

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC  
UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS, ENGENHARIAS E  
TECNOLOGIA – UNACET  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS – PPGCEM**

**ALEX CARDOSO PIVA**

**CARACTERIZAÇÃO DE ADITIVOS EM FILMES FLEXÍVEIS  
DE POLIETILENO**

**CRICIÚMA, DEZEMBRO DE 2014.**

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE-UNESC  
UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS, ENGENHARIAS E  
TECNOLOGIA – UNACET  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS – PPGCEM**

**ALEX CARDOSO PIVA**

**CARACTERIZAÇÃO DE ADITIVOS EM FILMES FLEXÍVEIS  
DE POLIETILENO**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade do Extremo Sul Catarinense para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Luciano da Silva

**CRICIÚMA, DEZEMBRO DE 2014.**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

P963c Piva, Alex Cardoso.

Caracterização de aditivos em filmes flexíveis de polietileno / Alex Cardoso Piva ; orientador: Luciano da Silva. – Criciúma, SC : Ed. do Autor, 2014.

73 p. : il. ; 21 cm.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2014.

1. Polímeros. 2. Embalagens flexíveis. 3. Plásticos nas embalagens. 4. Coeficiente de Fricção. 5. Polietileno. 6. Erucamida. I. Título.

CDD. 22. ed. 620.192

Bibliotecária Eliziane de Lucca Alosilla – CRB 14/1101  
Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

Alex Cardoso Piva

Caracterização de aditivos em filmes flexíveis de polietileno.

Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 22 de dezembro de 2014.

**Banca Examinadora:**



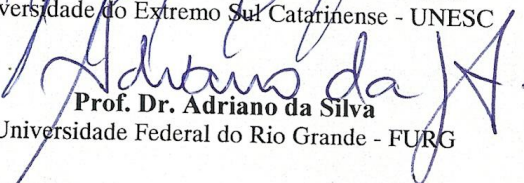
**Prof. Dr. Elídio Angioletto**

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



**Prof. Dr. Marcos Marques da Silva Paula**

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



**Prof. Dr. Adriano da Silva**

Universidade Federal do Rio Grande - FURG

## **DEDICATÓRIA**

**Dedico este trabalho a minha esposa Simone, meus pais Ailton e Aldete e as minhas irmãs, Luciane e Tatiane.**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus por todas as conquistas em minha vida, desafios;

Agradeço a minha esposa Simone, que me deu apoio, e juntamente comigo se privou de muitas coisas para que essa conquista fosse concretizada.

Agradeço a meus pais por me ensinar a lutar e sempre buscar a realização de meus sonhos com honestidade e caráter.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Luciano da Silva, pela a liberdade e confiança referente ao presente trabalho, além do indiscutível vínculo de amizade que desenvolvemos no decorrer desse mestrado.

Agradeço a empresa Canguru SA, pelo apoio dado no desenvolvimento desse trabalho, que disponibilizou os materiais e a estrutura necessária.

Agradeço a todos os professores que se dedicaram na transmissão do conhecimento e que me acompanharam nessa jornada. Agradeço aos meus colegas do mestrado pelo companheirismo e apoio.

Agradeço a minha aluna e amiga Luana, que com muita paciência, ajudou na realização dos ensaios de laboratório, se disponibilizando sempre que foi solicitada.

Agradeço a todos meus alunos do curso de Engenharia de Materiais da UNESC que serviram de inspiração na busca do aperfeiçoamento pessoal e profissional.

## RESUMO

Com a crescente demanda por produtos industrializados, as embalagens plásticas flexíveis ganharam uma posição de destaque por apresentar características que vão desde o acondicionamento adequado do produto até o aumento da vida de prateleira. Para suportar essa demanda, as embalagens devem atender os requisitos de produto relacionados ao desempenho de aplicação. Dentre as várias propriedades das embalagens flexíveis, o Coeficiente de Fricção (COF) é um dos requisitos de grande impacto na sua aplicação em linhas de envase de alto desempenho, interferindo diretamente na sua performance e em muitos casos é o fator responsável por grandes números de rejeições.

O COF adequado em embalagens flexíveis é obtido através da utilização de aditivos conhecidos com agentes deslizantes que migram para superfície dos filmes reduzindo o coeficiente de fricção. Quando o aditivo migra rapidamente para a superfície dos filmes utilizados na confecção das embalagens, ocorre perda do agente deslizante para as superfícies de contato do filme nos processos subsequentes, promovendo a variação no coeficiente de fricção.

Esse trabalho se propõe a reduzir a velocidade de migração do aditivo erucamida em filmes de polietileno utilizados na confecção de embalagens flexíveis através da formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas durante seu processamento, criando assim uma barreira física para retardar o afloramento do aditivo para a superfície.

Para isso, foram produzidos em escala laboratorial, filmes flexíveis de polietileno aditivados com agente deslizante erucamida e filmes de polietileno aditivados com agente deslizante e agente inter cruzante. Os filmes foram submetidos a processo de extração contínua por solvente clorofórmio e os extratos obtidos foram caracterizados por análises de deformação mecânica, COF, Índice de Fluidez, FTIR, GPC e microscopia de força atômica.

Os resultados indicam que os aditivos extraídos da superfície dos filmes tratam-se de cera de polietileno e a utilização de agente reticulante no filme experimental proporcionou maior controle na migração do agente deslizante pela restrição de mobilidade dos aditivos para a superfície do filme, tendo como consequência maior controle no parâmetro COF.

- Palavra Chave: Polietileno Reticulado, Coeficiente de Fricção, Embalagens Plásticas Flexíveis, Erucamida, Extrusão Reativa, Agente Deslizante.

## ABSTRACT

With the growing demand for industrial products, the flexible plastic packaging won a prominent position for presenting characteristics ranging from the proper packaging of the product to extend the shelf life. To support this demand, the packaging must meet the product requirements related to application performance. Among the various properties of flexible packaging, the Coefficient of Friction (COF) is one of the high-impact requirements in their application in high-performance filling lines, directly interfering with its performance and in many cases is the factor responsible for large numbers of rejections.

Suitable COF flexible packaging is obtained through the use of additives known with sliding agents that migrate to the film surface reduces the coefficient of friction. When the additive migrates rapidly to the surface of the films used in the manufacture of packings, the slip agent is lost to the contact surfaces of the film in the subsequent processes, promoting a variation in friction coefficient.

This paper proposes to reduce the migration speed erucamide additive in polyethylene films used in the manufacture of flexible packages by forming cross-links between the polymer chains during processing, thus creating a physical barrier to delay additive for the upwelling surface.

For this, were produced in laboratory scale, flexible films of polyethylene with additives with erucamide slip agent and polyethylene films with additives Sliding agent and cross-linked agent. The films were subjected to continuous extraction process by solvent chloroform and the extracts obtained were characterized by mechanical deformation analysis, COF, Melt Index, FTIR, GPC and atomic force microscopy.

The results indicate that the extracted additive treat the surface of the films is polyethylene wax and the use of cross-linking agent in experimental film provided better control of the migration of the slip agent for the additives of the mobility restriction on the film surface, resulting in greater control in COF parameter.

Key words: Cross-linked Polyethylene, Friction coefficient, Flexible Plastic Packaging, Erucamide, Reactive Extrusion, Sliding Agent.



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Polímero Linear e Copolímero em bloco .....	17
Figura 2 - Representação esquemática de polímeros isotáticos. ....	18
Figura 3 - Representação esquemática de polímeros sindiotáticos. ....	18
Figura 4 - Representação esquemática de polímeros atáticos .....	18
Figura 5 - Tipos de encadeamento entre os monômeros. ....	19
Figura 6- Representação resumida dos tipos de polímeros quando a sua estrutura .....	19
Figura 7 - Distribuição de peso molecular .....	20
Figura 8 - Representação de Cadeia sem Ramificação .....	21
Figura 9 - Representação de Cadeia Ramificada .....	21
Figura 10 - Representação de Cadeia Reticulada (Rede) .....	22
Figura 11 - Representação esquemática de polímeros semi-cristalinos .....	22
Figura 12 - Formação de ligações cruzadas .....	26
Figura 13 - Fluxograma do processo de fabricação de embalagens plásticas flexíveis .....	28
Figura 14 - Extrusão tubular de filmes plásticos.....	30
Figura 15 - Dinâmica envolvida na aplicação do tratamento Corona .....	32
Figura 16 - Ilustração de uma gota em uma superfície não tratada e tratada ....	33
Figura 17 - Grupo impressor 6 cores .....	35
Figura 18 - Sistema de Impressão.....	36
Figura 19 - Desenho simplificado da uma Laminadora de Filmes Flexíveis ....	37
Figura 20 - Linha de Corte e Solda (Embalagens Flexíveis).....	38
Figura 21 - Medidor de Coeficiente de Fricção (COF) .....	39
Figura 22 - Migração das amidas no filme.....	41
Figura 23 - Etapas de obtenção dos filmes.....	44
Figura 24 - Extrusão dos Filmes de Referências Industriais R1 e R2 .....	45
Figura 25- Extrusão dos Filmes de Referências Laboratoriais P1 e P2.....	46
Figura 26Extração de Agente Deslizante por Clorofórmio - .....	49
Figura 27 - Deformação Mecânica – Filmes de Referência .....	51
Figura 28 -Índice de Fluidiez - Filmes de Referências.....	52
Figura 29- Variação de COF em 24 Horas- Filmes de Referência.....	53
Figura 30 - Espectro de FTIR Erucamida Padrão .....	55
Figura 31 - Espectro de FTIR Filme de Referência R2.....	55
Figura 32 - Espectro de FTIR Filme de Referência P2 .....	56
Figura 33 - Resistência Mecânica - Filme Dopado com AR.....	61
Figura 34 - Índice De Fluidiez –Filme Dopado com AR .....	61
Figura 35 - Deformação Mecânica – Amostras P1, P2 e P3 .....	62
Figura 36 - Índice de Fluidiez - Filme P3 .....	63
Figura 37 - Variação de Coeficiente de Fricção em 24 Horas - Filme P3.....	63
Figura 38-Espectro de FTIR Filme de Experimental P3 .....	67

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- Cadeias macromoleculares em homopolímeros e Co-polímeros .....	17
Tabela 2 - Lista de materiais para produção dos filmes industriais e laboratoriais .....	43
Tabela 3 - Curva de Temperatura Extrusão Balão Industrial .....	44
Tabela 4- Curva de Temperatura Extrusão Balão Laboratorial.....	45
Tabela 5 - Percentual de Agente Reticulante .....	47
Tabela 6 - Curva de Temperatura Extrusão Balão Laboratorial.....	47
Tabela 7 - Curva de Temperatura Extrusão Balão Laboratorial (Obtenção Filme P3).....	48
Tabela 8 – Massa molar dos extraíveis .....	56
Tabela 9 - Microscopia de Força Atômica - Filmes R2 e P2 .....	58
Tabela 10 - Efeito do agente de reticulação na conformação do balão. ....	60
Tabela 11 – Análise de AFM - P2 e P3.....	65

## **LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS**

ASTM: American Society for Testing and Materials

AFM – Microscopia de força atômica

COF: Coeficiente de fricção

FTIR: Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier

GPC – Cromatografia com permeação em Gel

R1 – Filme industrial de referencia sem aditivo deslizante

R2 – Filme industrial de referência com aditivo deslizante

P1 – Filme laboratorial de referencia sem aditivo deslizante

P2 – Filme laboratorial de referência com aditivo deslizante

P3 – Filme dopado com agente reticulante e agente deslizante

PVC: Policloreto de vinila

# ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO .....	12
2. OBJETIVOS.....	15
2.1. OBJETIVO GERAL.....	15
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1. POLÍMEROS.....	16
3.2. POLIETILENO.....	22
3.3. POLIETILENO RETÍCULADO.....	24
3.4. EMBALAGENS PLÁSTICAS FLEXÍVEIS .....	27
3.5. PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE EMBALAGENS PLÁSTICAS FLEXÍVEIS .....	28
3.5.1 Extrusão.....	28
3.5.1.1. Extrusão tubular de filmes.....	29
3.5.1.2. Aditivos.....	31
3.5.1.3. Tratamento Corona.....	32
3.5.2. Impressão.....	33
3.5.2.1. Flexografia .....	34
3.5.2.2. Tintas .....	36
3.5.3. Laminação.....	37
3.5.4. Corte e Solda.....	38
3.6. EMBALAGENS FLEXÍVEIS E AGENTES DESLIZANTES .....	39
4. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL.....	43
4.1. LISTA DE MATERIAIS .....	43
4.2. PROCESSO DE OBTENÇÃO DOS FILMES.....	43
4.2.1. Processo de obtenção dos filmes de referência industriais (R1 e R2) ...	44
4.2.2. Processo de obtenção dos filmes de referência laboratoriais (P1 e P2) ..	45
4.2.3. Determinação da máxima concentração de agente reticulante suportado pelo processo de extrusão .....	46
4.2.4. Processo de obtenção do filme dopado com agente de reticulação e agente deslizante (P3).....	47
4.3. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	48
4.3.1. Caracterização física dos filmes.....	48
4.3.2. Caracterização química dos extraíveis.....	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	51
5.1.1. Análises de Fluidez dos Filmes de Referências (R1, R2, P1, P2).....	52
5.1.2. Análises de COF dos Filmes de Referências (R1, R2, P1, P2).....	53
5.1.3. Análises de FTIR dos Extraíveis dos Filmes de Referências (R2, P2) ..	54
5.1.4. Análise de Microscopia de Força Atômica dos Filmes de Referência R2 e P2 .....	57
5.2. UTILIZAÇÃO DE PROCESSAMENTO REATIVO PARA CONTROLE DE COF .....	59
6. CONCLUSÃO.....	68
7. PROPOSTA DE TRABALHO FUTURO .....	69
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	70

## 1. INTRODUÇÃO

Não é sem razão que já se convencionou chamar nosso tempo de Era do Plástico. Surgido há cerca de um século e meio, o plástico evoluiu se tornando matéria-prima essencial para inúmeras aplicações.

A indústria de polímeros sintéticos trouxe grandes benefícios para a sociedade moderna. Por apresentarem propriedades incessantes os polímeros termoplásticos sintéticos são largamente empregados, na confecção de embalagens, peças, em estruturas e até mesmo na medicina na confecção de materiais cirúrgicos e próteses.

A história do plástico teve início em 1862 quando Alexander Parkes desenvolveu um material orgânico derivado da celulose, chamada de Parkesina. Em 1909, Leo Baekeland criou a Baquelite, primeiro polímero realmente sintético, podendo ser considerado, portanto, o primeiro plástico.

Na década de 30 foi criado um novo tipo de plástico, a poliamida comercialmente chamada de Nylon. Após a Segunda Guerra Mundial foram criados outros polímeros, como o poliestireno, o polietileno e o vinil. Nesse período, os plásticos se difundiram no cotidiano das pessoas de tal forma a não ser possível imaginar o mundo de hoje sem eles.

Hoje não existe atividade em que o plástico não tenha seu lugar, às vezes modesto, mas em geral prioritário.

Uma das maiores contribuições do plástico para o mundo moderno foi na distribuição e conservação de alimentos através da sua utilização como embalagens rígidas ou flexíveis.

A embalagem plástica protege os produtos, garante à segurança alimentar, evita contaminação, transmissão de doenças, proliferação de insetos e roedores e aumenta a vida de prateleira do produto.

Com o mercado globalizado houve um grande aumento no consumo de forma geral, e classes sociais que não tinham acesso a determinados produtos passaram ter. Juntamente com isso, fatores econômicos e sociais fizeram com que os grandes fabricantes investissem na utilização de embalagens plásticas em grandes volumes para atender a crescente necessidade do mercado.

Com a crescente demanda, os materiais plásticos têm que atender, além dos requisitos do produto, também os requisitos de processo para produção em larga escala.

Ótimo desempenho durante sua aplicação nas linhas de envase é exigência fundamental, uma vez que as grandes empresas como Johnson & Johnson, Procter & Gamble, Nestlé, Grand Food, Mars, dentre outros,

dispõe de unidades fabris com alta produtividade, com linhas de produção que chegam a utilizar cerca de 1000 embalagens por minuto.

