02	38,25	4,41
	% Alongamento	114,60	119,96	117,28	106,52	9,17
	Módulo de elasticidade (MPa)	664,68	635,75	650,22	752,23	-15,69
	Fator de rotura (N)	37,58	34,45	36,02	34,42	4,43
TD**	Resistência à tração (MPa)	36,96	37,26	37,11	40,40	-8,87
	% Alongamento	74,90	80,79	77,85	86,09	-10,58
	Módulo de elasticidade (MPa)	781,21	727,59	754,40	786,05	-4,20
	Fator de rotura (N)	33,27	33,53	33,40	36,36	-8,86
Resistência ao impacto do dardo (g) - Método B		206,60	221,60	214,10	203,90	4,76
Resistência à perfuração (N)		31,54	30,50	31,02	33,15	-6,86
Flex crack (nº de pinholes) Nº ciclos: 2000		51,70	34,70	43,20	47,30	-9,49

*Sentido da extrusão

**Sentido transversal à extrusão

Como se pode observar pela tabela 7.10 as propriedades mecânicas mantêm-se constantes para as duas formulações, exceto para o módulo de elasticidade em MD em que se verificam valores superiores para a formulação 20%O+PEAD-1C, indicando que os filmes com PEAD possuem uma maior rigidez.

De seguida vão ser abordadas as propriedades de soldadura, sendo que na tabela 7.11 encontra-se a resistência da soldadura para as temperaturas de 140, 150 e 160°C,

bem como o comportamento da soldadura para cada uma delas e para cada um dos sentidos MD e TD.

Tabela 7. 11 - Resistência da soldadura para a formulação 20%M-5C e para a 20%O+PEAD-1C.

Resistência da soldadura* (N/15mm)		Standard - 20%M-5C			Comportamento da soldadura	20%O+PEAD-1C	Comportamento da soldadura	Variação (%)
		1ª amostra	2ª amostra	Média		Amostr a		
140°C	MD**	39,00	42,50	40,75	abertura total da soldadura	41,00	sem abertura da soldadura	-0,61
	TD***	44,70	48,40	46,55	sem abertura da soldadura	38,40	sem abertura da soldadura	17,51
150°C	MD**	40,50	42,70	41,60	abertura total da soldadura	54,90	sem abertura da soldadura	-31,97
	TD***	47,40	53,00	50,20	sem abertura da soldadura	50,90	sem abertura da soldadura	-1,39
160°C	MD**	40,90	46,00	43,45	abertura total da soldadura	55,30	sem abertura da soldadura	-27,27
	TD***	49,20	53,40	51,30	sem abertura da soldadura	54,10	sem abertura da soldadura	-5,46

*Condições de ensaio: t=1s; P=351kPa

**Sentido da extrusão

***Sentido transversal à extrusão

Pela análise da tabela 7.11, verificou-se que a formulação 20%O+PEAD-1C tem uma melhor resistência da soldadura relativamente à *standard* 20%M-5C, uma vez que a *standard* mesmo a 160°C, no sentido MD, continua com a abertura total da soldadura enquanto que a soldadura da formulação 20%O+PEAD-1C a 140°C já não abre. Este comportamento, deve-se à maior quantidade de octeno concentrado na camada de soldadura e não disperso pelas camadas como no caso do metaloceno.

O valor do *hot-tack* para ambas as formulações encontra-se na tabela 7.12, com a respetiva variação.

Tabela 7. 12 - Valor do *hot-tack* para as formulações 20%M-5C e 20%O+PEAD-1C.

Hot-tack* (mm)	Standard - 20%M-5C			20%O+PEAD-1C	Variação (%)
	1ª amostra	2ª amostra	Média	Amostra	
	3,90	2,40	3,15	1,40	55,56

*Condições de ensaio: T=115°C; m=200g; F=300N; t=1s

O *hot-tack* da formulação 20%O+PEAD-1C apresentou uma melhoria de aproximadamente 56% em relação à formulação *standard* 20%M-5C, o que veio confirmar o que foi referido anteriormente para a resistência da soldadura.

Os valores do COF para ambas as formulações encontram-se na tabela 7.13.