Para atender as altas velocidades de processo, as embalagens devem atender a diversos requisitos técnicos.

Os requerimentos técnicos para muitas aplicações de embalagens flexíveis são tão exigentes que só são conseguidas combinando-se várias camadas com diferentes materiais poliméricos e aditivos até formar uma estrutura que atenda às necessidades de desempenho desejadas.

Um requisito técnico com grande influência no desempenho de aplicação das embalagens é o Coeficiente de Fricção, conhecido como COF, que indica o grau de facilidade com que um filme desliza sobre uma superfície.

Para aplicações como embalagens flexíveis para arroz, massas, fraldas, absorventes, etc, são exigidos níveis de COF baixos, geralmente entre 0,10 e 0,30.

A variação do COF é um problema comumente encontrado nas indústrias de produção de embalagens plásticas flexíveis, respondendo por volumes significativos de rejeições durante o processo, e até mesmo devoluções por dificuldade de utilização.

O nível de COF desejado geralmente se obtém através da utilização de aditivos deslizantes durante o processo de extrusão.

No mercado, há uma ampla variedade de aditivos, que apresentam diferentes resultados após sua aplicação. Amidas, Siliconas e Cera de Polietileno são as mais comumente utilizadas.

Para que os valores de COF atinjam os valores desejados, é fundamental que ocorra a migração desses aditivos para a superfície do filme, em quantidade adequada para que se forme uma camada superficial.

Como o polímero apresenta longas cadeias e em sua estrutura há espaço entre elas. As moléculas de aditivos utilizam esses espaços para alcançar a superfície.

Essa migração ocorre em um determinado tempo, normalmente 24 horas, até atingir uma estabilidade, onde se espera que a concentração de aditivos na superfície do filme seja suficiente para manter o nível de COF desejado.

Em processos industriais há uma perda de aditivo da superfície, uma vez que não há qualquer tipo de fixação do aditivo junto à estrutura do filme.

Considerando a facilidade com que os aditivos migram para a superfície por entre as longas cadeias do polímero, uma alteração estrutural desse polímero, com a diminuição dos espaços livres poderia

apresentar uma migração mais lenta do aditivo diminuindo sua perda por contato.

A alteração estrutural do polímero pode ser obtida através de sua reticulação durante o processo de extrusão com adição de agentes reticulantes específicos, promovendo a conexão entre as cadeias poliméricas, e reduzindo os espaços livres.

Em função da variação do COF em filmes flexíveis utilizados na confecção de embalagens plásticas, e considerando o COF um requisito importante para um bom desempenho de embalagens em linha de envase, neste trabalho, foram desenvolvidos filmes flexíveis de polietileno reticulado com o objetivo de retardar o a migração dos aditivos para a superfície, no intuito de reduzir a variação do COF ocasionada por perda por contato. Para tanto, será produzido um filme flexível de polietileno, alterando sua estrutura através de reticulação durante o processo de extrusão, e será avaliado seu efeito sobre o Coeficiente de Fricção.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. OBJETIVO GERAL

Estudar o efeito da migração de aditivos sobre o coeficiente de fricção (COF) em filme flexível de polietileno.

### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar a equivalência do processo de extrusão laboratorial com o processo de extrusão industrial;
- Determinar o tipo de aditivo que migra em filmes de PE produzidos no processo de extrusão industrial e no processo de extrusão laboratorial;
- Avaliar a alteração morfológica da superfície do filme em função do tempo por técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM);
- Obter um filme flexível de polietileno dopado com Agente Reticulante e Agente Deslizante Marsterbach (Erucamida);
- Caracterizar os compostos que migraram para superfície do filme por técnicas de Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).



### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. POLÍMEROS

Quando moléculas se tornam muito grandes, contendo número de átomos superior a uma centena, e podendo atingir valores ilimitados, as propriedades dessas moléculas ganham características próprias, e se chamam de macromoléculas. Essas características são muito mais dominantes do que aquelas que resultam da natureza química dos átomos ou dos grupamentos funcionais presentes. (MANO e MENDES, 1999).

Polímeros são macromoléculas que apresentam em sua estrutura molecular unidades relativamente simples que se repetem, ligadas entre si por ligações covalentes. Este tipo de ligação favorece uma grande estabilidade físico-química, formando longas cadeias e, portanto, resultando em compostos de alta massa molar.

Segundo Mano e Mendes (2004), todos os polímeros são macromoléculas, porém nem todas as macromoléculas são polímeros. Na grande maioria dos polímeros industrializados, o peso molecular se encontra entre  $10^4$  e  $10^6$ . Todos os polímeros mostram longos segmentos moleculares, de dimensões entre 100 e 100.000 Å, os quais propiciam enlaçamentos e emaranhamentos alterando o espaço vazio entre as cadeias, denominado volume livre. Com a elevação da temperatura, aumentam os movimentos desses segmentos, tornando o material mais macio.

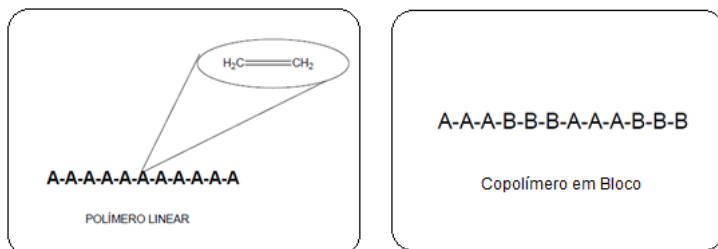
Segundo Silva e Silva, (2003), o número de meros na cadeia polimérica determina o grau de polimerização e a massa molecular da cadeia do polímero.

Quando existem tipos diferentes de meros na composição do polímero, este é designado copolímero. Se, no entanto, existirem três meros formando o polímero, pode-se chamá-lo de terpolímero. Os polímeros que possuem somente um tipo de mero podem ser chamados de homopolímeros. (CANEVAROLO, 2006).

Se houver alternância de segmentos formados pela repetição de cada um dos meros na cadeia do copolímero, tem-se um copolímero em bloco conforme demonstrado na Figura 1.

Segundo Silva e Silva(2003), um copolímero grafitizado apresenta suas ramificações em bloco.

Figura 1- Polímero Linear e Copolímero em bloco



Fonte: Silva e Silva (2003)

O tamanho da cadeia polimérica e os tipos de meros utilizados na sua formação têm grande influência nas propriedades dos polímeros.

A tabela 1 representa esquematicamente os tipos de polímeros conforme sua estrutura.

Tabela 1- Cadeias macromoleculares em homopolímeros e Copolímeros

Monômero	Polímero	Representação	
A	Homopolímero		...A-A-A-A-A-A.....
B	Homopolímero		...B-B-B-B-B-B.....
A + B	Copolímero	Alternado	...A-B-A-B-A-B-A.....
		Em Bloco	...A-A-A-B-B-B.....
		Grafitado	B-B.... ...-A-A-A..... ...B-B-B-B
		Aleatório	...A-B-B-A-A-B-A.....

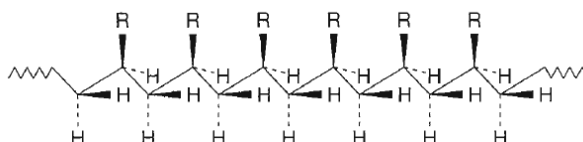
Fonte: Mano e Mendes (2004)

Considerando que os polímeros são formados a partir de ligações com carbono, mesmo os polímeros chamados lineares apresentem uma estrutura geométrica espacial.

Segundo Silva e Silva (2003), os polímeros podem apresentar estrutura geométrica espacial da cadeia principal em zigue-zague, mesmo sendo um polímero supostamente linear, conforme abaixo:

a) polímeros isotáticos, em que as ramificações estão todas voltadas para um mesmo lado do plano. (Figura 2).

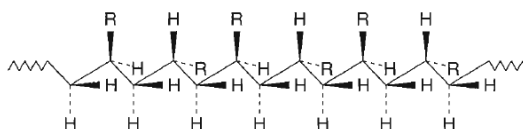
Figura 2 - Representação esquemática de polímeros isotáticos.



Fonte: Mano e Mendes (2004)

b) polímeros sindiotáticos, este é um polímero que apresenta uma alternância de orientação do substituinte em relação ao plano da cadeia. (Figura 3).

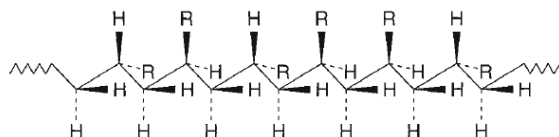
Figura 3 - Representação esquemática de polímeros sindiotáticos.



Fonte: Mano e Mendes (2004)

c) polímeros atáticos, são polímeros que não possuem qualquer regularidade de orientação. (Figura 4).

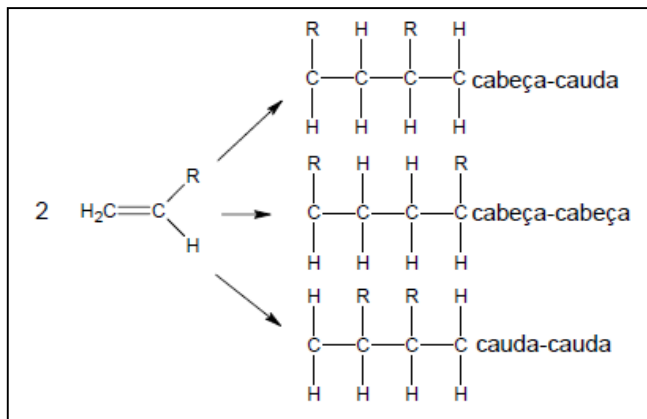
Figura 4 - Representação esquemática de polímeros atáticos



Fonte: Mano e Mendes (2004)

Segundo Silva e Silva (2003) o tipo de encadeamento entre os monômeros pode promover outras estruturas nos polímeros conforme demonstra a figura 5.

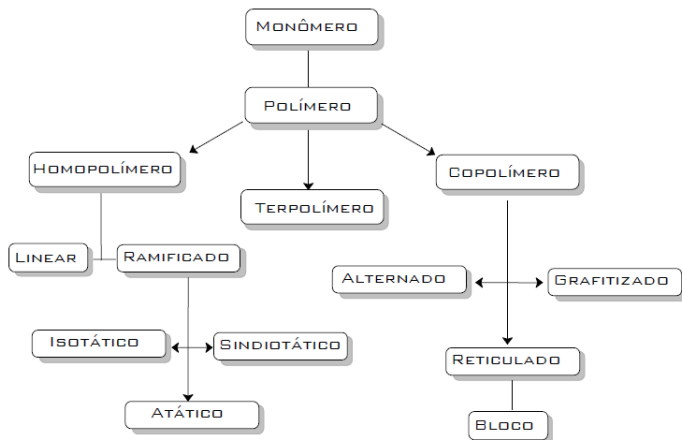
Figura 5 - Tipos de encadeamento entre os monômeros.



Fonte: Mano e Mendes (2004)

A Figura 6 apresenta um resumo dos tipos de polímeros:

Figura 6- Representação resumida dos tipos de polímeros quando a sua estrutura

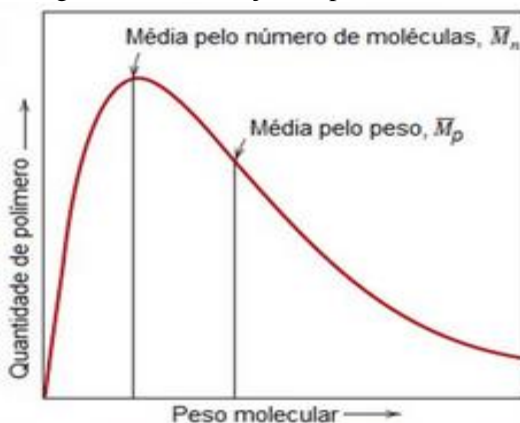


Fonte: Silva e Silva (2003)

Além arranjo dimensional, outra característica relevante dos polímeros é a variação do peso molecular.

Em um material polimérico pode ser encontrado uma variação estatística de tamanho de cadeia. Essa diversidade de tamanhos de cadeias é apresentada através de uma curva de distribuição de peso molecular, conforme demonstra a Figura 7, que utiliza uma curva de Gauss para sua representação.

Figura 7 - Distribuição de peso molecular



Fonte: Callister, (2008).

A variação de tamanho das cadeias poliméricas apresenta relação direta com o peso molecular do polímero. É comum um mesmo tipo de polímero ser comercializado com uma ampla variação de peso molecular.

As propriedades mecânicas e o comportamento do polímero durante o processamento são altamente dependentes do tamanho médio e da distribuição de comprimentos das cadeias de polímero.

Embora a estrutura química do polímero seja igual, pesos moleculares diferentes podem mudar completamente as propriedades do polímero, interferindo nas propriedades físicas, mecânicas, térmicas, reológicas, e processamento, e por esta razão, os polímeros são caracterizados principalmente por seu peso molecular.

Tanto o peso molecular quanto a distribuição de pesos moleculares são determinadas pelas condições operacionais da reação, sendo que diferentes condições operacionais produzirão polímeros com pesos moleculares médios diferentes.

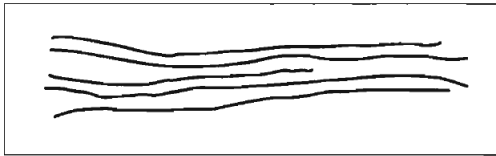
Segundo Canevarolo (2006), em teoria, a reação de polimerização pode prosseguir infinitamente, dando origem a uma molécula de massa molecular infinita, no entanto, fatores práticos limitam a continuação da reação.

Segundo Manrich, S. (2005), além do peso molecular médio, a arquitetura molecular do polímero e sua conformação molecular irão influenciar as propriedades do polímero.

Segundo Canevarolo, Jr. (2006), os polímeros podem ser lineares, ramificados ou em rede:

a) Polímero Linear: nos polímeros lineares, a cadeia polimérica é constituída apenas de uma cadeia principal, conforme Figura 8.

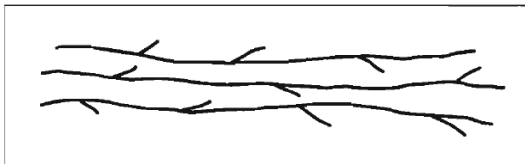
Figura 8 - Representação de Cadeia sem Ramificação



Fonte: Mano e Mendes (2004)

b) Polímero Ramificado: da cadeia principal partem prolongamentos, que podem ser longos ou curtos, formados pelo mesmo mero que compões a cadeia principal ou por outro mero formando diferentes arquiteturas, conforme Figura 9.

Figura 9 - Representação de Cadeia Ramificada

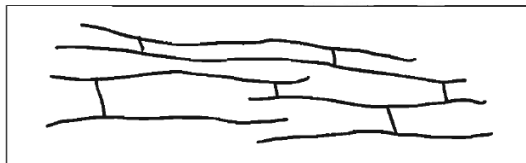


Fonte: Mano e Mendes (2004)

c) Polímero em Rede (ligações cruzadas): as cadeias poliméricas estão ligadas entre si através por forças primárias covalentes fortes e pode-se subdividir em polímeros com baixa densidade de ligações cruzadas ou polímeros com alta densidade de ligações cruzadas. Estas ligações

cruzadas amarram uma cadeia às outras diminuindo a mobilidade das cadeias poliméricas, conforme Figura 10.

Figura 10 - Representação de Cadeia Reticulada (Rede)

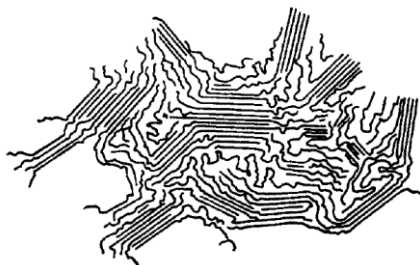


Fonte: Mano e Mendes (2004)

Segundo Mano e Mendes, (2004), uma macromolécula dará origem a um polímero quando sua estrutura química permitir o crescimento da cadeia,

Para Mano e Mendes, (2004), o arranjo molecular também tem grande influência sobre as propriedades dos polímeros, podendo apresentar-se de forma amorfa, ou seja, desordenada, sem uma estrutura regular, ou de forma cristalina, com uma estrutura regular definida, sendo que elas coexistem no mesmo polímero, apresentando maior ou menor grau de cristalinidade, conforme Figura 11.

Figura 11 - Representação esquemática de polímeros semi-cristalinos



Fonte: Brydson (1999)

### 3.2. POLIETILENO

Extremamente versátil, com baixo custo e com boas propriedades físicas e químicas, o polietileno pode ser encontrado em diversas aplicações no nosso dia-a-dia.

Apesar da composição química manter-se constante, o polietileno pode apresentar diferenças nas suas propriedades devido à polimerização, densidade, reticulação, entre outros.

Dentre os plásticos, os polietilenos são os que têm a estrutura mais simples, caracterizam-se pela extrema regularidade e flexibilidade de sua cadeia molecular (ALBUQUERQUE, 1990).

Apresenta estrutura planar obedece a conformação *zig-zag*, sendo constituído pela repetição do monômero  $(CH_2)_n$  e com a terminação  $CH_3$ . A polimerização convencionalmente ocorre a partir do monômero gasoso etileno ( $C_2H_4$ ).

A fonte de etileno normalmente utilizado na produção do polietileno é o petróleo, porém, a petroquímica Braskem desenvolveu o chamado polietileno verde, onde o etileno utilizado na sua produção é obtido a partir do álcool de cana de açúcar, ganhando assim um apelo ecológico.

As formas mais conhecidas são: polietileno de baixa densidade, polietileno de alta densidade, polietileno linear de baixa densidade, polietileno de ultra alto peso molecular e o mais recente no mercado, o polietileno metalocênico.

O polietileno de baixa densidade possui boa tenacidade e flexibilidade num amplo intervalo de temperatura. Entretanto, sua massa específica diminui rapidamente acima da temperatura ambiente, ocasionando grandes mudanças dimensionais, dificultando alguns processos de fabricação ou conformação (SILVA, 2001).

O polietileno linear de baixa densidade (PELBD) é um copolímero de etileno e pequenas quantidades de buteno-1 (ou hexeno-1 ou octeno-1). No caso do buteno-1, dos quatro átomos de carbono da molécula de buteno, dois formam parte da cadeia principal do copolímero e os outros dois formam cadeias laterais curtas (etilas), que impedem que as moléculas do copolímero fiquem muito próximas umas das outras, resultando, por este motivo, um polietileno de baixa densidade (GUITIÁN, 1995).

Segundo Silva (2001), o polietileno linear de baixa densidade foi desenvolvido para melhorar o desempenho no processo de transformação de filmes melhorando as propriedades mecânicas do produto final.

O polietileno de baixa densidade é obtido em condições de alta pressão e altas temperaturas na presença de catalisadores (oxigênio e peróxido) por um processo de polimerização por radicais livres. A polimerização do etileno é extremamente rápida e altamente exotérmica assim uma das principais dificuldades do processo é a remoção do excesso de calor do meio reacional. (MANO e MENDES, 2004).



Segundo Mano e Mendes (2004), as propriedades físicas do polietileno dependem de três fatores: massa molar, distribuição de massa molar e das ramificações.

Quanto menor as ramificações, maior o grau de cristalinidade do polietileno. Tanto o nível de ramificações quanto grau de cristalinidade do polietileno interfere em suas propriedades, deixando o filme mais rígido ou mais flexível, com maior ou menor alongamento, com maior ou menor resistência mecânica, com maior ou menor permeabilidade.

O polietileno de baixa densidade foi o primeiro polímero de eteno a ser desenvolvido e comercializado em escala industrial na década de 50, por empresas como a BASF, ICI e a Union Carbide.

O polietileno mais difundido atualmente é o linear, com maior densidade, apresentando características superiores ao polietileno de baixa densidade.

Também podemos citar o polietileno de ultra alto peso molecular, e o mais recentemente lançado no mercado Brasileiro o polietileno metalocênico com ótima processabilidade, melhor resistência mecânica e excelente estabilidade.

### 3.3. POLIETILENO RETÍCULADO

O polietileno é polímero largamente utilizado na produção industrial, sendo encontrado no mercado em sua conformação básica como polietileno de baixa densidade, polietileno de alta densidade, polietileno linear e mais recente polietileno metalocênico.

Para cada tipo de polietileno citado acima, pode-se encontrar um número enorme de variações, para diferentes processos de conformação, tais como, extrusão balão, extrusão plana, injeção, rotomoldagem, termoformagem, etc.

Para cada aplicação e para cada processo, há um grupo específico de polietileno, tanto para atender as especificação do produto, quando para as especificações do processo.

Com a abertura do mercado globalizado, a demanda mundial por produtos vem crescendo exponencialmente, fazendo com que os grande fabricantes de bens de consumo invistam cada vez mais no aumento da produtividade de sua unidades fabris. Em muitos casos, o aumento da produtividade implica no desenvolvimento de materiais que atendam os novos rigores de processo.

A reticulação do polietileno também foi promovida na tentativa de se alterar as propriedades do material original, promovendo algumas características para o mercado no qual o polietileno original não atende.

O Polietileno reticulado apresenta melhor resistência química, melhor resistência a impacto, maior estabilidade térmica, melhor estabilidade dimensional, boa resistência a abrasão, maior resistência a propagação de trincas e deformação.

Segundo Mano e Mendes (2004), as cadeias poliméricas se unem umas as outras por ligações covalentes, dando origem as ligações cruzadas, diminuindo a mobilidade das cadeias. Quando maior o número de ligações cruzadas houver no polímero maior será sua rigidez.

A reticulação em polímeros pode ser obtida pela utilização radiação ionizante ou pela utilização agentes de reticulação durante o processo de extrusão.

Segundo Brydsib (1999), o estudo de reticulação do polietileno teve início na década de 30, através da utilização de feixes de elétrons de alta energia que liberam radicais e causam a reação de reticulação.

A formação de ligações cruzadas em polímeros utilizando o método de radiação ionizante é feito após a conformação do produto final. Esse método tem a vantagem de não interferir no processo de conformação, sendo muito utilizado em tubos de PVC e peças injetadas.

Outra forma de se obter ligações cruzadas é pela utilização de agentes reticulantes durante o processamento de conformação do polímero.

Nesse método a reticulação é ativada pela temperatura do processo, promovendo as ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas. Esse método requer um bom controle de processo, principalmente controle da temperatura e do tempo de residência no processamento, uma vez que as ligações cruzadas são formadas com o polímero ainda em processamento no equipamento. A inter-conecção das cadeias poliméricas promoveram alteração da viscosidade do polímero fundido e conseqüente alteração no processamento.

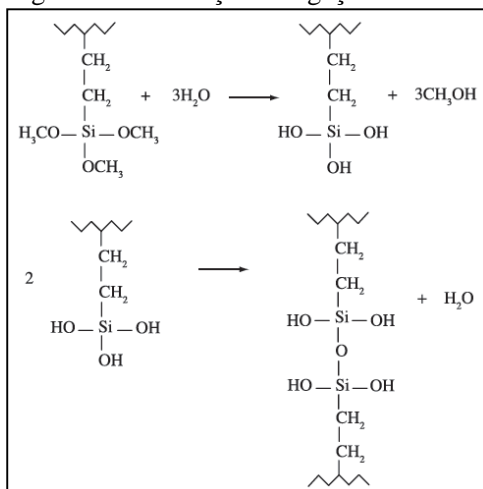
Para os casos onde há um número elevado de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, pode ocorrer aumento significativo da viscosidade e enrijecimento excessivo do polímero a ponto de interromper o processamento, podendo ocasionar danos ao equipamento.

Esse método é muito utilizado em processos de conformação por rotomoldagem, onde, devido as características do processo, a alteração da viscosidade não apresenta interferência durante o processamento.

Uma forma de promover as ligações cruzadas durante o processamento é pela utilização de silanos na presença de peróxidos alimentados no processo de extrusão juntamente com o polímero.

Com ativação através do calor as ligações serão formadas através de pontes oxigênio-silício-oxigênio, conforme demonstrado na Figura 12, sendo esse processo similar às pontes contendo enxofre que são introduzidas durante a vulcanização da borracha.

Figura 12 - Formação de ligações cruzadas



Fonte: Pessanha, et al.(2001).

Outros agentes reticulantes como o peróxido de Dicumila e o Di-Terc-Butil Peroxi são empregado em processos com o mesmo princípio.

Empresas como Retilox, Ekzo Nobel, Daw Corning fornecem ao mercado, diversos agentes reticulantes para serem aplicados durante o processo de conformação, mas a grande maioria é utilizada para promoção das ligações cruzadas em polímeros rígidos.

### 3.4. EMBALAGENS PLÁSTICAS FLEXÍVEIS

Segundo Sarantópoulos (2002), embalagens plásticas flexíveis são aquelas cujo formato é dependente da forma física do produto que será acondicionado, e apresentam espessura inferior a 250 $\mu$ m.

As embalagens flexíveis destacam-se pela flexibilidade no acondicionamento de produtos e por apresentar características que atendem a diversas necessidades, tais como:

- Utilização de materiais diferentes como plástico, papel e alumínio;
- Utilização de materiais com várias camadas;
- Embalagens para condicionamento de pós, líquidos, e outros;

Inúmeras são as possibilidades de estrutura de materiais para confecção de embalagens plásticas flexíveis, dependendo da aplicação desejada, observando o nível de proteção exigida pelo produto que será acondicionado, resistência mecânica exigida da embalagem, e desempenho de processo esperado.

De uma maneira geral, as estruturas das embalagens flexíveis devem ter característica que permita a facilidade de manipulação e atenda às exigências legais. Elas devem ser adequadas à forma, tamanho e peso dos produtos, propiciando fácil transporte e armazenamento, além de proteger contra agentes microbianos e enzimáticos, físicos, químicos e ambientais (INSTITUTO DE EMBALAGENS, 2011).

Na confecção de embalagens é comum a combinação de diferentes polímeros na obtenção de propriedades específicas que possam atender aos requisitos econômicos, ambientais e ainda de conservação e comercialização dos produtos. Assim, no processo de fabricação de embalagens plásticas flexíveis, muitos requisitos precisam ser considerados na escolha do polímero, incluindo permeabilidade a gases, odores e vapor d'água, temperatura de processamento, custos de processo de transformação e ainda do material, propriedades mecânicas, resistência química, estabilidade dimensional, entre outros.

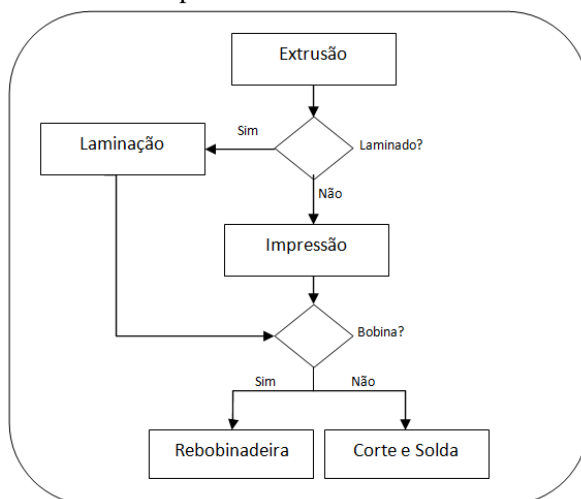
Esforços para obtenção de melhoria das propriedades dos filmes flexíveis são constantes, uma vez que se busca otimização tanto no

desenvolvimento de materiais quanto nos processos de transformação (SARANTÓPOULOS, 2002).

### 3.5. PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE EMBALAGENS PLÁSTICAS FLEXÍVEIS

O processo de fabricação de embalagens plásticas flexíveis envolve diferentes etapas. De maneira simplificada, podem-se citar os setores diretamente envolvidos na Figura 13 que segue.

Figura 13 - Fluxograma do processo de fabricação de embalagens plásticas flexíveis



Fonte: Autor (2014)

#### 3.5.1 Extrusão

O processo de conformação do filme plástico chama-se Extrusão. Uma Extrusora é constituída basicamente de um eixo com um fuso helicoidal, também chamado de rosca de extrusão, responsável pelo transporte, mistura e plastificação do material polimérico, e um cilindro metálico aquecido por resistências elétricas. A rosca é movimentada por um conjunto mecânico e elétrico, constituído por um motor de alta potência e uma caixa de redução conectado a extremidade traseira do

equipamento, e uma matriz conectada na parte dianteira do equipamento, o qual é responsável pela conformação do material.

O material polimérico é alimentado em uma das extremidades da Extrusora que aquecida, funde e transporta o material até a matriz para conformação.

Extrusão é um processo de transformação de termoplásticos. O processo utiliza um equipamento denominado Extrusora que é constituído de um cilindro aquecido dentro do qual gira uma rosca. Este conjunto plastifica a resina (ROMAN, 1997).

Segundo Manrick (2005), a Extrusora tem como principal finalidade funcionar como uma bomba já que deve ser capaz de promover uma pressão uniforme e constante do polímero até que o mesmo alcance a saída da matriz.

De maneira resumida, as Extrusoras são usadas para fundir e homogeneizar um termoplástico, transportando-o a uma taxa constante de pressão até a matriz, podendo-se obter diversos artigos plásticos como tubos, chapas finas, fibras, filmes (MANRICH, 2005).

Existem dois processos de extrusão utilizados na obtenção de filmes flexíveis para produção de embalagens, o processo de Extrusão Plano e o processo de Extrusão tubular. Considerando somente o processamento, a diferença básica entre eles é o tipo de matriz utilizado, sendo a que a Extrusão tubular utiliza uma matriz circular então a Extrusão plana utiliza uma matriz plana.

Essas duas configurações distintas de matriz produziram filmes flexíveis com propriedades mecânicas e óticas diferentes, sendo utilizados na confecção de embalagens para atendimento a necessidades específicas.

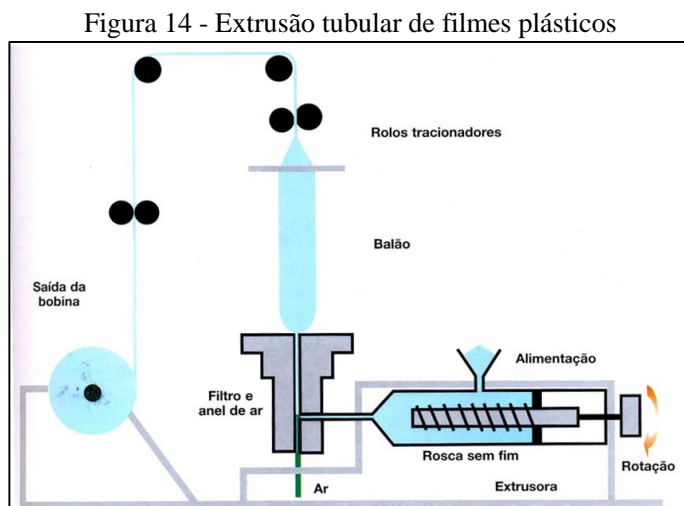
#### 3.5.1.1. Extrusão tubular de filmes

O processo de extrusão tubular, consiste basicamente na fusão do material polimérico no interior do equipamento e na obtenção de um filme plano em forma de tubo, onde o filme é pressurizado com ar injetado no seu interior, promovendo sua orientação molecular no sentido transversal.

Esse processo é amplamente empregado na obtenção de filmes destinados a produção de embalagens flexíveis onde há necessidade alta resistência mecânica e alto percentual de alongamento.

Nesse processo, o material polimérico é fundido através do aquecimento gerado por resistências elétricas. A massa fundida é forçada a passar por uma matriz de formato circular, onde ocorre a formação de um balão, havendo estiramento do filme na direção axial a medida que o material emerge da matriz, onde o material expande como se fosse um balão (CALLISTER, 2008).

A Figura 14 ilustra de maneira simplificada o processo de extrusão tubular.



Fonte: Scarpeta (2007).

Uma das principais características do processo de Extrusão Balão é a orientação molecular do filme obtido pelo processo de inflagem, proporcionando ao filme ótima condição de resistência mecânica e alto percentual de alongamento. Em muitos casos o percentual de alongamento do filme pode ultrapassar os 800%, sendo uma propriedade importante para filmes destinados a confecção de embalagens.