Tabela 7. 13 - Valores do COF para as formulações 20%M-5C e 20%O+PEAD-1C.

PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE		Standard - 20%M-5C			20%O+PEAD-1C	Variação (%)
		1ª amostra	2ª amostra	Média	Amostra	
COF	CT*	0,152	0,225	0,189	0,215	-14,058
	ST**	0,213	0,193	0,203	0,286	-40,887

*Lado com tratamento

**Lado sem tratamento

Relativamente ao valor do COF, como se observa pela tabela 7.14, verificou-se que este é mais elevado para a formulação 20%O+PEAD-1C do que o valor a formulação *standard*. No entanto, neste caso o valor do COF está dentro do limite estabelecido pela empresa, logo é aceitável [0,20 – 0,30].

De acordo com os resultados e comparações demonstradas constatou-se que, as propriedades mecânicas não variaram significativamente entre uma formulação com metaloceno e outra com octeno mas, no entanto, a formulação 20%O+PEAD-1C apresentou melhores propriedades de soldadura, mas o valor de COF foi mais elevado do que para a formulação 20%M-5C, podendo obter-se valores ainda mais elevados como se obteve no ponto 1.1.1.1. Assim, vão ter que ser realizados mais ensaios nas mesmas condições para se obterem dados mais concretos de modo a perceber se o PELBD-M e o PELBD-O são equivalentes ou diferem no que toca a propriedades de soldadura e mecânicas.

7.2.2. Influência da espessura

A espessura é um parâmetro fundamental na indústria dos plásticos flexíveis a tal ponto que as coextrusoras têm em linha medidores de espessura automáticos, bem como o controlo da qualidade das espessuras é controlado por todos os colaboradores de cada máquina e tem limites de controlo especificados.

A importância de ser estudada a influência da espessura na estrutura laminada PET/PEBD para os ensaios mecânicos tem a ver com o uso pretendido do filme e interessa saber qual a menor espessura que tem desempenho semelhante a maiores espessuras. O objetivo é comercializar as espessuras mais finas de acordo com as solicitações dos clientes. A espessura do PEBD é a variável dado que usamos PET de 12 µm.

Primeiro vão ser analisados os resultados dos parâmetros do ensaio de tração na direção MD, que estão representados na tabela 7.14.

Tabela 7. 14 - Influência da espessura na resistência da tração e no fator de rotura no sentido MD.

Espessura (µm)	Resistência à tração (MPa)	Média	Desvio-padrão	Fator de Rotura (N)	Média	Desvio-padrão
50	71,85	64,65	6,56	35,92	32,32	3,28
	59,00			29,50		
	63,10			31,55		
70	48,95	46,27	3,08	36,71	33,98	3,50
	42,91			30,03		
	46,94			35,21		
90	41,76	39,43	2,02	37,58	35,48	1,82
	38,27			34,45		
	38,25			34,42		
110	31,74	31,74	-	34,91	34,91	-

De acordo com a tabela 7.14, para a resistência à tração verificou-se que esta diminuiu com o aumento da espessura, e que o fator de rotura não obteve diferenças significativas. Seria mais provável a resistência à tração ser mais constante e o fator de rotura aumentar com a espessura, uma vez que quando a espessura é superior a força também o será, de acordo com a equação 5.1 do capítulo 5. No entanto, essa situação aconteceria para o PEBD simples mas, como foi referido anteriormente, o que foi testado foi um laminado e neste caso o fator de rotura do PET é superior e sobrepõe-se ao do PEBD, sendo que a espessura do PET é sempre a mesma em todas as espessuras (12 µm).

Na tabela 7.15 encontram-se os resultados para o módulo de elasticidade e para a percentagem de alongamento, no sentido MD.

Tabela 7. 15 - Influência da espessura no módulo de elasticidade e na % de alongamento no sentido MD.