Algumas embalagens necessitam apresentar propriedades específicas, e para atender essas necessidades os filmes podem ser produzidos com uma mistura de materiais poliméricos e aditivos ou ser produzidos com várias camadas. Quando é necessária a utilização de filmes com várias camadas, utiliza-se o processo de conformação

conhecido como Extrusão Coex. Esse processo caracteriza-se pela utilização de mais de uma rosca no processo de extrusão convergindo para uma única matriz. Em cada rosca utiliza-se um material polimérico com uma característica específica ou uma mistura de materiais que formarão as camadas dos filmes. Dessa forma, pode obter filmes com características distintas, tais como maior barreira a gases ou maior valor COF em um determinado lado do filme.

### 3.5.1.2. Aditivos

Durante processo de fabricação de embalagens plásticas flexíveis torna-se necessário melhorar propriedades dos polímeros adicionando aditivos, sem que tal ação altere de maneira significativa sua estrutura química.

Existe uma variedade de aditivos com as mais diferentes funções, que são incorporados para modificação de características de termoplásticos, tais como:

- Corantes: substâncias orgânicas que são geralmente adquiridos pelo transformador na forma de grânulos já incorporados da cor que se pretende, chamados *masterbatch*.
- Antibloqueio: agente que causa uma rugosidade na superfície do filme reduzindo a área de contato, sendo a sílica o material mais utilizado.
- Auxiliar de fluxo: usado com objetivo de facilitar o processo de extrusão, tal aditivo promove um revestimento interno da superfície metálica do equipamento que fica em contato com o polímero fundido. Tal ação melhora as condições de fluxo do material eliminando os problemas de fratura superficial.
- Deslizantes: tem a capacidade de migrar para a superfície do filme reduzindo o atrito entre a superfície do mesmo e outra superfície com o qual esteja em contato.
- Antiestáticos: com objetivo principal de eliminar ou reduzir a carga de eletricidade estática do produto final.

A utilização dos aditivos depende essencialmente da aplicação do filme, ou seja, para que será utilizado o filme.



### 3.5.1.3. Tratamento Corona

Para que um filme possa ser utilizado na confecção de embalagens flexíveis, o mesmo deve ser capaz de receber a tinta proveniente do processo de impressão e em alguns casos o adesivo proveniente do processo de laminação. Devido a característica apolar das resinas utilizada na produção, o mesmo apresenta dificuldade para ancoragem das tintas e adesivos.

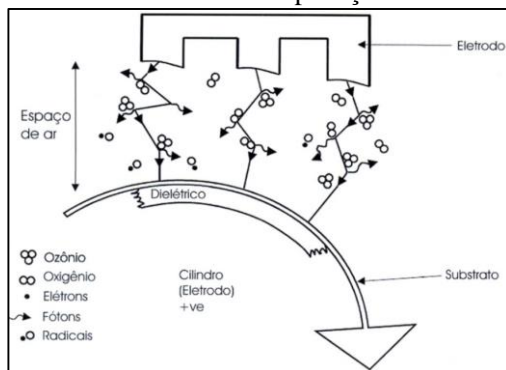
Para permitir uma boa adesão da tinta e do adesivo de laminação o filme deve passar por um processo durante sua extrusão chamado tratamento corona.

Pode-se dizer que o tratamento corona representa a modificação química e eletrônica superficial de materiais plásticos quando se fala em molhabilidade, ou seja, propriedade de espalhamento de um líquido em uma superfície (SCARPETA, 2007).

O tratamento consiste em uma descarga de alta frequência, na ordem de 3,0kW e alta voltagem sobre o filme. Tal descarga produz ozônio e óxidos de nitrogênio que são fortes oxidantes, de odor característico, que, ao entrar em contato com a superfície do filme a torna polarizada, já que existe a formação de radicais orgânicos que são compatíveis com as tintas de impressão e adesivos (ROMAN, 1997).

No tratamento, o filme passa em um rolo metálico (aterrado) e submetido a uma descarga elétrica. O rolo receptor de descarga precisa ser revestido por um material dielétrico com o objetivo de proporcionar uniformidade da descarga e do tratamento (ROMAN, 1997).

Figura 15 - Dinâmica envolvida na aplicação do tratamento Corona

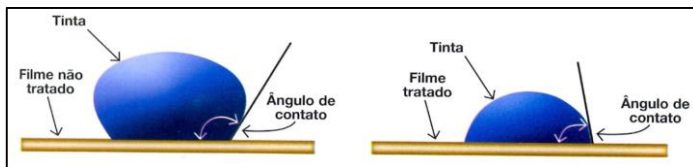


Fonte: Scarpeta (2007).

O tratamento aumenta a rugosidade do filme, o que favorece em maior energia por área macroscópica da superfície do filme para adesão da tinta. Assim, com as alterações na superfície do filme em decorrência do tratamento, haverá significativa mudança nas características superficiais que permitem então um bom nível de molhabilidade e adesão da tinta aplicada (SCARPETA, 2007).

A Figura 16 que segue, ilustra claramente o efeito do tratamento sobre uma gota de um líquido em uma superfície.

Figura 16 - Ilustração de uma gota em uma superfície não tratada e tratada



Fonte: Scarpeta (2007).

O tratamento é aplicado para facilitar a ancoragem da tinta, no entanto, prejudica a soldagem do filme. Assim, o nível de tratamento precisa ser ajustado de acordo com a finalidade, para que não se apresente nem de maneira excessiva, nem escassa.

Os fatores que influenciam no tratamento são a espessura do filme, o teor de aditivos no filme, a velocidade de arraste do filme, a temperatura do filme durante processamento e ainda, a potência do tratamento (ROMAN, 1997).

### 3.5.2. Impressão

As embalagens precisam oferecer ao produto embalado uma apresentação que seja adequada, uma vez que a embalagem serve para identificar o produto, informar especificações, código de barra, peso, composição, e ainda, decorar ou propiciar ao produto embalado uma boa aparência (ROMAN, 1997).

A embalagem é além de proteção, uma força de venda do produto e por isso tem importância e responsabilidade. Assim, a impressão torna-se um fator essencial na fabricação de embalagens plásticas e os transformadores precisam conhecer os princípios básicos deste processo (ROMAN, 1997).

Dois processos de impressão são empregados a filmes flexíveis: Flexografia e Rotogravura, sendo que a diferença entre os dois está no método de aplicação de tinta, onde a flexografia imprime em alto relevo e a Rotogravura, em baixo relevo (ROMAN, 1997).

O processo de Flexografia é o mais utilizado no mercado de impressão de filmes destinados a confecção de embalagens flexíveis. Isso se deve por suas características que propicia flexibilidade na alteração de imagens com um menor custo quando comparado aos outros processos de impressão.

#### 3.5.2.1. Flexografia

Sistema de impressão rotativo onde o sistema impressor é constituído por uma placa de fotopolímero em relevo do que vai se imprimir chamada clichê. A placa ou clichê é sobreposta em cilindro ou porta camisas, utilizando-se um para cada cor (ROMAN, 1997).

Segundo o Instituto de Embalagens (2011), as principais características da flexografia são a forma flexível de borracha com gravação em alto relevo, por usar tinta líquida a base de solventes com secagem rápida, conseguir imprimir em qualquer tipo de substrato flexível.

A flexografia possui a facilidade de imprimir sobre diversos tipos de substratos e de variar o formato. Pode-se imprimir desde etiquetas e sacolas plásticas até caixas de papelão ondulado. A otimização é maior, pois, diferentemente de outros processos, como offset, a flexografia não possui interrupção no perímetro do clichê colado. Assim, pode-se aproveitar melhor o substrato (SCARPETA, 2007).

Chapas para impressão podem variar na espessura, dureza e tipo de material utilizado, podendo ser fotopolímero, borracha natural ou

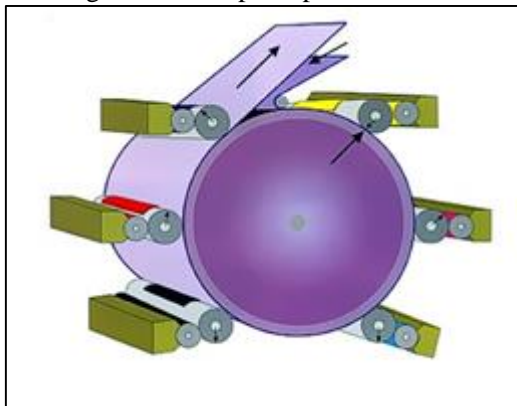
mista, onde cada uma possui uma finalidade específica. Quando se deseja maior qualidade, normalmente emprega-se o fotopolímero que agrega melhores resultados. Assim, clichês são formas ou matrizes de impressão que irão reproduzir sempre a mesma imagem (SCARPETA, 2007).

As chapas são coladas em cilindros ou camisas ditos ‘portaclichês’. Para fixação, utilizam-se métodos variados, no entanto, o mais utilizado é a colagem com fita dupla-face que se trata de uma fita espumada com adesivo em ambos os lados.

A flexografia é caracterizada pelo conceito básico de entintagem, onde os diversos grupos impressores que constituem a máquina impressora são dispostos de diversas formas, em função do material a ser impresso.

Para impressoras configuradas para trabalhos industriais, usam-se máquinas que possuem um tambor central, conforme Figura 17 que segue.

Figura 17 - Grupo impressor 6 cores



Fonte: Scarpeta (2007).

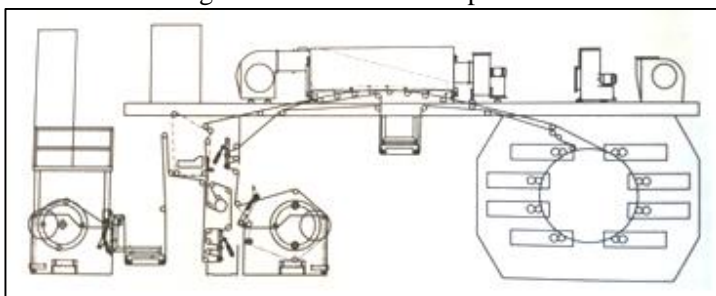
Como pode-se perceber pela Figura 19, nessa configuração tem-se a vantagem de deixar o material a ser impresso preso durante a impressão de todas as cores, sendo um processo indicado para plásticos como polietileno e polipropileno.

Para essa configuração, o sistema de entintagem é normalmente feito por doctorblade, que consiste numa câmara fechada por duas lâminas metálicas que tem por finalidade remover de maneira completa

a tinta da superfície do cilindro anilox, deixando-a no interior das células gravadas exclusivamente (SCARPETA, 2007).

Partindo-se então do conceito básico de entintagem e impressão que caracterizam a flexografia, registra-se por fim um exemplo de equipamento banda larga típico, com a passagem do filme entre o grupo impressor, como ilustra a Figura 18 que segue.

Figura 18 - Sistema de Impressão



Fonte: Scarpeta (2007).

### 3.5.2.2. Tintas

Tintas para flexografia são basicamente formadas de pigmentos, resinas e solventes. Podem-se incluir ainda aditivos que são incorporados à formulação dependendo da necessidade de cada tinta ou, quando se deseja dar alguma propriedade especial (SCARPETA, 2007).

Tintas são misturas homogêneas que contêm pigmentos, resinas, solventes e aditivos, que quando aplicada sobre o substrato adequado, obtém propriedades químicas, físicas e padrão de cor de acordo como o definido pelo cliente (INSTITUTO DE EMBALAGENS, 2011).

As resinas presentes em tintas flexográficas são polímeros de médio a alto peso molecular. Apresentam-se como sólidos ou líquidos viscosos e não voláteis, sem um ponto de fusão preciso. Na tinta, a resina tem a função de fixar os pigmentos no suporte. Isso acontece depois que existe a evaporação do solvente e a resina se solidifica (SCARPETA, 2007).

Pigmento é um sólido insolúvel, de origem natural ou sintética que é responsável pela tonalidade e intensidade da cor. A opacidade,

intensidade, resistência a intempéries ou agentes químicos variam conforme o tipo de pigmento (SCARPETA, 2007).

Em muitos impressos, há necessidade de proteção superficial, e para se obter tal proteção utiliza-se uma tinta sem cor, ou seja, sem pigmentos, composta essencialmente pela resina, solvente e seus aditivos, chamado de verniz.

### 3.5.3. Laminação

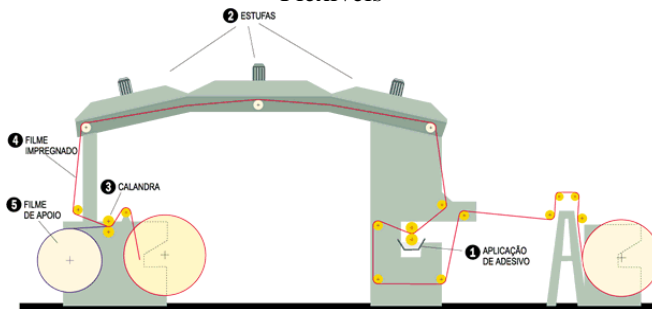
Na produção de embalagens flexíveis, é muito comum a solicitação de atendimento a propriedades específicas onde a utilização de apenas um único filme flexível não atende integralmente.

Quando isso ocorre, é necessário unir outros materiais que possam contribuir para o atendimento das propriedades solicitadas.

A laminação é um processo usado na fabricação de embalagens flexíveis quando há necessidade de somar as propriedades de mais de uma lamina de filme flexível ao produto final.

Conforme demonstrado na Figura 19, o processo é bastante simples, e consiste na aplicação do adesivo em uma das laminas e um sistema de calandra pressiona as duas laminas de filme flexível uma contra a outra, e os filmes unidos são embobinados no final da linha de laminação.

Figura 19 - Desenho simplificado da uma Laminadora de Filmes Flexíveis



Fonte: Scarpeta (2007).

Na laminação, utiliza-se adesivos para realização da união dos filmes que precisam ser unidos. Adesivos podem ser descritos como qualquer substância capaz de unir dois materiais, podendo ser papel, vidro, plástico, metal, cerâmica. Adesivos são componentes muito

importantes para muitas embalagens uma vez que é usado na laminação de filmes plásticos, por exemplo.

O adesivo deve aderir à superfície do substrato e apresentar uma força de atração interna de suas moléculas grande o suficiente para que possa atender aos requisitos de aplicação (SARANTÓPOULOS, 2002).

### 3.5.4. Corte e Solda

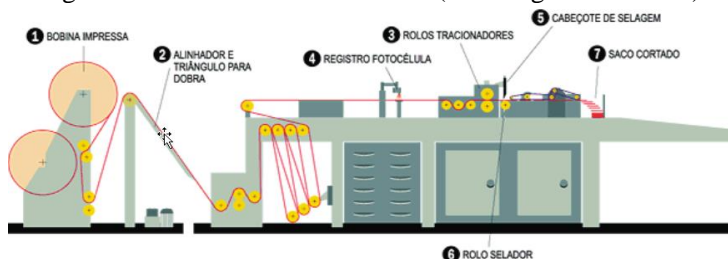
O último processo na confecção de embalagens flexíveis é o processo de conformação, que ocorre em equipamento chamado Corte e Solda. Esse é o processo responsável pela formatação final da embalagem, e pode ser realizado dentro da indústria convertidora, ou seja, na indústria responsável pela fabricação da embalagem, ou durante o processo de envase realizado pela empresa que fará a aplicação final da embalagem.

Nesse processo as embalagens são dobradas e soldadas, conforme cada tipo de embalagem, respeitando a formatação definida no início de seu desenvolvimento.

Quando se fala em soldagem para materiais plásticos, entende-se a união de duas peças, de materiais iguais ou muito parecidos estando sob a ação de calor e pressão. As superfícies de união precisam ser levadas a um estado termoplástico para que a soldagem possa ser realizada. As superfícies são unidas sob pressão, sendo que posteriormente a junta é resfriada para que atinja a estabilidade na forma novamente (MICHAELI, 1995).

Os equipamentos de Corte e Solda apresentam dispositivos específicos para realização da selagem do filme, garantindo o fechamento de forma adequada e por consequência a proteção do produto a ser acondicionado. A Figura 20 apresenta um desenho simplificado de uma linha de Corte e Solda.

Figura 20 - Linha de Corte e Solda (Embalagens Flexíveis)



Fonte: Scarpeta (2007).