Espessura (µm)	Módulo de elasticidade (MPa)	Média	Desvio-padrão	%Alongamento	Média	Desvio-padrão
50	924,52	1020,97	103,39	104,77	107,80	11,97
	1130,12			97,64		
	1008,26			120,99		
70	638,77	719,13	117,46	130,65	115,86	17,08
	853,94			97,17		
	664,69			119,77		
90	664,68	684,22	60,65	114,60	113,69	6,77
	635,75			119,96		
	752,23			106,52		
110	682,47	682,47	-	94,43	93,43	-

Através da análise da tabela 7.15 foi notória uma diminuição do módulo de elasticidade com o aumento da espessura, enquanto que a percentagem de alongamento se manteve relativamente constante com o aumento da espessura. No caso da diminuição do valor do módulo de elasticidade, este pode estar relacionado com o facto de se ter mais PEBD para a mesma espessura de PET (material mais rígido), daí a diminuição da rigidez do filme com o aumento da espessura.

Os resultados para a direção TD encontram-se nas tabelas A1 e A2 do anexo A, visto que as conclusões retiradas são as mesmas, ou seja, à uma diminuição da resistência à tração e do módulo de elasticidade com o aumento da espessura e, por outro lado, os valores da percentagem de alongamento e do fator de rotura mantêm-se constantes com a variação da espessura.

Na tabela 7.16 encontram-se os resultados obtidos para a resistência ao impacto do dardo e à perfuração.

Tabela 7. 16 - Influência da espessura na resistência ao impacto do dardo e à perfuração.

Espessura (µm)	Resistência ao impacto do dardo (g)	Média	Desvio-padrão	Resistência à perfuração (N)	Média	Desvio-padrão
50	269,8	242,20	38,05	27,4	27,46	0,71
	198,8			28,2		
	258,0			26,8		
70	200,0	251,77	50,32	30,5	29,30	1,31
	254,8			27,9		
	300,5			29,5		
90	206,6	210,70	9,54	31,5	31,73	1,34
	221,6			30,5		
	203,9			33,2		
110	222,5	222,50	-	34,3	34,30	-

Constatou-se que a resistência ao impacto do dardo assume valores relativamente próximos, ou seja, não se verifica uma tendência com o aumento da espessura. Pelo contrário, a resistência à perfuração sofre influência da espessura, pois para maiores valores de espessura verificou-se um aumento da força exercida para perfurar o filme, logo maior a resistência do filme à perfuração.

Os resultados do *flex crack* estão representados de seguida na tabela 7.17.

Tabela 7. 17 - Influência da espessura no *flex crack*.

Espessura (μm)	50			70			90			110
Flex Crack (N)	54,3	62,7	51,7	53,7	45,0	50,7	51,7	43,3	47,3	34,3
Média	56,23			49,80			47,43			34,30
Desvio-Padrão	5,75			4,42			4,20			-

Para o *flex crack*, de acordo com a tabela 7.17 verificou-se que há uma tendência para a diminuição do seu valor com o aumento da espessura do filme, ou seja, quanto maior a espessura do filme mais resistente este é à possibilidade de ser microperfurado.

8. Conclusão e Sugestões para trabalhos futuros

Neste trabalho, foi cumprido o objetivo geral de adquirir competências em todos os testes laboratoriais da Vizelpas e o saber fazer e estar na indústria de filmes flexíveis.

De acordo com o primeiro objetivo, conseguiu-se levar a bom termo:

- A criação de uma biblioteca de espectros de FTIR-ATR de amostras padrão de grão para extrusão permitiu analisar os grãos de matéria-prima rececionados da mesma referência por sobreposição dos espectros padrão criados da biblioteca, constatando-se o cumprimento da percentagem de correlação especificada pela Vizelpas (maior ou igual a 97%), o que permite à Vizelpas ter confiança na pureza das matérias-primas recebidas e consequentemente nos fornecedores. Contudo, é de salientar que, as análises de FTIR não permitem despistar todos os problemas que podem surgir com as matérias-primas. Foi constatado que matérias-primas que passavam no controlo de qualidade efetuado por FTIR-ATR, por vezes, causavam problemas na produção;

- O estudo de caso de um filme PA PEBD pretendido por uma empresa do ramo farmacêutico, mostrou que o filme produzido pela Vizelpas apresentava uma elevada percentagem de correlação com o material desejado pelo cliente. O filme esse já homologado. A percentagem de correlação especificada entre os 2 filmes era de maior ou igual a 97% e os resultados obtidos foram de 98,8%;