### 3.6. EMBALAGENS FLEXÍVEIS E AGENTES DESLIZANTES

Atualmente as embalagens utilizadas no mercado vão além do mero acondicionamento do produto. As embalagens devem atender alguns requisitos preestabelecidos para sua utilização, tais como resistência ao manuseio, deve conter informações do produto de acordo com as exigências legais estabelecidas pelos órgãos competentes e deve proteger o produto que será acondicionado. Podemos dizer que esses são requisitos intrínsecos da embalagem, uma vez que é o mínimo esperado desses materiais.

Quando se trata de embalagens plásticas flexíveis para acondicionamento de alimentos, diversas estruturas podem ser utilizadas,

Segundo SARANTOPOULOS (2002), algumas embalagens são produzidas com dois ou três filmes plásticos diferentes, como por exemplo as embalagens utilizadas no acondicionamento de ração animal. Esse tipo de embalagem comumente é confeccionado com um filme de polietileno coex de 3, 5 ou 7 camadas, produzidos em Extrusora balão ou plana, e posteriormente é laminado com mais um ou dois outros filmes que pode ser Poliester, Propilpropileno.

As embalagens são confeccionadas dessa forma para atender algumas especificações que com um único filme não seria possível.

Uns dos requisitos para utilização de embalagens em linhas de envase de alta produtividade é o coeficiente de fricção, também conhecido pela sua forma abreviada de COF, o qual indica se o filme utilizado na embalagem apresenta facilidade de deslizamento. Esses valores são obtidos através de ensaio laboratorial em um equipamento chamado medidor de COF conforme demonstrado na Figura 21, e os ensaios são executados conforme norma ASTM D1894.

Figura 21 - Medidor de Coeficiente de Fricção (COF).



Fonte: Autor (2014)



A embalagem necessita ter um bom deslizamento nas partes metálicas do equipamento de envase, sendo que geralmente a face interna da embalagem é a que apresenta maior área de contato, e COF entre 0,10 e 0,25 são valores desejáveis para sua aplicação.

Ao contrário da face interna, a face externa requer COF um pouco mais elevado, entre 0,30 e 0,50. Esses valores são necessários para evitar escorregamento das pilhas durante seu armazenamento e transporte.

Para que seja possível atingir esses valores de COF nas embalagens é necessária a utilização de agentes deslizantes durante o processamento do filme

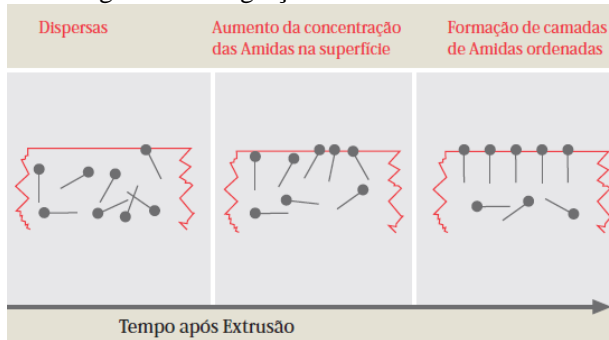
Os dois tipos de agentes deslizantes mais utilizados no mercado são as Oleoamidas e Eurocamidas.

Segundo Sarantópoulos (2002), os aditivos deslizantes são substâncias químicas, geralmente provenientes de ácidos graxos, que são misturados aos polímeros para formar uma camada superficial fina e diminuir o coeficiente de fricção dos filmes, facilitando seu deslizamento.

Durante o processo de extrusão esses aditivos são incorporados ao filme através da utilização de concentrado sólido do aditivo chamado masterbatch.

Segundo Brydson (1999), logo após a extrusão, os aditivos encontram-se dispersos no volume do filme. Como esses aditivos apresentam uma extremidade polar e outra apolar, depois de um determinado tempo, o aditivo migra para a superfície do filme. Sobre a superfície do filme, forma-se camadas de aditivos ordenadas, fazendo com que o coeficiente de fricção do mesmo diminua. Este fenômeno de migração está ilustrado na Figura 22:

Figura 22 - Migração das amidas no filme



Fonte: Dow Chemical

Segundo Canevarolo (2006), os polímeros se apresentam com fases cristalinas e amorfas, os aditivos deslizantes incorporados no filme migram por entre as cadeias poliméricas para a superfície.

Essa migração ocorre geralmente em um período de 24 horas onde se pode observar redução nos valores de COF.

Outros fatores também podem interferir nos valores de COF, tais como:

- Tensionamento excessivo da bobina;
- Migração de aditivo da face interna (com maior concentração de aditivo) para a face externa (com menor concentração de aditivo), por contato direto no embobinamento;
- Perda de aditivo para o adesivo de laminação;
- Temperatura ambiente elevada, acelerando a perda do aditivo por contato e/ou evaporação;

Embalagens confeccionadas utilizando processo de laminação com diferentes filmes, e principalmente que necessitam de valores de COF muito diferentes entre o lado interno e externo tendem a apresentar maior variação no COF do produto, tornando-se uma das grandes causas de redução na performance de aplicação e muitas vezes até rejeição da embalagem inviabilizando seu uso.

Segundo GARRIDO (2000), filmes de polietileno contendo aditivos deslizantes a base de erucamida podem perder o aditivo deslizante nos rolos de passagens das linhas de processos, como o contato, ficando aderida a superfície dos rolos alterando os valores de COF.

Segundo Markarian (2007), Amidas primárias insaturadas e oleoamidas migram rapidamente para a superfície dos filmes e são eficientes agentes de controle de parâmetros físicos como o COF, que neste caso, pode ser estabilizado em até valores de 0,20 ou menos. Entretanto, a migração de aditivos pode ter consequências muito além de controle de parâmetros físicos. A migração de aditivos pode levar a contaminação do produto acondicionado. Nogueiro (2010) estudou por método de cromatografia líquida, a migração de aditivos em poliolefinas. O mesmo foco de estudo também foi avaliado pelo mesmo autor (2011) no estudo de diversos variáveis sobre a migração de aditivos em brinquedos de polímeros para a saliva humana.

Entretanto, no Brasil, o controle de qualidade de fornecedores de matéria prima, não permite que os aditivos utilizados nas formulações sejam divulgados. Esta prática frequente é resultado da constante substituição de aditivos por similares sem o conhecimento do transformador que, ao receber a matéria prima, se vê obrigado a realizar constantes ajustes de processo para garantir a qualidade exigida pelo comprador. Neste trabalho, propomos a avaliação da presença de aditivos deslizantes na superfície de filmes em função do tempo após o processamento. Este estudo foi realizado com e sem a presença de agente inter cruzante.

## 4. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1. LISTA DE MATERIAIS

Para o desenvolvimento desse trabalho foi utilizado o solvente Clorofórmio para as caracterizações químicas e os materiais listados tabela 2 para o processamento dos filmes industriais e laboratoriais.

Tabela 2 - Lista de materiais para produção dos filmes industriais e laboratoriais

Código	Tipo	Fabricante
PEBDL	Polietileno Linear sem aditivos	BRASKEM
DS	Masterbatch Deslizante com 3% de Erucamida Ativa	AMPACET
AR	Agente de Reticulação com ativação a 180°C	Retilox
ERUCAMIDA99%	Erucamida industrial com 99% de pureza.	Croda

Fonte: Autor (2014)

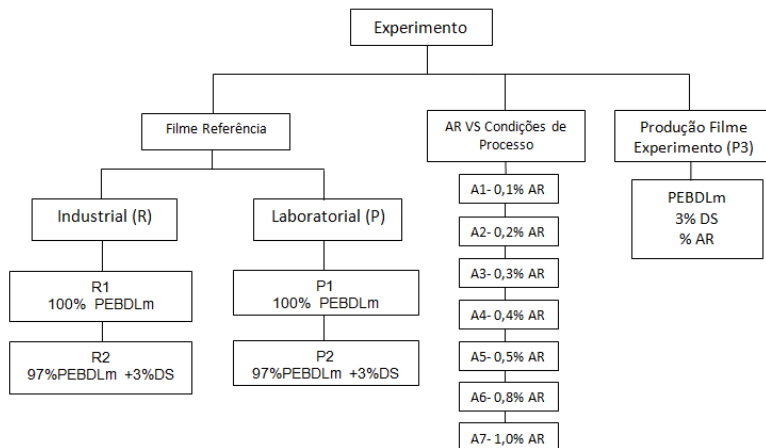
### 4.2. PROCESSO DE OBTENÇÃO DOS FILMES

O trabalho experimental foi dividido em três etapas:

1. Obtenção dos filmes de referência industriais e laboratoriais;
2. Determinação da máxima concentração de agente reticulante suportado pelo processo de extrusão;
3. Obtenção do filme experimental dopado com agente reticulante e masterbatch com agente deslizante.

As três etapas estão detalhadas na Figura 23:

Figura 23 - Etapas de obtenção dos filmes



Fonte: Autor (2014)

#### 4.2.1. Processo de obtenção dos filmes de referência industriais (R1 e R2)

Os filmes de referências industriais foram produzidos em uma extrusora balão industrial monorosca, modelo N-1.243.0.01.94 do fabricante Reifenhauer, com capacidade de produção de 200 kg/h, L/D 2500/120 foram processados filmes de material referência R1 e R2, conforme estabelecido na Figura 23.

Os filmes foram processados com relação de sopro 2,5 a 3,0, e a curva de temperatura descrito na tabela 3:

Tabela 3 - Curva de Temperatura Extrusão Balão Industrial

Zona de Temp.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Temp. (°C)	170	175	178	185	185	190	195	205	210	220	220	220

Fonte: Autor (2014)

Pode-se observar na Figura 24 o processo de extrusão para obtenção dos filmes de referências industriais R1 e R2.

Figura 24 - Extrusão dos Filmes de Referências Industriais R1 e R2



Fonte: Autor (2014)

Após o processamento, os filmes foram acondicionados em local climatizado a 25°C, sem tensionamento e, encaminhados para análises químicas, físicas e micrográficas.

#### 4.2.2. Processo de obtenção dos filmes de referência laboratoriais (P1 e P2)

Os filmes de referências laboratoriais foram produzidos em uma Extrusora balão monorosca de laboratório, desenvolvida e construída pelo Departamento de Engenharia de Materiais da UNESC, com capacidade de produção de 0,50 kg/h, L/D 500/25 foram processados filmes de material referência P1 e P2, conforme estabelecido na Figura 23.

Os filmes foram processados com relação de sopro 2,5 a 3,0, e a curva de temperatura descrito na tabela 4:

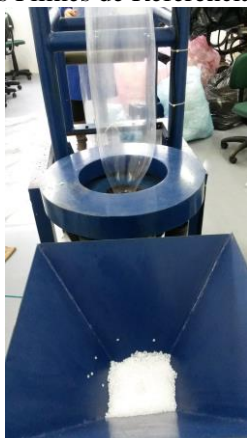
Tabela 4- Curva de Temperatura Extrusão Balão Laboratorial

Zona de Temp.	1	2	3	4	5
Temp. (°C)	160	180	200	220	220

Fonte: Autor (2014)

Pode-se observar na Figura 25 o processo de extrusão para obtenção dos filmes de referências laboratoriais P1 e P2.

Figura 25- Extrusão dos Filmes de Referências Laboratoriais P1 e P2



Fonte: Autor (2014)

Após o processamento, os filmes foram acondicionados em local climatizado a 25°C, sem tensionamento e, encaminhados para análises químicas, físicas e micrográficas.

#### **4.2.3. Determinação da máxima concentração de agente reticulante suportado pelo processo de extrusão**

Para o estudo da concentração máxima de agente de reticulação (AR) suportado pelo processo de extrusão foi utilizada uma Extrusora balão monorosca de laboratório, desenvolvida e construída pelo Departamento de Engenharia de Materiais da UNESC, com capacidade de produção de 0,50 kg/h, L/D 500/25 foram processados filmes conforme tabela 5:

Tabela 5 - Percentual de Agente Reticulante

Amostras	PEBDLm		% AR	
	%	g	%	G
A1	99,9	299,7	0,1	0,30
A2	99,8	299,4	0,2	0,6
A3	99,7	299,1	0,3	0,9
A4	99,6	298,8	0,4	1,2
A5	99,5	298,5	0,5	1,5
A6	99,2	297,6	0,8	2,4
A7	99	297	1,0	3,0

Fonte: Autor (2014)

Os filmes foram processados com relação de sopro 2,5 a 3,0, e a curva de temperatura descrito na tabela 6:

Tabela 6 - Curva de Temperatura Extrusão Balão Laboratorial.

Zona de Temp.	1	2	3	4	5
Temp. (°C)	160	180	200	220	220

Fonte: Autor (2014)

Para a formação de ligações cruzadas no filme, optou-se pela utilização do agente reticulante com temperatura de atuação acima de 185°C, fornecido pela empresa Retilox. Dessa forma é possível promover as ligações entre as cadeias poliméricas durante o processo de extrusão. Esse processo é chamado de extrusão reativa.

Após o processamento, os filmes foram acondicionados em local climatizado a 25°C, sem tensionamento e, encaminhados para análises químicas, físicas e micrográficas.

#### 4.2.4. Processo de obtenção do filme dopado com agente de reticulação e agente deslizante (P3)

Para a preparação do filme dopado com Agente de Reticulação (AR) e Agente Deslizante (DS), foi utilizada uma extrusora balão monorotativa de laboratório, desenvolvida e construída pelo Departamento



de Engenharia de Materiais da UNESC, com capacidade de produção de 0,50 kg/h, L/D 500/25.

O filme foi processado com relação de sopro 2,5 a 3,0, e a curva de temperatura descrito na tabela 7:

Tabela 7 - Curva de Temperatura Extrusão Balão Laboratorial (Obtenção Filme P3).

Zona de Temp.	1	2	3	4	5
Temp. (°C)	160	180	200	220	220

Fonte: Autor (2014)

Após o processamento, os filmes foram acondicionados em local climatizado a 25°C, sem tensionamento e, encaminhados para análises químicas, físicas e micrográficas.

#### 4.3. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

Os filmes obtidos no processo de extrusão industrial e laboratorial foram caracterizados por análises físicas.

##### 4.3.1. Caracterização física dos filmes

As análises das propriedades mecânicas dos filmes (percentual de alongamento, resistência a tração e módulo de elasticidade) foram determinadas por ensaios de deformação mecânica em dinamômetro modelo DL500 do fabricante Emic, e foram realizadas conforme norma ASTM D882.

Os Coeficientes de Fricção (COF) dos filmes foram determinados conforme ASTM D1894. Para essa análise utilizou-se o medidor de COF de bancada, modelo COF03 do fabricante DSM. As análises de COF foram realizadas em intervalos de uma hora por um período de 24 horas, para todas as amostras, incluindo os filmes de referência.

Para análise do Índice de Fluidez (IF) foi utilizado um plastômero de bancada, modelo DSM13A do fabricante DSM. Os ensaios de Índice de Fluidez foram realizados utilizando um peso de 2,16kg em um intervalo de 10min, conforme norma ASTM D1238.

### 4.3.2. Caracterização química dos extraíveis

Os filmes foram submetidos a processo de extração para obtenção do agente deslizante e os extraíveis foram submetidos à caracterização química.

- *Extração do aditivo presente na superfície dos filmes:* 24 horas após o processamento, os filmes foram submetidos ao processo de extração em soxhlet utilizando clorofórmio (Synth, 99,80%) como solvente extrator por duas horas. Uma amostra de 150 mL de clorofórmio foi adicionada em um balão de fundo redondo sobre uma manta de aquecimento. Foi colocada no sistema extrator uma amostra de 2,5 g de filme. As amostras do filme foram cortadas em retângulos de tamanhos aproximados de 2 cm por 5 cm. O sistema foi aquecido a 65 °C e permaneceu em operação por 2 horas e 15 ciclos. Após, a solução foi resfriada e concentrada em um evaporador rotativo modelo RV10 Digital, do fabricante IKA, a 130 rpm e 40°C em um tempo médio de 20 minutos. Obtêm-se uma pasta incolor.

A Figura 26 apresenta a montagem do sistema de extração por soxhlet.

Figura 26 -Extração de Agente Deslizante por Clorofórmio -



Fonte: Autor (2014)

Após o processo de extração o material concentrado foi submetido à análise de FTIR e GPC.

- *Análise de FTIR dos Extraíveis:* Os espectros de FTIR foram obtidos em um espectrômetro de infravermelho com transformada de fourier (FTIR), modelo IR PRESTIGE-21, marca SHIMADZU, e foram realizadas pelo método de absorvância entre  $800\text{ cm}^{-1}$  e  $4000\text{ cm}^{-1}$ , disponibilizado pelo Laboratório de pesquisa em materiais – LAPEM da UNESC. Para determinação do espectro padrão de FTIR foi utilizado Erucamida industrial com 99% de pureza dissolvida em solvente Clorofórmio. As amostras obtidas no processo de extração descrito no item 4.2.2.1, foram solubilizadas em solvente Clorofórmio e submetidas a análise de FTIR realizadas pelo método de absorvância entre  $800\text{ cm}^{-1}$  e  $4000\text{ cm}^{-1}$ .
- *Análise de GPC dos extraíveis:* Os extraíveis foram submetidos à análise de Cromatografia de Permeação em Gel- GPC V-2000, com detector de índice de refração para determinação da massa molar. As amostras foram dissolvidas em solvente THF e injetadas no cromatógrafo a uma taxa de fluxo de 4 ml/min e as análises foram realizadas a  $30^{\circ}\text{C}$ . A massa molar numérica média ( $M_n$ ), massa molar ponderal média ( $M_w$ ) e o índice de polidispersão (PDI) foram obtidos em um cromatógrafo de permeação em gel. Foram utilizados padrões de poliestireno para a calibração e tetraidrofurano (THF) como fase móvel.
- *Análise MFA dos filmes:* Os filmes foram submetidos à análise de Microscopia de Força Atômica (MFA) para verificação de alteração morfológica superficial promovida pela migração do agente deslizante para a superfície ao longo do tempo. Os filmes foram analisados nos tempos, 0 hora, 6 horas, 12 horas e 24 horas após seu processamento. As análises foram realizadas em MFA (Microscopia de Força Atômica), modelo SPM-9700, marca SHIMADZU, disponibilizado pelo Laboratório de Pesquisa em Materiais – LAPEM da UNESC.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Considerando que a escala industrial é inviável para estudos de composição e condições de processamento, na primeira etapa do trabalho determinamos a relação de compatibilidade entre o processo de extrusão Industrial o processo de extrusão utilizando o equipamento disponível em laboratório. Este estudo foi necessário para avaliar possíveis extrapolações de processos com base nos resultados de bancada.

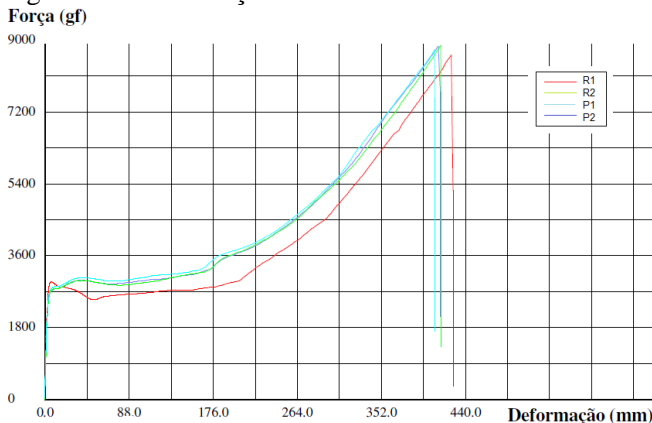
Para este estudo, foram produzidos filmes de referência Industrial identificados como R1 e R2 e filmes de referência laboratorial identificados como P1 e P2. Os filmes R1 e P1 foram produzidos com a mesma resina, um polietileno comercial puro de baixa densidade linear.

Os filmes R2 e P2 foram produzidos com a mesma resina, um polietileno comercial aditivado com 3% de Masterbatch contendo agente deslizante (Erucamida) de baixa densidade linear.

Para avaliar a equivalência dos processos, 5 horas após o processamento, amostras dos filmes foram coletadas e os ensaios de deformação foram conduzidos. A Figura 27 apresenta os resultados do ensaio de Deformação Mecânica para os filmes R1, R2, P1 e P2.

Observa-se o mesmo comportamento para todos os filmes o que sugere equivalência de processos de extrusão Industrial com Laboratorial. Todos os filmes apresentaram ruptura em aproximadamente 800% de deformação, com resistência máxima de 9 kgf.

Figura 27 - Deformação Mecânica – Filmes de Referência



Fonte: Autor (2014)

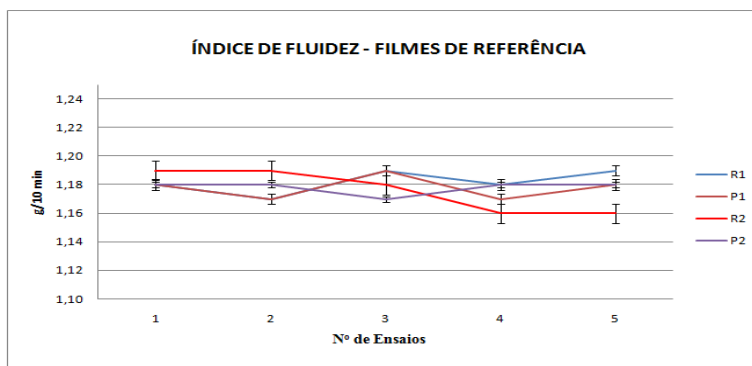
Estes resultados permitem conduzir todas as avaliações em escala de laboratório com os resultados refletindo também o comportamento em escala industrial.

### 5.1.1. Análises de Fluidez dos Filmes de Referências (R1, R2, P1, P2)

Para definir a eficiência de plastificação do processo, amostras dos filmes processados em laboratório e na indústria foram avaliadas quanto ao índice de fluidez. Considerando que a resina pura possui índice de fluidez de 1,2 g/10min, é possível avaliar se ocorre degradação ou não na condição de processamento utilizada. Os filmes de referência foram submetidos a análise de fluidez conforme norma ASTM D1238.

Os resultados da análise de fluidez são apresentados na Figura 28.

Figura 28 -Índice de Fluidez - Filmes de Referências



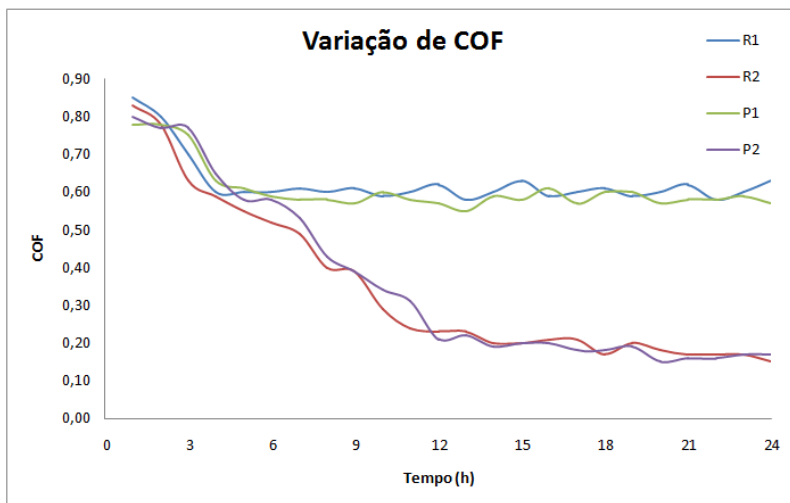
Fonte: Autor (2014).

Considerando que a resina disponível comercialmente apresenta desvio médio no índice de fluidez de  $\pm 0,2$ , pode-se verificar na Figura 28 que os filmes de referência apresentam pouca variação no índice de Fluidez, demonstrando que as condições de processo de Extrusão industrial e as condições de processo laboratorial não promoveram alterações estruturais no polímero. O valor obtido para este ensaio também condiz com o valor nominal da variação do Índice de Fluidez do polímero utilizado, que é de 1,20 g/10min.

### 5.1.2. Análises de COF dos Filmes de Referências (R1, R2, P1, P2)

A resina utilizada neste trabalho, um polietileno comercial puro de baixa densidade linear é amplamente utilizado na produção de embalagens. Para o caso específico da indústria parceira deste projeto, esta resina corresponde a aproximadamente 60% de todas as resinas processadas. Face a isso, é de grande importância conhecer as propriedades dos filmes que são produzidos com este material. Para tanto, os filmes de referências R1, R2, P1, P2 foram submetidos à análise de Coeficiente de Fricção (COF). Os ensaios foram conduzidos em intervalos de uma hora por um período 24 horas. Os resultados obtidos para o COF estão apresentados na Figura 29.

Figura 29- Variação de COF em 24 Horas- Filmes de Referência



Fonte: Autor (2014)

Observa-se na Figura 29 que todos os filmes referência apresentaram um COF inicial (tempo zero) bastante elevado, da ordem de 0,80. Esta medida sobre redução em função do tempo. O comportamento é distinto para as resinas puras (R1 e P1) e aditivadas (R2 e P2). Para os filmes referência R1 e P1, o tempo de estabilização do COF foi de 4h enquanto que para a resina aditivada (R2 e P2) o valor de COF se estabiliza após 12 horas do processamento. Por outro lado, a

resina pura estabiliza o COF em torno de 0,6 enquanto que a resina aditivada estabiliza o COF em torno de 0,20.

O COF inicial elevado deve-se ao estiramento máximo das cadeias poliméricas ocasionado pela forte orientação molecular no processo de extrusão onde ocorre o aumento da área de contato conseqüentemente, aderindo mais e causando maior atrito. Com o passar do tempo, ocorre a acomodação das cadeias poliméricas o que diminui naturalmente a área de contato e diminui o valor de COF. Para as resinas aditivadas, a maior redução do valor do COF é atribuída a mais eficiente redução da área de contato. Muitos autores atribuem esta redução à presença de aditivos utilizados no processamento, mais especificamente, o aditivo de efeito deslizante Erucamida.

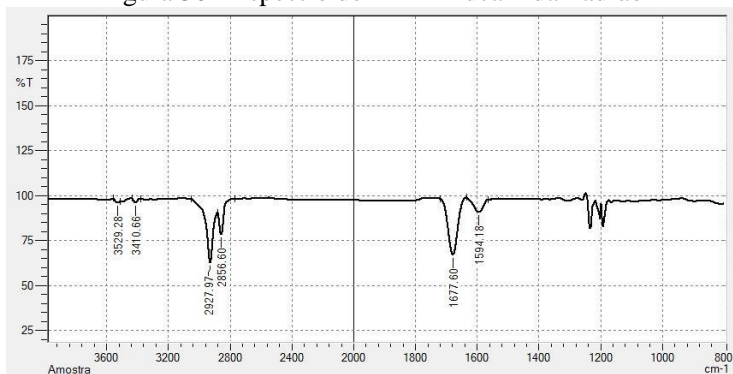
Para a produção de embalagens flexíveis é importante que os filmes apresentem valores de COF entre 0,10 e 0,25, o que acarretará em um bom desempenho durante o seu processamento e durante sua utilização. Entretanto, a rápida migração dos aditivos para a superfície pode vir a contaminar o produto embalado ou, ainda na etapa de processamento, causar a perda dos mesmos por atrito, impactando na estabilização COF e conseqüentemente na reprovação do filme.

### **5.1.3. Análises de FTIR dos Extraíveis dos Filmes de Referências (R2, P2)**

Para conhecer a composição das espécies migrantes em filmes de polietileno de baixa densidade linear, amostras dos respectivos filmes foram submetidas a processo de extração contínua utilizando solvente clorofórmio. Todas as amostras foram extraídas na mesma condição e os extratos obtidos foram analisados por espectroscopia de FTIR. As Figuras 30 a 32 apresentam os espectros obtidos para a Eucamida pura, filme R2 e filme P2, respectivamente.

O Espectro da Erucamida (Figura 30) apresenta os sinais característicos, entre  $3529\text{cm}^{-1}$  e  $3410\text{cm}^{-1}$  proveniente da deformação axial da ligação N-H da amida, e em  $1677\text{cm}^{-1}$  proveniente da deformação axial das ligações C=O. Entre  $2927\text{cm}^{-1}$  e  $2856\text{cm}^{-1}$  observa-se os sinais provenientes da deformação axial das ligações de C-H Alifático.

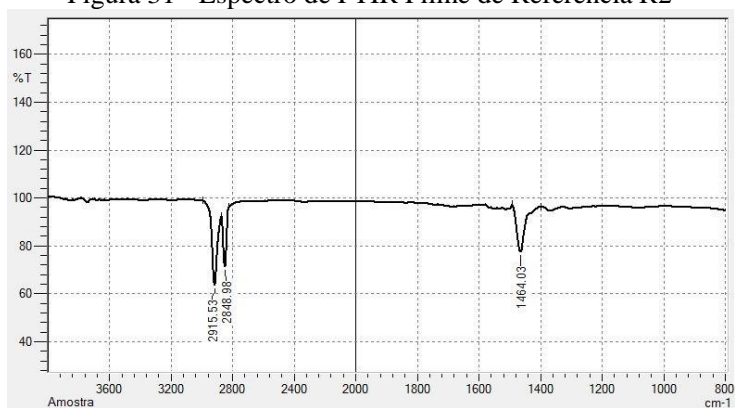
Figura 30 - Espectro de FTIR Erucamida Padrão



Fonte: Autor (2014)

O espectro de FTIR do filme de referência R2 (Figura 31) apresenta os sinais entre  $2848\text{cm}^{-1}$  a  $2915\text{cm}^{-1}$  referentes a deformação axial da ligação C-H alifático. Não observamos os sinais característicos do agente deslizante Erucamida.

Figura 31 - Espectro de FTIR Filme de Referência R2



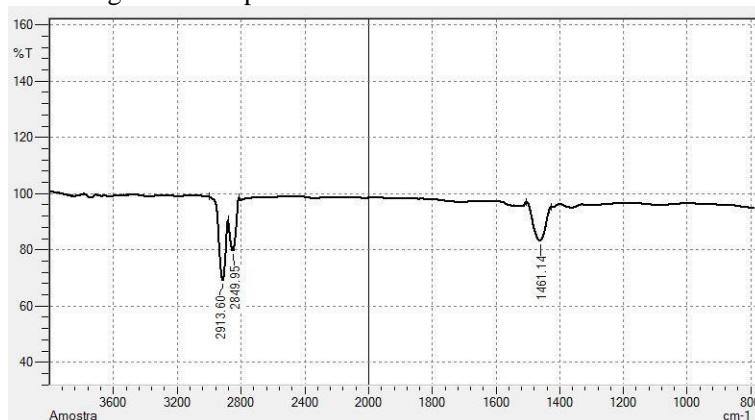
Fonte: Autor (2014)

A Figura 32 apresenta o espectro de FTIR do filme de referência P2. Observa-se nesse espectro somente os sinais entre  $2849\text{cm}^{-1}$  a  $2913\text{cm}^{-1}$  referentes à deformação axial da ligação C-H alifático. Observa-se que espectro obtido para a amostra extraída do filme de referência P2 apresenta similaridade com o espectro obtido do extrato do filme de referência R2. Ambos não apresentam os sinais



característicos do agente deslizando Erucamida. Este resultado indica que não foi possível identificar a presença do agente deslizando na superfície dos filmes.

Figura 32 - Espectro de FTIR Filme de Referência P2



Fonte: Autor (2014)

Os mesmos extratos analisados por espectroscopia de FTIR também foram analisados por cromatografia de permeação em gel. Neste estudo avaliou-se a massa molar e polidispersividade do material extraído dos filmes processados. A tabela 8 apresenta os valores de massa molar ( $M_n$  e  $M_w$ ) e polidispersividade dos compostos extraídos dos filmes R2 e P2:

Tabela 8 – Massa molar dos extraíveis

Amostra	$M_n$	$M_w$	Polidisp.
R1	660	713	1,08
P1	633	672	1,06
R2	690	764	1,11
P2	648	724	1,12

Fonte: Autor (2014)

Observamos que tanto para o filme R2 quanto para o filme P2, as massas molares obtidas são próximas. Considerando que, caso o agente deslizando Erucamida fosse o responsável pela migração para a

superfície do filme, a identificação desse por massa molar também poderia ser realizada (Erucamida possui massa molar de 338 g/mol).