- De acordo com os espectros FTIR-ATR obtidos do grão PEBD e PA e os filmes co-extrudidos PEBD e PA PEBD conseguiu verificar-se que o processo de co-extrusão não deve interferir na estrutura molecular dos polímeros em questão;

- A importância do FTIR na caracterização de filmes laminados da concorrência foi clara e foi uma grande ajuda para o desenvolvimento de novos filmes. A partir dos resultados de FTIR foi possível fazer a identificação de polímeros chave que levaram a empresa a formular filmes co-extrudidos e laminados, como: PA/PEBD, PA/PP e PP *mate*/PEBD EVOH PEBD.

A conclusão principal deste primeiro tema é que o FTIR permite de forma célere e precisa identificar polímeros em filmes da concorrência para que o Desenvolvimento tire partido de toda essa informação.

Relativamente ao estudo da estrutura laminada PET/PEBD conseguiu concluir-se que:

- Quanto maior a percentagem total de PELBD-M, melhores são as propriedades de resistência do filme ao impacto do dardo. Não se sabe se existe um limite a partir do qual

esta propriedade não apresenta melhorias com o aumento da percentagem total de PELBD-M na fórmula;

- A forma de distribuição do PELBD-M na formulação teve influência nos resultados, uma vez que se concluiu que os filmes com o PELBD-M concentrado na camada de soldadura apresentam melhores propriedades mecânicas. As propriedades em que esta alteração mais se fez sentir foram a resistência ao impacto do dardo e o *flex crack*;

- As propriedades de soldadura são altamente influenciadas pela quantidade de PELBD-M utilizada e pela sua distribuição nas camadas. Usando a mesma quantidade de PELBD-M os resultados alcançados são muito superiores quando este está concentrado na camada de soldadura, pois verificou-se uma redução de 20°C na temperatura ótima de selagem em relação à mesma estrutura com o PELBD-M disperso nas várias camadas. Observou-se também uma melhoria de aproximadamente 55% no *hot-tack*;

- A comparação das fórmulas com PELBD-O e PELBD-M, com percentagens totais iguais, permitiu concluir que a nível de propriedades mecânicas os filmes comportam-se de forma semelhante apresentando apenas diferença no módulo de elasticidade, com uma rigidez superior do filme com PELBD-O, resultante da introdução de PEAD no mesmo;

- Relativamente às propriedades de soldadura, conclui-se que a fórmula com PELBD-O apresenta resultados muito superiores à fórmula com PELBD-M, uma vez que a fórmula com PELBD-M apresenta abertura da soldadura mesmo a 160°C. Este comportamento é explicado pela diferente disposição no filme dos materiais PELBD-O e PELBD-M, na fórmula com PELBD-O este está concentrado na camada de soldadura, enquanto na fórmula com PELBD-M este se encontra disperso nas camadas do filme. Visto não ter sido possível produzir formulações exatamente iguais, no que diz respeito às propriedades de soldadura, não foi possível concluir qual das fórmulas apresenta melhor performance, uma vez que os resultados se encontram sob a influência da diferente disposição dos materiais em estudo na fórmula;

- Com a variação da espessura verifica-se que o fator de rotura, a percentagem de alongamento e a resistência ao impacto do dardo não apresentam diferenças significativas; os valores do *flex crack*, módulo de elasticidade e resistência à tração diminuem com o aumento da espessura e, por outro lado, a resistência à perfuração aumenta com o aumento da espessura.

De uma forma geral, com este estudo concluiu-se que: o filme com a formulação *standard* 20%O-1C consegue ter melhores propriedades do que o filme com a nova formulação 20%O+PEAD-1C; os filmes com as novas formulações 30%M-5C e 20%M-1C

obtiveram melhores propriedades que o filme com a formulação *standard* 20%M-5C usada pela empresa e, quanto à comparação entre os filmes com a formulação 20%M-5C e 20%O+PEAD-1C, não se conseguiram obter os resultados esperados, ou seja, perceber se o PELBD-O e o PELBD-M são equivalentes ou diferem no que toca a propriedades de soldadura e mecânicas.

Sugestões para trabalhos futuros:

- Experimentar outras percentagens de PELBD-M acima de 30% e verificar se existe uma percentagem a partir da qual deixa de haver melhoria na resistência ao impacto do dardo;
- Uma vez que com este trabalho não foi possível concluir se o PELBD-O e PELBD-M são equivalentes ou diferem no que toca a propriedades de soldadura e mecânicas, novos ensaios serão realizados, como por exemplo: colocar o PELBD-O disperso nas camadas e o PELBD-M concentrado na camada de soldadura;
- Será importante testar o filme PEBD simples, isolado da influência do PET, para se ter um conhecimento mais abrangente das suas propriedades.

Bibliografia

- [1] F. Balagões, “*Optimização de sistemas de mistura e alimentação em unidades produtoras de plástico.*” Dissertação de Mestrado. Universidade Nova de Lisboa, 2013.
- [2] J. E. Mendonça, “O dilema das embalagens.” 2016. [Online]. Disponível em: <https://projetocolabora.com.br/saneamento/o-dilema-das-embalagens/>. [Consultado: 02-abril-2018].
- [3] D. D. M. Albach, M. Ufpr, D. L. Razera, J. L. Alves, and U. Porto, “Design Para a Sustentabilidade E a Relação Histórica Das Ambientais,” *Mix Sustentável*, vol. 2, no. 1, pp. 45–52, 2016.
- [4] “Em 1909, Léo Baekeland inventava o plástico,” 2017. [Online]. Disponível em: <https://ocaisdamemoria.com/2017/02/05/em-1909-leo-baekeland-inventava-o-plastico/>. [Consultado: 31-julho-2018].
- [5] L. R. Mota, “*Controle De Qualidade De Embalagens Flexíveis Para Biscoitos.*” Dissertação de Mestrado. Goiânia, Brasil, 2004.
- [6] PlasticsEurope, “Plastics – the Facts 2017,” 2017.
- [7] N. Jorge, *Embalagens para alimentos*. Universidade Estadual Paulista, Pró-Reitoria de Graduação, 2013.
- [8] S. J. Risch, “Food Packaging History and Innovations,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 57, no. 18, pp. 8089–8092, 2009.
- [9] M. Z. Barão, “Dossiê Técnico: Embalagens para produtos alimentícios,” *Inst. Tecnol. do Paraná*, pp. 1–31, 2011.
- [10] M. de F. Poças and R. Moreira, “Segurança Alimentar e Embalagem,” *Embalagens para a Indústria Aliment.*, p. 36, 2003.
- [11] S. Fabris, M. T. D. A. Freire, and F. G. R. Reyes, “Embalagens plásticas: Tipos de materiais, contaminação de alimentos e aspectos de legislação,” *Rev. Bras. Toxicol.*, vol. 19, no. 2, pp. 59–70, 2006.
- [12] C. M. G. Perreira, “Perceção Do Consumidor Português Relativamente Ao Consumo De Bens Alimentares Em Contacto Com Embalagens Plásticas,” 2014.
- [13] “Perdeu o webinar ‘Maneiras de Aprimorar a Segurança dos Alimentos’? Nosso blog resume para você.,” *Blog do Adesivo Industrial*, 2015. [Online]. Disponível em: <http://blogadhesivointustrial.com/index.php/embalagem-e-papel/perdeu-o-webinar-maneiras-de-aprimorar-a-seguranca-dos-alimentos-nosso-blog-resume-para-voce/?lang=pb>. [Consultado: 31-julho-2018].
- [14] ASAE, “Segurança Alimentar.” [Online]. Disponível em: <http://www.asae.gov.pt/pagina.aspx?f=1&back=1&codigono=5960596361426145AAA AAAA>. [Consultado: 03-abril-2018].
- [15] “Aspectos fundamentais no Design de Embalagens Alimentares,” *Tecnoalimentar*, 2015. [Online]. Disponível em: <http://www.tecnoalimentar.pt/noticias/os-aspectos-fundamentais-na-criacao-de-embalagens-alimentares/>. [Consultado: 31-julho-2018].

- [16] OMRON, “Máquina de empacotar vertical.” [Online]. Disponível em: <https://industrial.omron.pt/pt/solutions/packaging/packaging-machine-automation-solutions/vertical-flow-wrapper>. [Consultado: 30-julho-2018]
- [17] Scuada, “O que é uma embalagem flow pack?,” 2017. [Online]. Disponível em: <https://www.scuada.com.br/blog/o-que-e-uma-embalagem-flow-pack/>. [Consultado: 31-julho-2018].
- [18] Sulprint, “Embalagem flow pack: entenda o seu funcionamento e suas aplicações,” 2018. [Online]. Disponível em: <https://blog.sulprint.com.br/embalagem-flow-pack-entenda-o-seu-funcionamento-e-suas-aplicacoes/>. [Consultado: 04-agosto-2018].
- [19] Salfermaq, “Máquinas flow pack.” [Online]. Disponível em: <http://www.daramaq.com.br/maquinas-flow-pack>. [Consultado: 04-agosto-2018].
- [20] Publish, “Cosmo Films lança Filme Selante Universal,” 2016. [Online]. Disponível em: <https://publish.com.br/mercado/cosmo-films-lanca-filme-selante-universal/>. [Consultado: 04-agosto-2018].
- [21] A. Sonnenhohl, “*DESENVOLVIMENTO E IMPLEMENTAÇÃO DE PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS PARA A CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DE POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS , ESTUDO DE CASO : UHMWPE Florianópolis.*” Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.
- [22] I. M. Factori, “Processamento E Propriedades De Compósitos de Poliamida 6.6 Reforçada com Partículas de Vidro Reciclado,” p. 64, 2009.
- [23] J. Charles E. Carraher, *Introduction to Polymer chemistry*, 4ª Edição. Broken Sound Parkway NW: Taylor & Francis Group, 2017.
- [24] F. M. B. Coutinho, I. L. Mello, and L. C. de Santa Maria, “Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações,” *Polímeros*, vol. 13, no. 1, pp. 01-13, 2003.
- [25] R. N. T. LIMA, “*ESTUDO DA PRÉ-POLIMERIZAÇÃO DO CATALISADOR ZIEGLER-NATTA EM UMA PLANTA COMERCIAL DE PRODUÇÃO DE POLIETILENO.*” Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Bahia Escola Politécnica, Salvador, 2014.
- [26] J. R. G. F. Altanir Jaime Gava, Carlos Alberto Bento da Silva, *Tecnologia de alimentos*. São Paulo, Brasil, 2009.
- [27] A. Sofia and T. Carlos, “*Polietilenos de ultra elevado peso molecular (UHMWPE) para aplicações biomédicas.*” Dissertação de Mestrado. Técnico Lisboa, 2014.
- [28] “LLDPE,” *Manufacturing terms*. [Online]. Disponível em: <https://www.manufacturingterms.com/Portuguese/LLDPE.html>. [Consultado: 16-julho-2018]
- [29] D. E. L. E, “*Caracterização vibracional e térmica de blendas de LLDPE e m-LLDPE.*” Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, 2005.
- [30] A. Crippa, T. H. D. Sydenstricker, and S. C. Amico, “Desempenho de filmes multicamadas em embalagens termoformadas,” *Polímeros*, vol. 17, no. 3, pp. 188–193, 2007.

- [31] “Adesivos Poliuretânicos para laminação de embalagens flexíveis,” *Blog do Adesivo Industrial*, 2015. [Online]. Disponível em: <http://blogadhesivoindustrial.com/index.php/embalagem-e-papel/adesivos-poliuretanicos-para-laminacao-de-embalagens-flexiveis/?lang=pb>. [Consultado: 18-julho-2018].
- [32] F. Silveira, “Laminação Solventless,” 2017. [Online]. Disponível em: <https://pt.linkedin.com/pulse/laminação-solventless-fabiana-silveira>. [Consultado: 18-julho-2018].
- [33] V. S. F. Luís, “*Embalagens Flexíveis : estudo do processo de reticulação de adesivos e do coeficiente de atrito.*” Dissertação de Mestrado. Instituto Superior de Engenharia do Porto, 2013.
- [34] A. C. Piva, “*Caracterização De Aditivos Em Filmes Flexíveis De Polietileno.*” Dissertação de Mestrado. Universidade do extremo sul catarunense, 2014.
- [35] H. Britton, “Extrusão,” 2015. [Online]. Disponível em: <http://mecanicadefabricar.blogspot.com/2015/10/extrusao-plastica.html>. [Consultado: 16-junho-2018].
- [36] L. M. Guerrini, P. I. . Paulin F^o, R. E. S. Bretas, and A. Bernardi, “Correlação entre as propriedades reológicas , óticas e a morfologia de filmes soprados de LLDPE / LDPE,” *Polímeros Ciência e Tecnol.*, vol. 14, no. 1, pp. 38–45, 2004.
- [37] L. B. Carvalho, “*Produção de polipropileno bi-orientado (bopp): tecnologia e aplicações.*” Dissertação de Mestrado. Instituto Politécnico de Bragança, 2008.
- [38] E. Freire, E. E. C. Monteiro, and J. C. R. Cyrino, “Propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno com fibra de vidro,” *Polímeros Ciência e Tecnol.*, pp. 25–32, 1994.
- [39] “Ensaio Mecânicos dos Materiais.” [Online]. Disponível em: <https://jorgeteofilo.files.wordpress.com/2013/11/epm-apostila-capc3adtulo09-ensaios-mod.pdf>. [Consultado: 13-agosto-2018].
- [40] R. M. S. de Andrade, “*Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis à base de resíduos de frutas e hortaliças.*” Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro, 2014.
- [41] M. Das and T. Chowdhury, “Heat sealing property of starch based self-supporting edible films,” *Food Packag. Shelf Life*, vol. 9, pp. 64–68, 2016.
- [42] T. Ruppenthal, “*Blenda de reator de terpolímero de etileno e terpolímero de propeno : Estudo da microestrutura , morfologia e avaliação de suas propriedades para aplicações de mercado.*” Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
- [43] T. Scientific, “Introduction to Fourier Transform Infrared Spectroscopy,” 2013. [Online]. Disponível em: https://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/BR50555_E_0513M_H_1.pdf. [Consultado: 13-setembro-2018].

ASTM D 882 - Standard Test Method for Tensile Properties of thin Plastic Sheeting

ASTM F 1306 - Standard Test Method for Slow Rate Penetration Resistance of Flexible Barrier Films and Laminates

ASTM D 1709 - Standard Test Methods for Impact Resistance of Plastic Film by the Free-Falling Dart Method

ASTM F 392 - Standard Test Method for Flex Durability of Flexible Barrier Materials

ASTM D1894 - Standard Test Method for Static and Kinetic Coefficients of Friction of Plastic Film and Sheeting

ASTM F 2029-00 - Standard Practices for Making Heatseals for Determination of Heatsealability of Flexible Webs as Measured by Seal Strength

Anexos

Anexo A – Tabelas da influência da espessura na direção TD

Tabela A. 1 - Influência da espessura na resistência da tração e no fator de rotura no sentido TD.

Espessura (µm)	Resistência à tração (MPa)	Média	Desvio-padrão	Fator de Rotura (N)	Média	Desvio-padrão
50	59,27	61,78	3,52	29,64	30,89	1,76
	60,28			30,14		
	65,80			32,9		
70	45,33	44,33	1,74	34,00	32,54	2,53
	42,32			29,62		
	45,35			34,01		
90	36,96	38,21	1,91	33,27	34,39	1,71
	37,26			33,53		
	40,4			36,36		
110	32,69	32,69	-	35,96	35,96	-

Tabela A. 2 - Influência da espessura no módulo de elasticidade e na percentagem de alongamento no sentido TD.

Espessura (µm)	Módulo de elasticidade (MPa)	Média	Desvio-padrão	%Alongamento	Média	Desvio-padrão
50	1176,93	1054,15	109,33	101,76	107,47	7,63
	967,31			116,13		
	1018,21			104,51		
70	893,59	856,03	33,09	80,84	80,99	2,97
	831,17			78,10		
	843,33			84,04		
90	781,21	764,95	32,45	74,90	82,26	8,19
	727,59			80,79		
	786,05			91,09		
110	688,94	688,94	-	84,44	84,44	-