Entretanto, os compostos extraídos da superfície dos filmes apresentam massa molar ponderal entre 672 g/mol e 764 g/mol, valor muito superior aquele do agente deslizante Erucamida utilizado nesse trabalho.

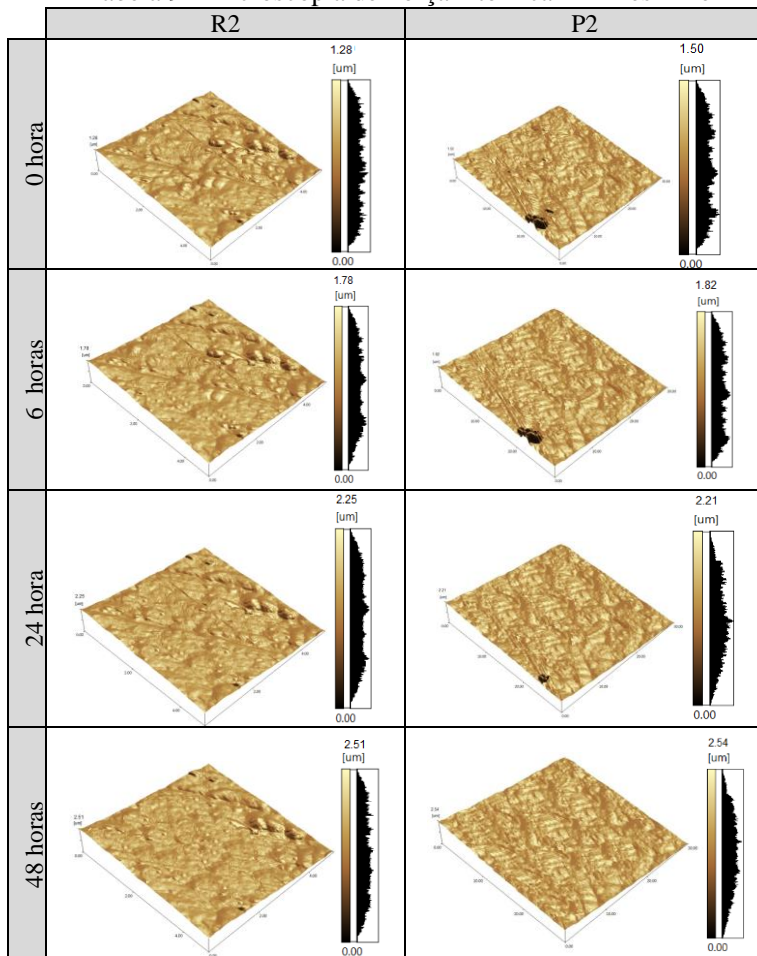
Com base nos resultados de GPC, podemos afirmar que os compostos que migraram para a superfície dos filmes podem ser ceras de polietileno, material amplamente utilizada como lubrificantes em sistemas poliméricos, por apresentar custo inferior a Erucamida.

#### **5.1.4. Análise de Microscopia de Força Atômica dos Filmes de Referência R2 e P2**

Considerando que a variação do COF se dá em função da diminuição do atrito, em função migração de aditivos do interior do filme para a superfície, é possível que esta migração cause alteração na superfície do filme o que justifica a mudança do valor do COF. Para tanto, os filmes processados foram analisados por Microscopia de Força Atômica. Esta técnica permite determinar mudanças na morfologia dos filmes através da comparação entre imagens que podem chegar a escala nano.

Os filmes de referências R2 e P2, foram submetidos a análise morfológica superficial em função do tempo após o processamento e as imagens obtidas estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Microscopia de Força Atômica - Filmes R2 e P2



Fonte: Autor (2014)

Para garantir que a análise fosse realizada na mesma posição da mostra e refletisse mudanças morfológicas, as amostras foram posicionadas no AFM e as análises realizadas sem a retirada da amostra do compartimento. Observamos que para todas as imagens obtidas, uma grande semelhança morfológica, mas um aumento gradual na rugosidade, o que reflete a migração dos aditivos.

## 5.2. UTILIZAÇÃO DE PROCESSAMENTO REATIVO PARA CONTROLE DE COF

Os resultados obtidos até este ponto indicam que a alteração de COF se deve em função da migração de aditivos, muito provavelmente, dos aditivos lubrificantes. Entretanto, este aditivo pode vir a contaminar tanto o processo quanto o material embalado. Considerando que não é utilizado industrialmente na região o processamento reativo, resolvemos estudar esta técnica para avaliar sua eficiência no controle de migração de aditivos. O processamento reativo consiste em utilizar um aditivo chamado agente intercruzante no processamento. Esta espécie irá promover ligações cruzadas no interior do filme, e espera-se que dificulte a migração de aditivos. Entretanto, a formação de ligações cruzadas durante o processo de extrusão pode influenciar significativamente na eficiência do processamento, podendo até interromper o processo quando o nível de reticulação for excessivo, causando diminuição do índice de fluidez.


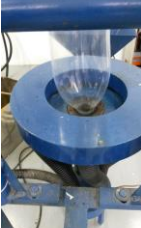


O percentual máximo de Agente Reticulante (AR) suportado pelo de processo de extrusão foi identificado pela técnica de índice de fluidez. As condições e concentrações avaliadas estão apresentadas na Tabela 5.

A análise de desempenho foi realizada através da observação do comportamento do filme durante o processamento. Observamos que até o percentual de 0,2% de Agente de Reticulação (AR), não foi necessário alterar as condições de processo. Também não foi observado alteração na conformação do filme obtido. Para os Percentuais entre 0,3 e 0,5% observou-se uma alteração na fluidez da massa polimérica, proporcionando maior estabilidade a conformação do filme. O aumento na viscoelasticidade foi mais significativo com a concentração de 0,5% de Agente de Reticulação (AR) indicando o limite máximo para o processo de extrusão.

Com 0,8% de Agente de Reticulação, foi necessário aumento de 10°C a temperatura de processamento e a conformação do balão foi prejudicada, resultado do aumento na viscosidade da massa fundida. Com concentração acima de 0,8% de Agente de Reticulação (AR), não foi possível processar a massa fundida. Este comportamento dever ser resultado do aumento da viscosidade, o que impede a formação do balão interrompendo o processo de extrusão.

Na tabela 10 pode-se observar o efeito na conformação balão com o aumento na concentração do Agente de Reticulação:

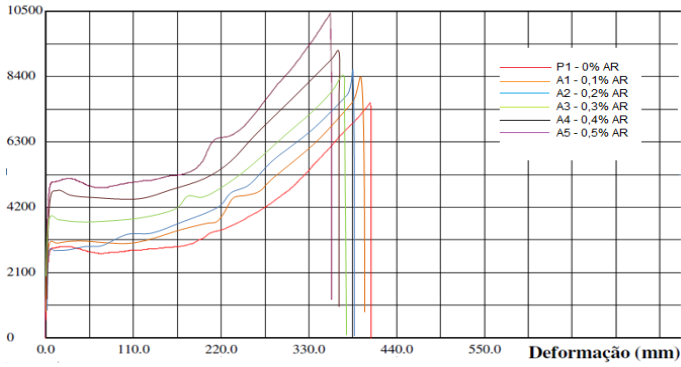
Tabela 10 - Efeito do agente de reticulação na conformação do balão.

Amostra	Imagem	Descrição
A1 A2	 A photograph showing a blue extrusion die with a clear, conical balloon being formed and extruded from the nozzle.	Parâmetros de processo estáveis; Conformação de Balão normal; Sem alterações na massa fundida
A3 A4 A5	 A photograph showing a blue extrusion die with a clear, conical balloon being formed and extruded from the nozzle, appearing slightly more stable than A1/A2.	Parâmetros de processo estáveis; Conformação de Balão Apresentou maior estabilidade; Observou-se aumento viscoelasticidade da massa fundida.
A6	 A photograph showing a blue extrusion die with a clear, conical balloon being formed and extruded from the nozzle, appearing slightly more unstable than A1/A2.	Necessário aumentar a temperatura em 10 <sup>0</sup> C.;; Observou-se aumento excessivo da viscoelasticidade da massa fundida. O Balão Apresentou instabilidade dificultando a obtenção do filme.
A7	 A photograph showing a blue extrusion die with a small, white, irregular mass of material inside the nozzle, indicating a complete failure of the extrusion process.	Aumento excessivo da viscoelasticidade, impedindo a conformação do balão e conseqüente interrupção do processo de extrusão.

Fonte: Autor. (2014)

A formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas pode ser observada pelo aumento da rigidez do filme, indicado através do aumento na força de ruptura e da redução no alongamento conforme demonstrado na Figura 33:

Figura 33 - Resistência Mecânica - Filme Dopado com AR

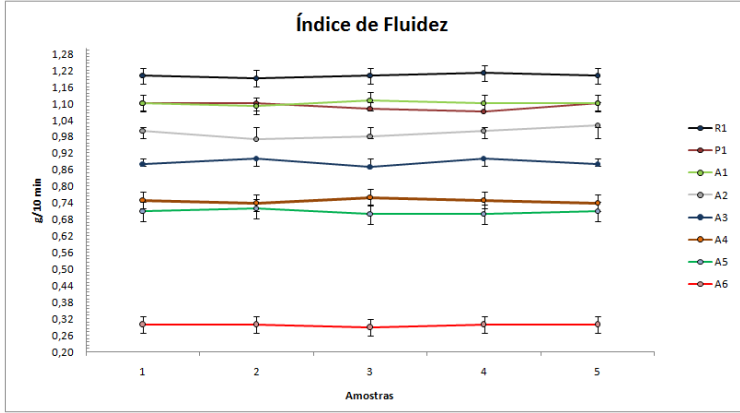


Fonte: Autor (2014)

Conforme demonstrado na Figura 33 o aumento na concentração de Agente de Reticulação claramente promove o aumento na força de ruptura e diminuição na deformação do filme, indicando aumento na rigidez do filme provocado pelas ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas.

O índice de fluidez também é afetado pela formação das ligações cruzadas, diminuindo a mobilidade das cadeias poliméricas. A Figura 34 demonstra esse efeito onde o IF (Índice de Fluidez) se reduz com o aumento da concentração de AR(Agente de Reticulação).

Figura 34 - Índice De Fluidez –Filme Dopado com AR



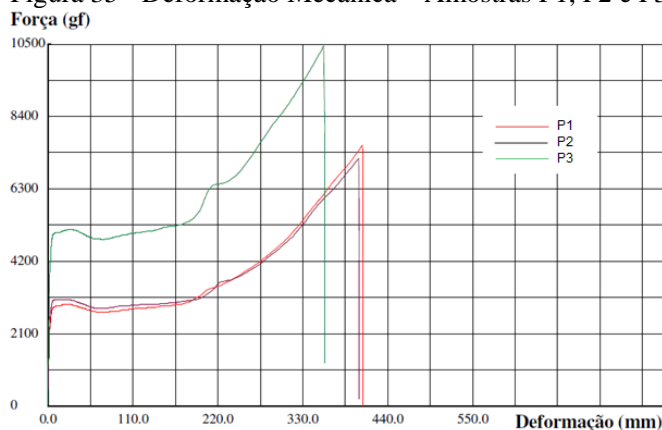
Fonte: Autor (2014)

Com base nos resultados das análises de deformação mecânica e na observação do processamento dos filmes com o Agente de Reticulação (AR) descrito no item 5.2, optou-se pela produção de um filme dopado com 0,5% de Agente de Reticulação (AR).

Para análise do efeito da migração dos compostos para a superfície do filme, foi adicionado à mistura 3% de masterbatch industrial com agente deslizante Erucamida conforme descrito no item 4.1. Esse percentual foi escolhido por ser a mesma concentração utilizada em processo industrial de extrusão de filme flexíveis.

A Figura 35 apresenta aumento na rigidez do filme experimental (P3) promovido pela formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, diminuindo a mobilidade das cadeias do polímero.

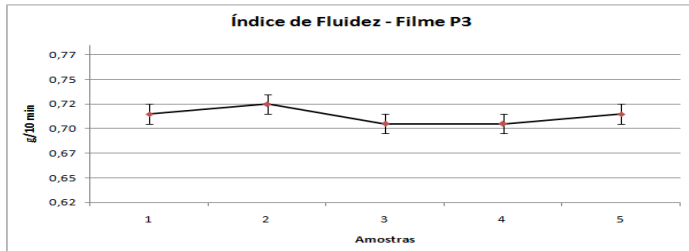
Figura 35 - Deformação Mecânica – Amostras P1, P2 e P3



Fonte: Autor (2014)

O filme experimental P3 foi submetido a análise de fluidez conforme norma técnica ASTM D1238 e os resultados obtidos estão demonstrados na Figura 36.:

Figura 36 - Índice de Fluidez - Filme P3

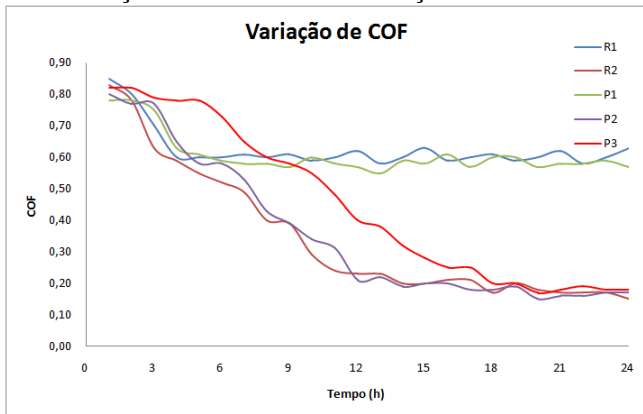


Fonte: Autor (20014)

Observamos que o índice de fluidez obtido para a composição contendo 0,5% de agente inter cruzante apresenta índice de fluidez entre 0,70 e 0,72g/10min. Considerando que o polietileno utilizado na obtenção do filme experimental P3 apresenta índice de fluidez da ordem de 1,2 g/10min, nesta concentração, a mudança do índice de fluidez se deve em função da formação de ligações cruzadas, indicando a diminuição da mobilidade das cadeias poliméricas através de sua reticulação.

O filme experimental (P3) foi avaliado quanto ao COF a cada hora por um período 24 horas. Os resultados obtidos foram comparados com os resultados obtidos para os filmes de referências R1, R2, P1, P2. Os resultados estão apresentados na Figura 37.

Figura 37 - Variação de Coeficiente de Fricção em 24 Horas - Filme P3



Fonte: Autor (2014)



Observa-se na Figura 37 um COF inicial no tempo zero bastante elevado, da ordem de 0,80 para todas as amostras produzidas neste trabalho. Para as amostras R1 e P1, o valor do COF estabiliza após 4 horas em um valor de 0,60. Para os filmes R2 e P2, a estabilização do COF ocorre após 12 horas em um valor de 0,20. Para o filme P3 somente após 18 horas do processamento é que ocorre a estabilização do COF em valor 0,18 e 0,20.

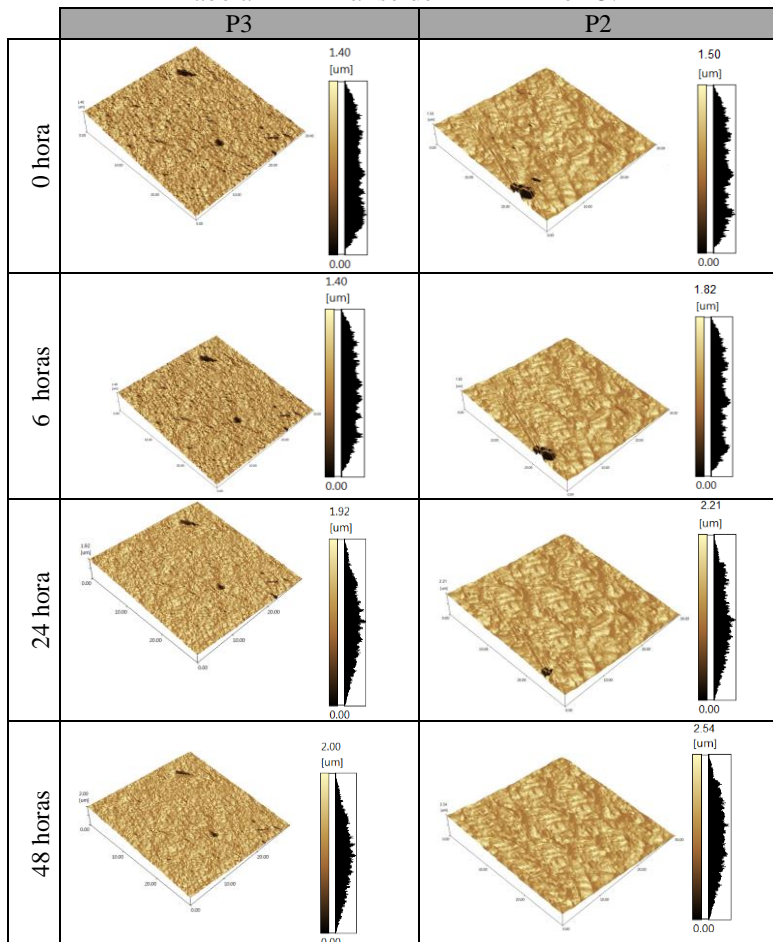
Estes resultados demonstram que a formação de ligação cruzada restringe a migração do aditivo para a superfície, entretanto, permite que sejam obtidos os mesmos valores de COF que em filmes sem o agente reticulante (P2 e R2).

O filme P3 apresenta um deslocamento da curva de COF em relação ao ponto de estabilização de 12 horas para 18 horas, ou seja, um aumento de 6 horas para estabilização do COF, comparado aos filmes de referências R2 e P2. Esse deslocamento pode ser induzido pela formação das ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, servindo de barreira física para a migração dos compostos, dificultando sua chegada à superfície do filme, sendo necessário mais tempo para que ocorra a redução do coeficiente de fricção.

A migração acelerada dos compostos para a superfície do filme logo após o processo de extrusão é um efeito indesejado, pois os expõe, promovendo a transferência do filme para os rolos de passagem nos processos subsequentes, tais como impressão, laminação, corte e solda, rebobinadeira. Essa transferência ocasiona acúmulos nos equipamentos e promove instabilidade no COF do produto final, em muitos casos ocasionando a rejeição do produto.

A amostra do filme P3 foi submetida à análise de Microscopia de Força Atômica (AFM) para avaliar alterações superficiais promovidas por migração do agente deslizante para a superfície dos filmes. Utilizou-se nessa análise o modo de varredura dinâmico sobre uma área de 30x30  $\mu\text{m}$ . As imagens de AFM foram obtidas em tempos regulares após o processamento do filme e comparada com os resultados obtidos para o filme P2. A tabela 11 apresenta a comparação das imagens de morfologia.

Tabela 11 – Análise de AFM - P2 e P3.



Fonte: Autor. (2014)

As análises de AFM foram realizadas nos tempos zero hora, 6 horas, 24 horas e 48 horas após o processamento do filme. Dessa forma, buscou-se observar mudanças morfológicas dos filmes ao longo do tempo.

Em ambos os filmes, P3 e P2, pode-se observar no tempo zero hora um nível de rugosidade superficial da ordem de 1,40 e 1,50  $\mu\text{m}$  respectivamente. No tempo 6 horas, a amostra do filme P2 apresenta um aumento na sua rugosidade, da ordem de 1,82  $\mu\text{m}$  o que indica

afloramento de aditivos para a superfície. No mesmo tempo não se observa alteração na rugosidade do filme P3 indicando que não correu qualquer afloramento de aditivos para a superfície da amostra.

No tempo 24 horas, ambas as amostras apresentam alteração superficial, sendo que a amostra P2 apresenta maior rugosidade comparada a amostra P3, sendo 2,21  $\mu\text{m}$  para a amostra P2 e 1,92  $\mu\text{m}$  para a amostra P3.

No tempo 48 horas observa-se aumento significativo na rugosidade da amostra do filme P2 da ordem de 2,54  $\mu\text{m}$ , indicando afloramento substancial de compostos para a superfície do filme. Na amostra P3 também se observa alteração na rugosidade da ordem de 2,00  $\mu\text{m}$ , o que também indica afloramento de compostos para a superfície da amostra.

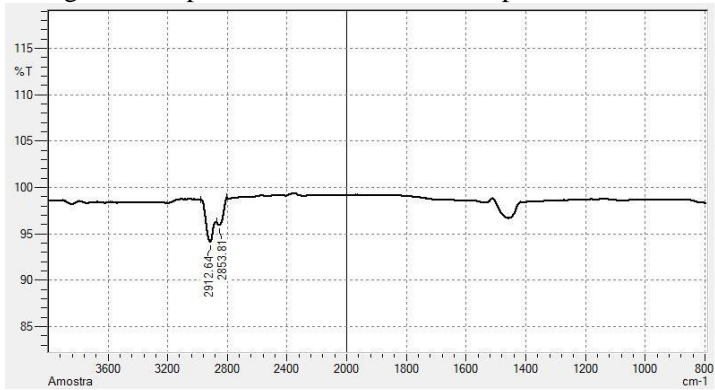
Considerando as duas amostras, o filme P3 dopado com agente reticulante (AR) apresenta menor rugosidade em todos os tempos analisados, e não apresenta alteração na rugosidade até o tempo 6 horas, demonstrando que a estrutura reticular gerada no filme durante o processamento atuou como barreira física, restringindo a migração dos compostos para a superfície da amostra.

O mesmo fenômeno não é observado na amostra P2, onde desde o tempo 6 horas ocorre alteração na rugosidade, indicando que sua estrutura não fornece o mesmo nível de barreira física a migração dos compostos para a superfície da amostra.

O filme experimental P3, foi dopado com Agente Reticulante (AR) e aditivado com agente deslizante masterbatch, conforme descrito no item 4.2.4, e foi submetido ao processo de extração conforme descrito no item 4.3.2.1. Os extraíveis foram submetidos a análise de FTIR para identificação dos picos característicos da Erucamida.

O espectro de FTIR do filme Experimental P3 (Figura 38), apresenta os sinais da deformação axial da ligação C-H entre 2853  $\text{cm}^{-1}$  a 2912  $\text{cm}^{-1}$ .

Figura 38-Espectro de FTIR Filme de Experimental P3



Fonte: Autor (2014)

Considerando os resultados obtidos para o parâmetro de COF no filme Experimental P3 comparado com os filmes P2 e R2 e a avaliação da morfologia por AFM, podemos afirmar que a utilização de agente inter cruzante pode ser uma técnica capaz de controlar o parâmetro COF.

## 6. CONCLUSÃO

Neste trabalho produzimos filmes referência R1, R2, P1, P2 e o filme experimental P3, e os mesmos foram caracterizados quando a resistência a tração e COF.

A migração dos aditivos foi avaliada por técnica de Microscopia de Força Atômica ao longo do tempo e por técnica de extração contínua com solvente clorofórmio.

Os extratos obtidos foram caracterizados por análises de FTIR e GPC.

Os resultados de Microscopia de Força Atômica indicam que os aditivos migram para superfície do filme ao longo do tempo.

Os resultados das análises de FTIR e GPC indicam que os aditivos extraídos dos filmes R2, P2 e P3 são característicos de cera de polietileno.

A utilização do agente reticulante na produção do filme P3 permitiu controlar o parâmetro de COF pela restrição da mobilidade dos aditivos deslizante para a superfície do filme.

## **7. PROPOSTA DE TRABALHO FUTURO**

Tendo em vista a necessidade crescente de ampliação de área de distribuição de produtos industrializados e como consequência o melhor acondicionamento desses produtos juntamente com a necessidade do aumento de sua validade, fica como proposta para trabalhos futuros:

- Desenvolvimento de filmes com ligações cruzadas que possam ser utilizados em processos industriais na obtenção de embalagens com maior barreira a gases e gordura.
- Filmes com maior rigidez estrutural para conformações especiais em embalagens

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, E.L.; NGO, H.D.; BELLARE, A. **Characterization of network parameters for UHMWPE by plane strain compression.** Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, Volume 32, April 2014, p. 1-7.  
<http://www.sciencedirect.com/science/journal/17516161/32>.

ALBUQUERQUE, J. A. C. **O plástico na prática.** Porto Alegre, 1990.

BIELIŃSKI, D.M.; STĘPKOWSKA, A. **Mechanical properties and friction of rubber vulcanizates: Aspects of crosslink structure.** Archives of Civil and Mechanical Engineering, Volume 13, Issue 2, 2013, p. 192-198.  
[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleListURL&\\_method=list&\\_ArticleListID=697968392&\\_sort=r&\\_st=13&view=c&md5=45c334997c5e32fbb9d8b7d4d9b7ae&searchtype=a](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleListURL&_method=list&_ArticleListID=697968392&_sort=r&_st=13&view=c&md5=45c334997c5e32fbb9d8b7d4d9b7ae&searchtype=a)

BRYDSON, J. A. **Plastics Materials.** 7 ed. Oxford, UK, 1999.

CANEVAROLO, Jr. **Ciência dos Polímeros,** 2 ed. São Paulo, 2006.

CALLISTER JÚNIOR, William D. . **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução.** 7.ed Rio de Janeiro: LTC, 2008. 705 p.

GARG ,Sangeeta; JANA, AsimKumar. **Studies on the properties and characteristics of starch–LDPE blend films using cross-linked, glycerol modified, cross-linked and glycerol modified starch.** European Polymer Journal 43 (2007), p. 3976–3987.  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305707003679>

GARCIA, Hugo, César, **Efeito dos aditivos deslizantes nos polímeros Oleofínicos.** TCC da Faculdade de tecnologia em produção. Faculdade de tecnologia da zona leste de São Paulo – FATEC-ZL. São Paulo, 2009. Disponível em: <http://fateczl.edu.br/TCC/2009-2/tcc-112.pdf>

GARRIDO, I. Q.; RIENDA, J. M. R., PEREÑA, J. M. **Solubility of erucamide (13-cisdocosamide) in isotactic poly(propylene) and thermal behaviour of their blends.** Macromol. Polymer, vol.38, nº20, p. 5125-5135, 1997. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/>.

GARRIDO, I. Q.; RUIZ, M.; NAVENTE, J. M.; et al. **Miscibility studies of erucamide (13- cis-docosenamide/poly(lauro lactam) (nylon 12) (PA-12) blends.** Polymer, vol.41, 2000.

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386199007697>

GUITIÁN, R. **Os polietilenos.** Química e derivados, São Paulo, n. 332, p. 44-46, out. 1995.

INSTITUTO DE EMBALAGENS. **Embalagens:** Design, Materiais, Processos, Máquinas e Sustentabilidade. São Paulo: Instituto de Embalagens, 2011. 400p.

Jiménez, M. Arias; Recio; I. Penichet, Preda, F. Guastaferrero, Saenz ,I. Piña- **Compararion de métodos cuatitativos desrrollados por extraccion y por placas para determinacion de erucamida via FTIR-236-242.** Mayo 2008.

<http://www.ehu.es/reviberpol/pdf/SPECIAL08/arias.pdf>

KHONAKDARA, H.A.; JAFARIB, S.H.; WAGENKNECHTC, U.; JEHNICHENC, D., **Effect of electron-irradiation on cross-link density andcrystalline structure of low- and high-density polyethylene.**Radiation Physics and Chemistry 75 (2006) p. 78–86.

[http://eprints.utm.my/5043/3/WanAizanWan2007\\_ThePhysicalandThermalPropertiesofModified.pdf](http://eprints.utm.my/5043/3/WanAizanWan2007_ThePhysicalandThermalPropertiesofModified.pdf)

MAIZEL, N.S.; SEDOV, L.N.; MOZZHECHKOVA, N.I.; AVDEYEVA, G.M. **The effect of the molecular weight of oligostyrene crosslinks on the crosslink density and the physicomechanical properties of poly(diethylene glycol maleate-sebaceate) copolymers with styrene.** Polymer Science U.S.S.R., Volume 14, Issue 7, 1972, p. 1774-1780.

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032395072902754>

MANO,E. B.; MENDES,L. C. **Introdução à polímeros.** 2.ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1999. 191p.

MANRICH, S. **Processamento de Termoplásticos:** Rosca Única, Extrusão e Matrizes, Injeção e Moldes. São Paulo: Artliber, 2005. 431 p.



MARKARIAN, Jennifer. **Slip and antiblock additives surface medication for filme and sheet**. Plastic Additives & Compounding, December 2007.

[http://www.researchgate.net/publication/248291406\\_Slip\\_and\\_antiblock\\_additives\\_surface\\_medication\\_for\\_film\\_and\\_sheet](http://www.researchgate.net/publication/248291406_Slip_and_antiblock_additives_surface_medication_for_film_and_sheet)

MILES, D. C; BRISTON, J. H. **Tecnologia dos polímeros**. São Paulo, 1975. 573p.

MICHAELI, Walter et al. **Tecnologia dos Plásticos**. São Paulo: Edgard Blücher, 1995. 205 p.

NOGUEROL, R. at all. **Liquid chromatographic methods to analyze hindered amines light stabilizers levels to improve safety in polyolefins**. J. Sep. Sci. 33, 2010.

Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20665765>.

NOGUEROL, R. at all. **Effect of several variables in the polymer toys additive migration to saliva**. Laboratorio de Química – Centro de Investigaciones Tecnológicas, campus de Esteiro, Espanha, 2011.

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914011006102>

PASSADOR, Fábio R., PESSAN, Luiz A. RODOLFO Jr., Antonio. **Blendas PVC/NBR por processamento reativo II: caracterização físico-mecânica e morfológica**. Polímeros, Jun 2008, vol.18, nº.2.

[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0104-14282008000200004](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282008000200004).

PESSANHA, A. B.; ROCHA, Mariza C. G.; Antonio H. M. F. **T.Introdução de Ligações Cruzadas no LLDPE Através de Processo deExtrusão Reativa de Graftização do Vinil-TriMetóxi-Silano (VTMS)na Cadeia Polimérica: Efeito das Condições de Processamentoe do Sistema Reacional**. Publicação da revista técnica Polímeros, vol. 21, nº 1, p. 53-58, 2011.

[http://www.scielo.br/pdf/po/v21n1/aop\\_0695.pdf](http://www.scielo.br/pdf/po/v21n1/aop_0695.pdf).

PLESSIS, T.A.; BADENHORST du, F. **Improvement of PVC floor tiles by gamma radiation.International Journal of Radiation Applications and Instrumentation**. Part C. Radiation Physics and Chemistry, Volume 31, Issues 4–6, 1988, p 747-75.

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/1359019788902536>.

RATNAM, C.T.; ZAMAN, K. **Modification of PVC/ENR blend by electron beam irradiation: effect of crosslinking agents**. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Volume 152, Issues 2–3, May 1999, Pages 335-342.

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X99000178>.

ROMAN, Ademar. **Polietileno PEBD: processos de transformação**. 2. ed. São Paulo (SP): Érica, 1997.

SARANTÓPOULOS, Claire I. G. L. et al.. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades**. Campinas: Cebrap, 2002. 267 p.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **Safety of Toys. Part 10. Organic chemicals Compounds. Sample Preparation and Extraction**. Brussels, December 2005.

SCARPETA, E. **Flexografia – Manual Prático**. 1<sup>a</sup> ed. Editora Bloco Comunicação Ltda, 2007.

SILVA, C. E. R. **Estudo de blendas potencialmente biodegradáveis de poli (3 – hidroxibutirato) (PHB) e polietileno de baixa densidade (PEBD)**. 2001. 96 p. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2001.

SILVA, André Luis B. B.; SILVA, Emerson O. **Conhecendo Materiais Poliméricos**. Universidade Federal do Mato Grosso. Mato Grosso, 2003. <http://www.scribd.com/doc/54924150/polimeros>.

SILVA, José E. P. da; TORRESI, Susana I. C. ; TEMPERINI, Marcia L. A. **Redox behavior of crosslinked polyaniline films**. Journal of the Brazilian Chemical Society. 2000, vol.11, n.1, pp. 91-94.

[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_abstract&pid=S0103-053200000100016&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S0103-053200000100016&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt)