

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
ANA LUISA DE ALMEIDA TRZECIAK

**APRIMORAMENTO DOS TESTES PARA VERIFICAÇÃO DA PERDA DE
MASSA ATRAVÉS DAS EMBALAGENS RÍGIDAS DE PRODUTOS
DESTINADOS A CUIDADOS DE TECIDO**

LONDRINA – PR
2020

Ana Luisa de Almeida Trzeciak

Aprimoramento dos testes para verificação da perda de massa através das embalagens rígidas de produtos destinados a cuidados de tecidos

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), como parte das exigências para a obtenção do título de bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Pricila Marin

Londrina - Pr

2020

Ana Luisa de Almeida Trzeciak

Aprimoramento dos testes para verificação da perda de massa através das embalagens rígidas de produtos destinados a cuidados de tecidos

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), como parte das exigências para a obtenção do título de bacharel em Engenharia Química.

Londrina, 26 de novembro de 2020.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dra^a. Pricila Marin

Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

Prof^a. Dra^a. Silvia Priscila Dias Monte Blanco

Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

Eng. Químico Alejandro Gutierrez Riart

Procter & Gamble *Company*

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo analisar a perda de massa em embalagens rígidas de produtos destinados aos cuidados de tecido e obter relações matemáticas que sejam capazes de predizê-las em diferentes tipos de embalagens, verificando possibilidades de simplificações e diminuição da quantidade de testes laboratoriais dentro do setor de pesquisa e desenvolvimento de embalagens da Procter & Gamble *Company* na América Latina. Para tanto, a perda de massa de quatro tipos de produtos para cuidados de tecidos (P1, P2, P3 e P4), com diferentes formulações e concentrações de água, foi avaliada em relação aos seguintes parâmetros: tipo do polímero utilizado na fabricação da embalagem (polietileno de alta densidade - HDPE - e polietileno tereftalato - PET), volume da embalagem (3000 mL e 500 mL) e condições ambientais de temperatura e porcentagem de umidade relativa (30°C e 65%; 25°C e 60%). Após três meses de coleta de dados semanais, os resultados indicaram que as maiores perdas de massa foram observadas nas embalagens fabricadas com PET, nas condições ambientais com maior temperatura e umidade relativa e, percentualmente maior, em garrafas com volumes menores. Observou-se ainda que, quando dispostos em embalagens iguais, os diferentes produtos não apresentam diferenças significativas em relação à perda de massa. Ao comparar a perda de massa experimental com a calculada por meio de equação matemática embasada nas leis de Transferência de Massa, verificou-se que os valores foram muito próximos e que a pequena diferença observada pode ser desconsiderada quando comparada aos desvios padrões de toda a linha operacional do setor. Finalmente, foram propostas equações que apresentaram bons resultados na predição da perda de massa através de diferentes tamanhos de embalagem rígidas. Diante do exposto, conclui-se que os resultados obtidos neste trabalho são capazes de simplificar e tornar mais ágeis os processos para lançamentos de novas formulações e novas embalagens rígidas pelo setor de Cuidados de Tecido da Companhia Procter & Gamble em toda a América Latina.

Palavras - chave: Embalagens, HDPE, PET, Transferência de Massa.

ABSTRACT

This work aims to analyze the weight loss in rigid packaging of products from Fabric Care Business Unit and obtain mathematical relationships that are capable of predicting them in different types of packaging, verifying possibilities of simplifications and decreasing the amount of laboratory tests within from the research and development sector of Procter & Gamble Company in Latin America. For this purpose, the weight loss of four types of Fabric Care products (P1, P2, P3 and P4), with different formulations and water concentrations, was evaluated in relation to the following parameters: type of polymer used in the manufacture of the packaging (high density polyethylene - HDPE - and polyethylene terephthalate - PET), packaging volume (3000 mL and 500 mL) and environmental temperature conditions and percentage of relative humidity (30 ° C and 65%; 25 ° C and 60%) . After three months of weekly data collection, the results indicate that the greatest weight loss were observed in the packages manufactured with PET, in the environmental conditions with higher temperature and relative humidity and, percentage higher, in bottles with smaller volumes. It was also observed that, when arranged in equal packages, the different products do not present significant differences regards the weight loss. When comparing the experimental weight loss with that calculated using a mathematical equation based on the Mass Transfer laws, it was found that the values were very close and that the small difference observed can be disregarded when compared to the standard deviations of the entire line operating sector. Finally, equations have been proposed that have shown good results in predicting mass loss through different rigid packaging sizes. In view of the above, it is concluded that the results obtained in this work are capable of simplifying and speeding up the processes for launching new formulations and new rigid packages by the Fabric Care sector of the Procter & Gamble Company throughout Latin America.

Keywords: Packaging, HDPE, PET, Mass Transfer.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	7
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
2.1 Procter & Gamble Company	9
2.1.2 Setor de Desenvolvimento de Embalagens	9
2.2 O fenômeno da Transferência de Massa	10
2.3 Características dos produtos destinados ao cuidado para tecidos	13
2.4 Características das Embalagens Plásticas Rígidas	13
3. METODOLOGIA.....	17
3.1 Análise da perda de massa através das embalagens	17
3.2 Análises Estatísticas dos dados de perda de massa	18
3.3 Análises da Umidade média dos Produtos	18
3.4 Previsão da perda de massa por meio de relação matemática.....	18
4. RESULTADOS.....	20
4.1 Análises da perda de massa através das embalagens	20
4.2 Análises Estatísticas dos dados de perda de massa	26
4.3 Análises da Umidade média dos Produtos	37
4.4 Previsão da perda de massa por meio de relação matemática.....	39
5. CONCLUSÃO	47
6. BIBLIOGRAFIA.....	49

1. INTRODUÇÃO

Transferência de massa é, por definição, o transporte de matéria ocasionado pela diferença de concentração de determinado soluto líquido, gasoso ou sólido em certo meio¹. Este transporte ocorre da região de maior concentração para a de menor concentração e, por ser um dos pilares dos fenômenos de transporte, possui um papel extremamente importante dentro da engenharia química, podendo ser observado em uma gama de aplicações, tanto no cotidiano como em processos químicos industriais. Como um exemplo de aplicação no dia a dia, pode-se citar o simples preparo de café, processo no qual ocorre a transferência dos constituintes solúveis do grão pela solubilização em água quente. Já industrialmente, a transferência de massa está envolvida, por exemplo, nas operações de extração, destilação, adsorção e absorção¹.

Dentre os diversos ramos industriais nos quais a transferência de massa está presente, o setor de desenvolvimento de embalagens vivencia este fenômeno de modo bastante evidente, uma vez que, a perda de massa dos produtos dentro das embalagens influencia no tempo que o produto permanece com as condições ideais para comercialização, chamado de tempo de prateleira. Sabe-se que durante esse período, a perda de massa se dá por evaporação através de orifícios não totalmente lacrados, como as tampas, e, também, por meio da permeação através das cadeias poliméricas das embalagens².

Pensando nisso, o setor de desenvolvimento de embalagens deve ser capaz de prever a quantidade de massa perdida nos produtos por um período de tempo determinado, para que, assim, possam ser especificadas as recomendações da quantidade de produto a ser adicionada na embalagem. Esse esforço visa atender normas regulatórias e, também, garantir aos consumidores que, tanto a qualidade como a quantidade de produto informada na embalagem será mantida durante todo o tempo de validade.

Uma das empresas que investe na pesquisa para predição da perda de massa de seus produtos no interior das embalagens é a Companhia Procter & Gamble. Estes testes são realizados a cada modificação na formulação dos produtos ou das embalagens e, atualmente, possuem duração de três meses, exigindo, assim, esforços monetários e humanos dentro da Companhia.

O conhecimento aprofundado do comportamento da Transferência de Massa nos produtos, permite simplificar e agilizar os processos para lançamentos de novas formulações e novas embalagens, reduzindo esforços e garantindo custos precisos, de modo a evitar adições desnecessárias que levam prejuízo monetário à Companhia.

Diante do exposto, visando diminuir o número de testes realizados todas as vezes em que são necessárias novas formulações, ou apenas modificações, de produtos e embalagens da unidade de cuidados de tecidos da Companhia Procter & Gamble, este trabalho tem como objetivo a predição da perda de massa destes produtos através das embalagens plásticas rígidas nas quais são envazados, fundamentando-se nas equações e teorias de Transferência de Massa.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Procter & Gamble Company

A Procter & Gamble Company (P&G) é uma multinacional de capital aberto, fundada em 31 de outubro de 1836, pelos cunhados William Procter e James Gamble. Seu portfólio contempla bens de consumo especializados em saúde pessoal, saúde de consumidor e produtos de cuidados pessoais e higiene. Esses produtos, dentro da Companhia, são organizados em segmentos, comumente conhecidos como *Business Unit* (BU) e definidos como: Beleza & Higiene; Cuidados de Saúde; Cuidados de Casa e Tecido; Cuidados com Bebê e Cuidados Femininos³.

Atualmente, a Procter & Gamble emprega, aproximadamente, 127.000 funcionários em todo o mundo, possui um faturamento perto de US\$ 78,9 bilhões e tem um valor de mercado de US\$ 217,8 bilhões. Dentre suas marcas, a P&G possui várias conhecidas como *billion brands*, ou seja, marcas com venda líquidas de mais de US\$ 1 bilhão. Como alguns exemplos, têm-se: Ariel (detergente líquido); Downy (amaciante); Gillette (lâminas de barbear); Oral-B (higiene bucal); Pampers (fraldas descartáveis); Pantene (cuidados com o cabelo); Always (cuidados femininos) e Vick (cuidados de saúde)³.

Além disso, a P&G conta com 13 centros de inovação espalhados pelo mundo. Na América Latina, há apenas um centro situado junto à maior fábrica da empresa no Brasil, localizada na cidade de Louveira, estado de São Paulo. O *Latin America Innovation Center* – LAIC – é responsável pelo estudo das características do consumidor de cada país latino, pela análise de tendência e comportamento, pela prototipagem dos produtos e pelo desenvolvimento de embalagens e cuidados específicos de cada setor.

2.1.2 Setor de Desenvolvimento de Embalagens

Embora a P&G seja uma empresa de grande porte, a mudança em determinada propriedade da embalagem ainda é uma preocupação constante dentro do setor de desenvolvimento de embalagens para os produtos destinados ao cuidado de tecidos. Essas modificações estão relacionadas à alta

competitividade de mercado, que exige sempre um ótimo custo-benefício. Muitas vezes, estes fatores se traduzem em variações nas quantidades de produto e, conseqüentemente, na mudança dos tamanhos das embalagens. Além disso, há um forte apelo à sustentabilidade, o que reflete em alterações nas propriedades químicas dos plásticos e uma constante busca por redução de custo, a fim de ter sempre um produto competitivo nas prateleiras do mercado.

Além dos fatores citados acima, para suprir a alta competitividade, também são constantes algumas pequenas alterações nas formulações dos produtos. Estas modificações possibilitam o anúncio de novos benefícios em detrimentos aos competidores, como exemplo: aumento de maciez das roupas, longa duração dos perfumes, ausência de resíduos, dentre outros. Contudo, tanto as modificações nas embalagens quanto nas formulações, impactam diretamente o fenômeno de perda de massa do produto durante seu tempo de prateleira.

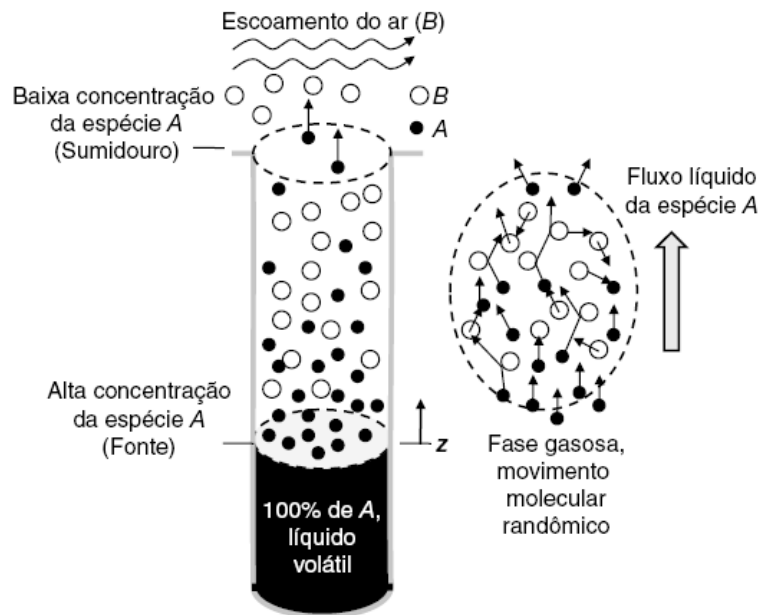
Para avaliar a consequência das modificações na perda de massa dos produtos, a cada nova modificação, tanto de formulação quanto de embalagens, os produtos são submetidos a testes laboratoriais que levam cerca de três meses para serem concluídos. Estes testes, se tornam uma das causas para o atraso no lançamento de novos produtos. Assim, sabendo que um dos grandes desafios da P&G global é reduzir o tempo destes lançamentos, assemelhando-se a uma *start up*, a possibilidade de utilização de equações matemáticas que sejam capazes de prever a perda de massa, sem a necessidade de testes laboratoriais futuros, dentro das condições já testadas, é extremamente interessante para a Companhia.

2.2 O fenômeno da Transferência de Massa

A transferência de massa é um fenômeno no qual um dado componente é transferido de um ponto a outro no interior de uma mistura. A força motriz para que a transferência aconteça é a diferença de concentração do componente entre os dois pontos considerados e o sentido do transporte é da região de maior concentração, denominada fonte, para a região menos concentrada, denominada sumidouro.

Para uma situação simplificada, o transporte de matéria em um meio qualquer, pode ser esquematizado de acordo com a Figura 1.

Figura 1 – Representação de um processo simples de transferência de massa.



Fonte: Cremasco, 2016.

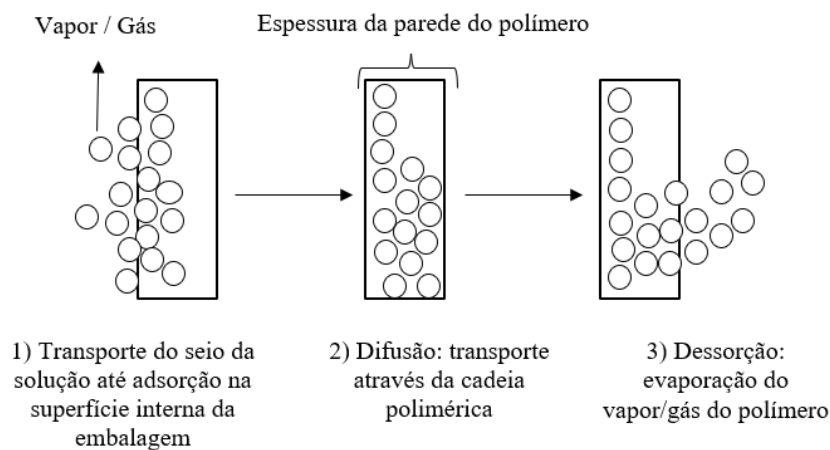
Para qualquer sistema, o fenômeno de transferência de massa apresenta, basicamente, as seguintes características:

- A transferência ocorre entre os componentes de uma mistura que possui, no mínimo, duas espécies;
- Se houver diferença de concentração de pelo menos uma substância no interior da mistura, esta se moverá no sentido da sua fonte para o sumidouro, até que o equilíbrio dinâmico do sistema seja atingido;
- O fluxo difusivo de uma dada substância no interior da mistura é proporcional ao gradiente de sua concentração entre as regiões de fonte e sumidouro dessa substância.

O fluxo de massa de determinada espécie pode ser definido como uma grandeza vetorial que representa a quantidade de matéria dessa espécie, em base molar ou mássica, atravessando uma unidade de área normal ao vetor por unidade de tempo⁴.

No caso específico da transferência de massa dos produtos para cuidados de tecidos através das embalagens plásticas rígidas, a transferência de massa pode ser analisada em três etapas, esquematizadas na figura a seguir: 1) Transporte (ou desprendimento) das moléculas do seio da solução até a adsorção na superfície interna da embalagem; 2) Difusão das moléculas através da cadeia polimérica da embalagem, em condições de temperatura e umidade constantes; 3) Dessorção do produto da embalagem ao ambiente externo.

Figura 2 – Etapas Envolvidas na Transferência de Massa de produtos para cuidados de tecido através das embalagens plásticas nas quais são envazados.



Fonte: Autoria Própria

A passagem das moléculas de vapor d'água da solução pela cadeia polimérica e posterior desprendimento ao meio ambiente, pode ser explicada pela Primeira Lei de Fick e está intimamente relacionada à solubilidade e à difusividade mássica do soluto no meio. A difusão mássica de uma espécie em um dado meio ocorre quando a mistura não se encontra em situação de equilíbrio.

A Primeira Lei de Fick, representada pela Equação (1), é uma relação empírica para o fluxo de massa, segundo a qual, a difusão de um componente A em meio B qualquer, para um sistema isotérmico e isobárico, é proporcional ao gradiente da concentração deste componente no meio difusivo⁴:

$$J_A = -D_{AB} \nabla C_A \quad (1)$$

Considerando difusão unidirecional em z , a Primeira Lei de Fick pode ser reescrita da seguinte forma:

$$J_{A,Z} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \quad (2)$$

Em que $J_{A,Z}$ é o fluxo molar da espécie A na direção z em relação a velocidade molar média da espécie, dC_A/dz é a variação da concentração da espécie A na direção z e D_{AB} , fator de proporcionalidade, é a difusividade mássica ou coeficiente de difusão mássico para o componente A , que se difunde através de um meio B .

A transferência de massa é influenciada tanto pelas características da espécie que se difunde, como também, pelas características do meio no qual ocorre a difusão. Na sequência, são apresentadas algumas características dos produtos que serão analisados neste trabalho, bem como, das embalagens através das quais, ocorre a difusão.

2.3 Características dos produtos destinados ao cuidado para tecidos

Neste trabalho, quatro diferentes tipos de produtos líquidos pertencentes à linha de cuidados para tecidos da Companhia Procter & Gamble serão analisados em relação à quantidade de massa que difunde através das suas embalagens em um determinado intervalo de tempo.

Embora as características físicas e químicas destes produtos sejam essenciais para a total compreensão do fenômeno de Transferência de Massa, o detalhamento destes dados e das análises aqui apresentadas será limitado, uma vez que, devido à política de confidencialidade da empresa fabricante, não é permitida a divulgação de dados detalhados das formulações e características específicas dos produtos.

2.4 Características das Embalagens Plásticas Rígidas

Para a análise da transferência de massa dos produtos para cuidados de tecidos em embalagens plásticas rígidas, serão abordados dois tipos de plásticos, que são os principais polímeros utilizados pela Procter & Gamble para

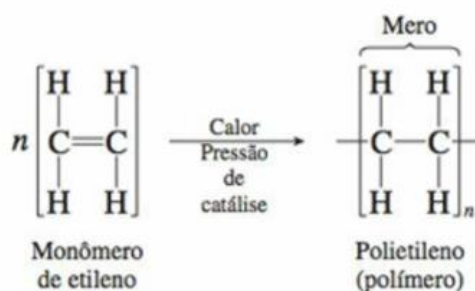
envase de seus produtos: polietileno de alta densidade (HDPE) e polietileno tereftalato (PET).

Os plásticos podem ser definidos como materiais provenientes do processo químico chamado polimerização. Este proporciona a união de unidades básicas de repetição, chamadas de monômeros, propiciando a formação de macromoléculas, nomeadas como polímeros⁵.

Dentre todas as opções de plásticos encontradas, um dos mais utilizados no mundo é o polietileno. As razões para a grande utilização deste material se devem ao fato de ser um polímero barato, possuir importantes propriedades industriais como a tenacidade, resistência a variadas aplicações e à corrosão, boa flexibilidade e boas propriedades de isolamento. Além de possuir baixa transmissão vapor-água devido a sua cadeia com propriedades apolares⁵.

O polietileno (PE) pode ser classificado como um termoplástico, ou seja, plásticos que requerem calor para serem moldados e, após resfriamento, retém a forma que foi moldada. Outra característica dos termoplásticos é o fato de poderem ser reaquecidos e moldados novamente em novas formas, sem prejuízos em suas propriedades mecânicas. A reação geral para a polimerização do etileno em polietileno pode ser visualizada abaixo, sendo a unidade de repetição (mero) o $\{CH_2 - CH_2\}$ ¹⁴:

Figura 3 – processo de polimerização do polietileno a partir do etileno.

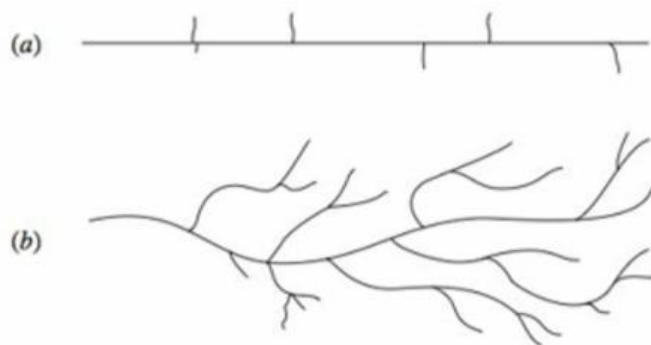


Fonte: Nunes, 2014.

O polietileno caracteriza-se por ser um plástico claro esbranquiçado e translúcido. Contudo, com uma variedade de aditivos é possível obter produtos

coloridos. Usualmente, classifica-se o polietileno em duas formas: o de baixa densidade (LDPE) e o de alta densidade (HDPE), devido, basicamente, à estrutura da cadeia polimérica de ambos. Enquanto o polímero de baixa densidade possui cadeia ramificada, o de alta densidade possui uma estrutura de cadeia linear⁵, conforme ilustrado na Figura 4.

Figura 4 – imagem ilustrativa de cadeia de polietileno a) alta densidade e b) baixa densidade.

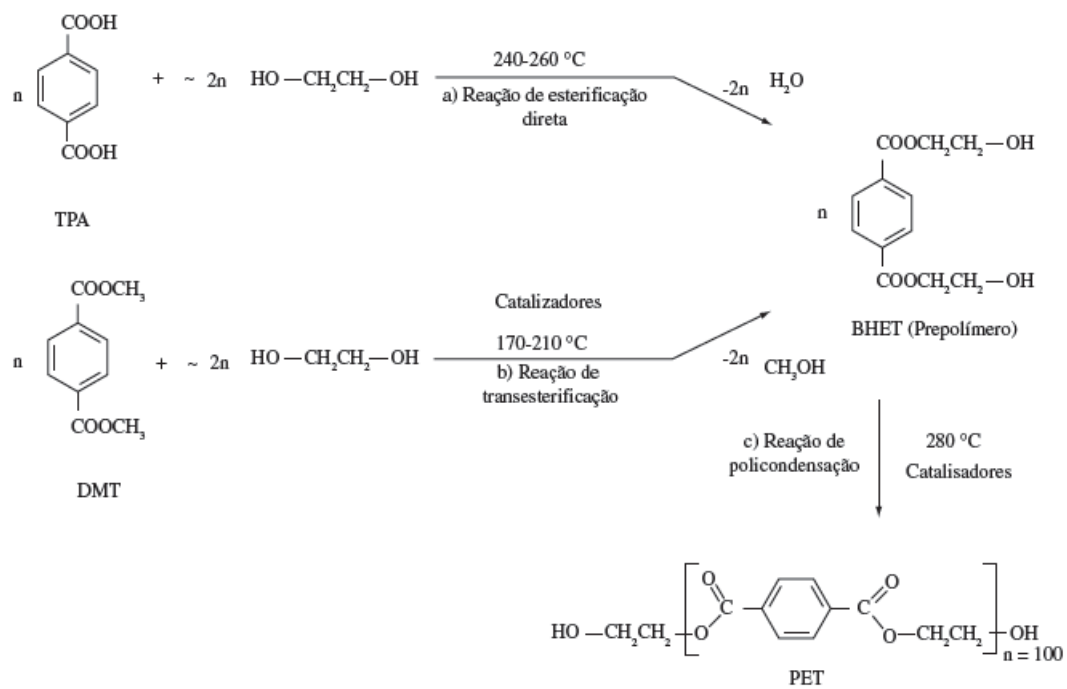


Fonte: Nunes, 2014.

A estrutura das cadeias poliméricas do etileno agrega propriedades e características importantes ao material. A cadeia ramificada do polietileno de baixa densidade diminui o grau de cristalinidade e densidade. Além disso, reduz sua resistência, devido à diminuição das forças de ligação intermoleculares. Por outro lado, as poucas ramificações na cadeia principal do polietileno de alta densidade propicia um agrupamento mais próximo das cadeias aumentando sua cristalinidade e resistência⁵.

Um segundo plástico largamente utilizado é o polietileno tereftalato, também conhecido pela sigla em inglês como PET. Este polímero é produzido industrialmente através de uma reação de transesterificação, a partir dos monômeros dimetiltereftalato cristalizado (DMT) e monoetilenoglicol (MEG), para formar o Dihidroxi-etileno Tereftalato (DHET) que é um monômero do PET. A reação ocorre na presença de um catalisador com liberação de metanol⁵.

Figura 5 – Método de preparação do PET.



Fonte: Nunes, 2014.

Devido a características como alta resistência mecânica, brilho, transparência, leveza, reciclabilidade e baixo custo, o PET possui larga aplicação industrial, sendo especialmente aplicado no envase de bebidas carbonatadas e materiais de higiene e de cuidados da casa⁵.

3. METODOLOGIA

3.1 Análise da perda de massa através das embalagens

Para avaliação da perda de massa através de embalagens rígidas, foram utilizados quatro diferentes produtos da linha de cuidados de tecidos, fabricados pela Companhia Procter & Gamble. Por se tratar de produtos distintos, suas formulações e concentrações de água também são diferentes. No entanto, devido às políticas de confidencialidade de dados da Companhia, não serão divulgados os nomes comerciais dos produtos, suas formulações e os valores de concentração de água de cada um. Para um melhor entendimento, os produtos serão nomeados como P1, P2, P3 e P4, sendo o produto P1 o que possui a maior concentração de água e o P4 a menor.

Cinco amostras de cada um dos quatro tipos de produtos foram dispostas em embalagens plásticas rígidas de polietileno de alta densidade (HDPE) e polietileno tereftalato (PET) com os seguintes volumes: HDPE de 3000 mL, HDPE de 500 mL e PET de 3000 mL. As cinco amostras de cada *leg* testada, foram alocadas em duas câmaras climáticas sob temperatura e porcentagem de umidade relativa controladas, totalizando 10 amostras para cada parâmetro analisado. Na primeira câmara, a temperatura foi mantida em 30 °C e a umidade relativa interna (UR) em 65%, enquanto na segunda, manteve-se 25 °C de temperatura e 60% de umidade relativa interna. A determinação dos valores de temperatura e umidade relativa interna foi realizada com base nos valores médios das condições utilizadas nos países da América Latina para realização de testes com produtos farmacêuticos, definidos pela Organização Mundial da Saúde⁶ e que foram adotados pela Procter & Gamble para avaliação dos seus produtos.

Durante um período de três meses, mediu-se, semanalmente, as massas das 5 amostras de cada um dos produtos dispostos nas câmaras climáticas. Ao final de cada mês, a perda de massa em grama foi calculada por meio da Equação (3) e em porcentagem foi calculada por meio da Equação (4).

$$m_p = m_i - m_f \quad (3)$$

$$\%m_p = \frac{m_i - m_f}{m_i} \quad (4)$$

Sendo: m_p a quantidade de massa perdida pela amostra (g); m_i a massa inicial da amostra na primeira semana de cada mês (g); m_f a massa da amostra ao final do período considerado (g); $\%m_p$ a porcentagem de massa perdida.

Ao final dos três meses de coleta, a média de massa perdida das 5 amostras de cada produto, nas diferentes condições climáticas a que foi submetido, foi plotada em função do tempo com o auxílio do *software* Microsoft Excel® (versão 2002, Microsoft Corporation).

3.2 Análises Estatísticas dos dados de perda de massa

Para verificar se houve diferença significativa entre os dados de perda de massa obtidos experimentalmente, realizou-se uma análise estática utilizando o *software* JMP (versão 15.0.0, Desenvolvedor SAS). Para obter o p valor nas análises com apenas 2 amostras, como, por exemplo, HDPE 3000 mL *versus* HDPE 500 mL ou HDPE *versus* PET, foi realizado o teste t de student, adotando-se α de 0,05 como ponto de corte para significância. Para análises com mais de 2 amostras, como comparação entre produtos, foi realizado o teste *Tukey*.

3.3 Análises da Umidade média dos Produtos

A análise da umidade média foi realizada nos dois produtos que apresentam extremos em termos de concentração, ou seja, o que possui maior e menor concentração de água em sua fórmula. Estes foram colocados em dois béqueres de 2000 mL e analisados na câmara climática de 30 °C e 65% UR. Na parede dos béqueres foram acoplados *data loggers* - dispositivos eletrônicos que registram dados ao longo do tempo - do tipo OM-73. Os *data loggers* registraram a umidade das amostras por 60 horas, colhendo e registrando dados a cada 10 segundos.

3.4 Previsão da perda de massa por meio de relação matemática

Para a predição da perda de massa por meio de uma relação matemática foram necessárias análises das áreas superficiais e da espessura das embalagens HDPE em dois volumes: 3000 mL e 500 mL. A obtenção destes

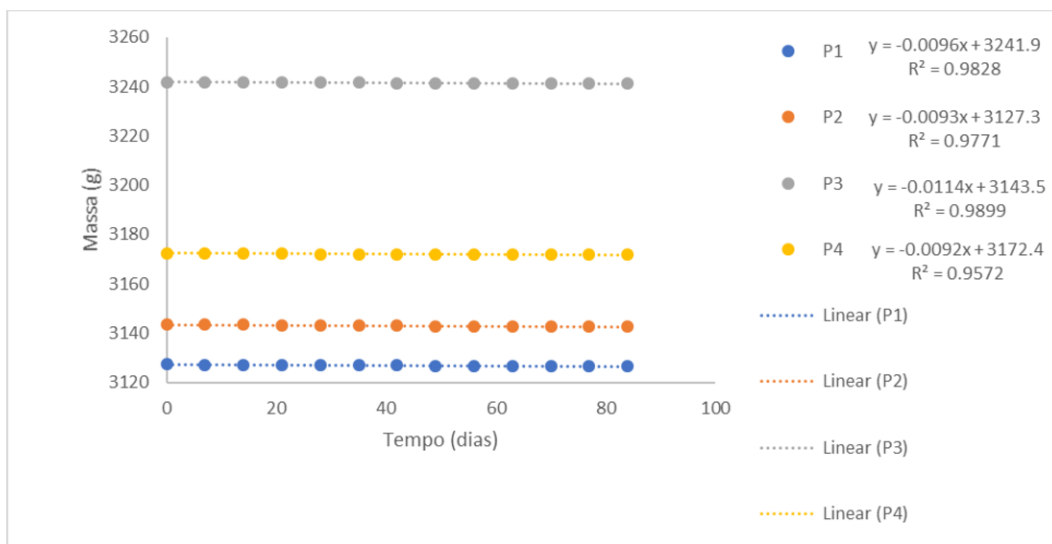
parâmetros foi feita por meio do equipamento *CT Scan*, presente na sede do escritório de pesquisa e desenvolvimento da P&G nos Estados Unidos. Neste trabalho, tais análises foram realizadas apenas para garrafa HDPE por ser o principal polímero utilizado pela P&G e, também, devido à limitação de espaço nas câmaras climáticas. Sendo assim, as análises para embalagens PET de diferentes volumes serão realizadas posteriormente e não são apresentadas neste trabalho.

4. RESULTADOS

4.1 Análises da perda de massa através das embalagens

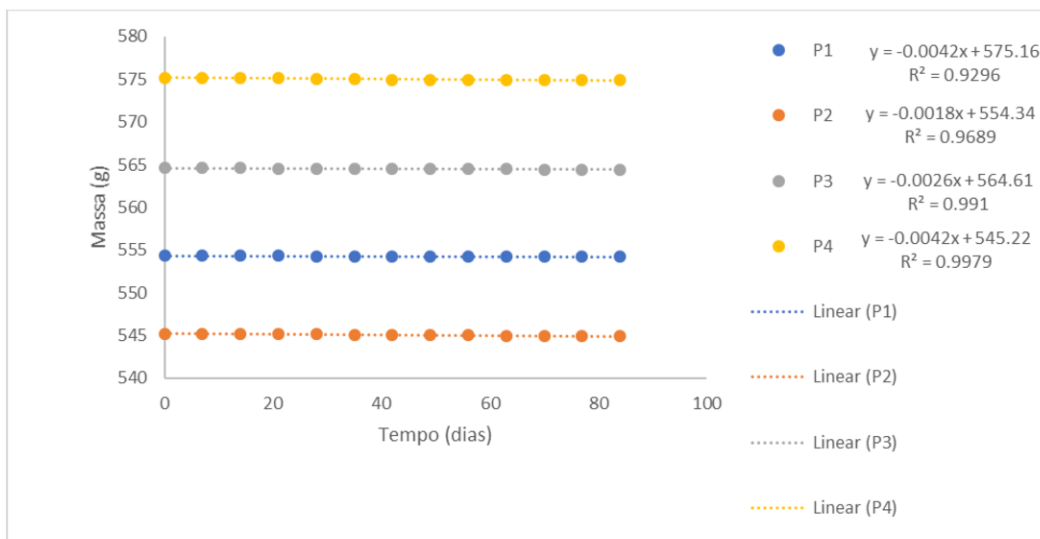
Para analisar o comportamento da perda de massa dos produtos P1, P2, P3 e P4 através das diferentes embalagens, os dados de quantidade de massa perdida, coletados durante o período total de três meses, foram plotados em função do tempo, conforme apresentados nas Figuras 6 a 11. As curvas apresentadas nestas figuras foram construídas utilizando-se o valor médio de perda de massa das 5 amostras de cada produto, nas duas condições de temperatura e umidade avaliadas. Em laboratório, o envase dos produtos nas embalagens foi realizado de forma manual. Devido a isso, observa-se uma pequena variação nos valores de massa inicial de cada produto. No entanto, esta variação não interfere nas análises, uma vez que, para os cálculos de perda de massa, considerou-se as massas exatas adicionadas à cada embalagem.

Figura 6 – Variação das massas dos produtos P1, P2, P3 e P4 através da embalagem HDPE de 3000 mL, nas seguintes condições experimentais: T = 30 °C e UR = 65%.



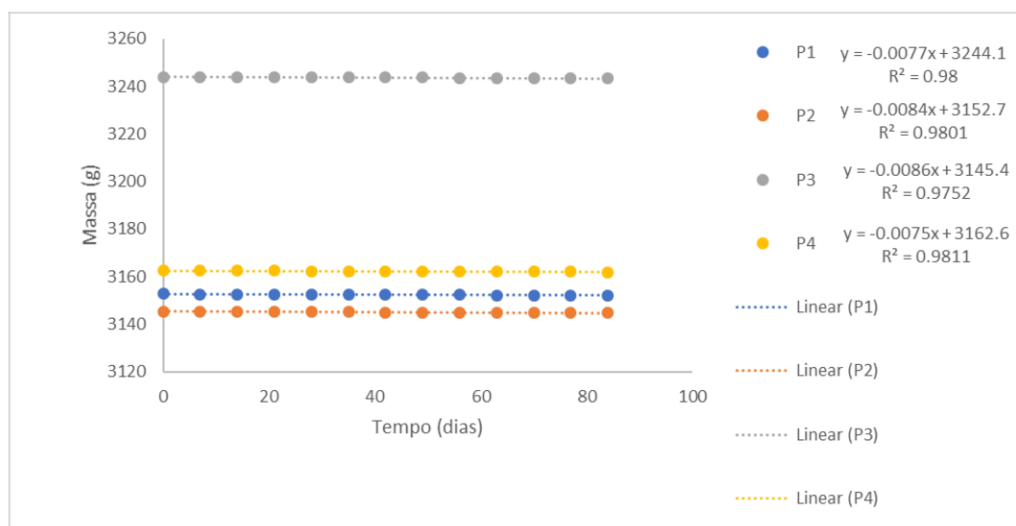
Fonte: Autoria Própria.

Figura 7 – Variação das massas dos produtos P1, P2, P3 e P4 através da embalagem HDPE de 500 mL, nas seguintes condições experimentais: T = 30 °C e UR = 65%.



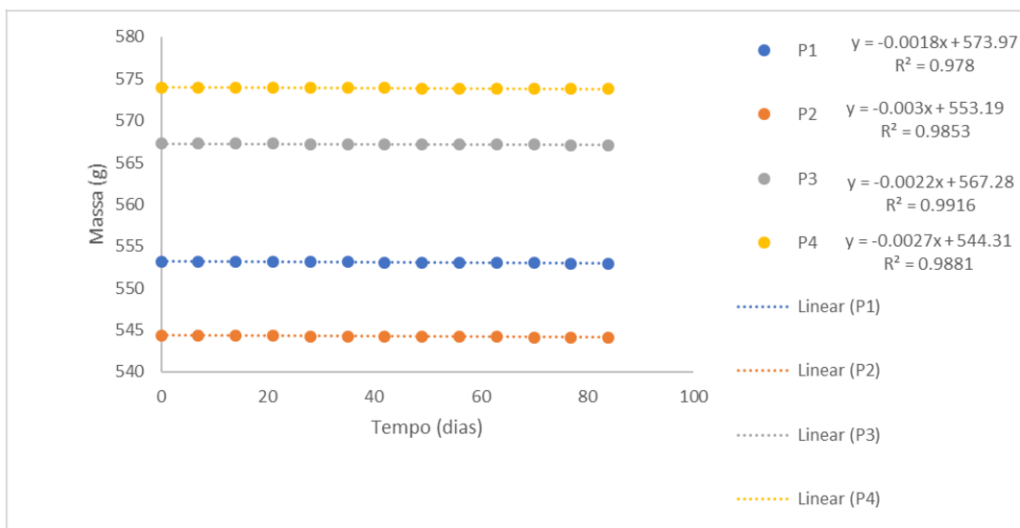
Fonte: Autoria Própria

Figura 8 – Variação das massas dos produtos P1, P2, P3 e P4 através da embalagem HDPE de 3000 mL, nas seguintes condições experimentais: T = 25 °C e UR = 60%.



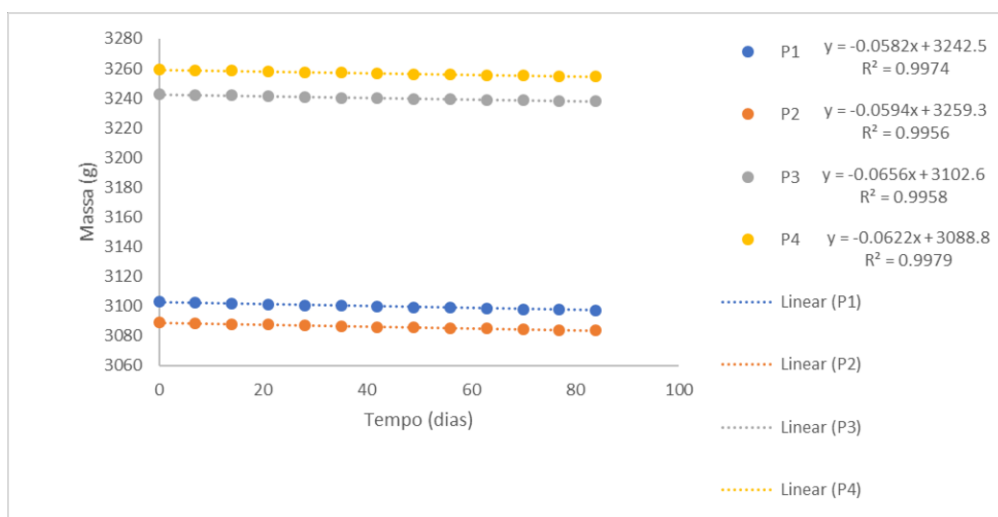
Fonte: Autoria Própria

Figura 9 – Variação das massas dos produtos P1, P2, P3 e P4 através da embalagem HDPE de 500 mL, nas seguintes condições experimentais: T = 25 °C e UR = 60%.



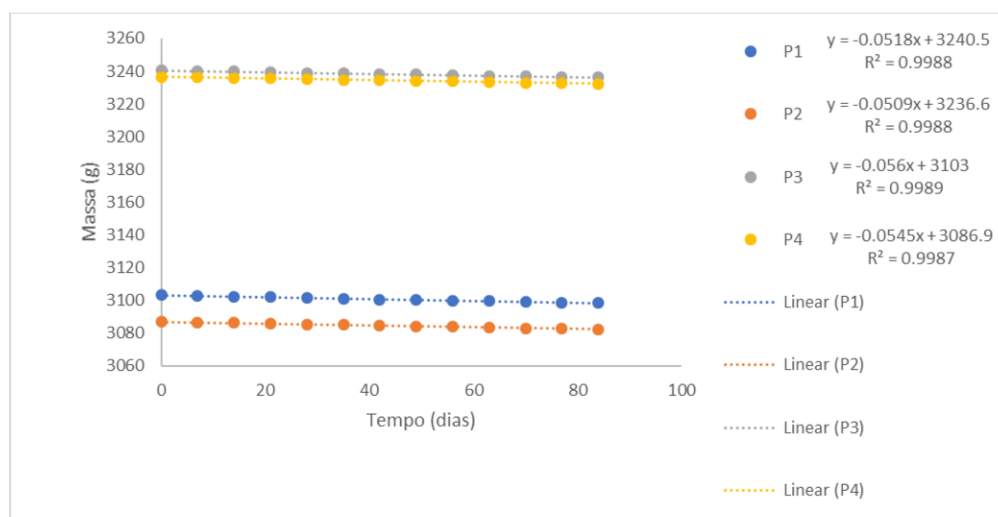
Fonte: Autoria Própria

Figura 10 – Variação das massas dos produtos P1, P2, P3 e P4 através da embalagem PET de 3000 mL, nas seguintes condições experimentais: T = 30 °C e UR = 65%.



Fonte: Autoria Própria

Figura 11 – Variação das massas dos produtos P1, P2, P3 e P4 através da embalagem PET de 3000 mL, nas seguintes condições experimentais: T = 25 °C e UR = 60%.



Fonte: Autoria Própria

Na tabela 1 a seguir encontram-se a média dos valores de perda de massa mensal, para cada garrafa em suas respectivas condições ambientais.

Tabela 1 – Dados de perda de massa para garrafas HDPE 3000 mL, HDPE 500 mL e PET 3000 mL, nas duas condições ambientais avaliadas.

Condição Ambiental	HDPE		PET
	3000 mL (g/mês)	500 mL (g/mês)	3000 mL (g/mês)
30°C / 65% UR	0,26	0,07	1,68
25°C / 60% UR	0,21	0,06	1,46

Fonte: Autoria Própria.

Analisando os gráficos apresentados nas Figuras 6 a 11, observa-se que, para todas as amostras, mesmo em condições experimentais distintas, o comportamento da curva seguiu uma tendência linear, com coeficiente de determinação (R²) superior a 0,9. Para as garrafas PET de 3,0 L, o R² foi ainda maior, superando o valor de 0,99. Assim, pode-se inferir que, para os quatro produtos analisados, a perda de massa através dos diferentes materiais e volumes de embalagens, bem como, das diferentes condições de temperatura e umidade relativa avaliadas, possui tendência linear.

A tendência linear observada em todas as situações, somada ao fato de que as condições de temperatura e umidade relativa foram mantidas constantes em

cada câmara climática, indica que a perda de massa e, conseqüentemente, a variação da concentração das espécies analisadas nas diferentes embalagens, também é constante ao longo do tempo, tratando-se, portanto, de um processo de difusão em estado estacionário.

Além disso, a linearidade das curvas sugere, ainda, que os resultados obtidos podem ser representados pela Primeira Lei de Fick, na qual também se observa uma relação linear entre o fluxo de massa de determinada espécie em um dado meio e a força motriz do processo, dada pela diferença de concentração da espécie no sistema. Diante deste comportamento, pode-se desprezar a contribuição convectiva, desconsiderando-se tanto a resistência à transferência de massa convectiva na superfície externa da embalagem, como a difusão no espaço vazio (ar) no seu interior. E neste caso, pode-se inferir que o processo de transferência de massa ocorre puramente pela contribuição difusiva, que se reflete na permeabilidade da água através das embalagens e, conseqüentemente, na perda de massa da amostra.

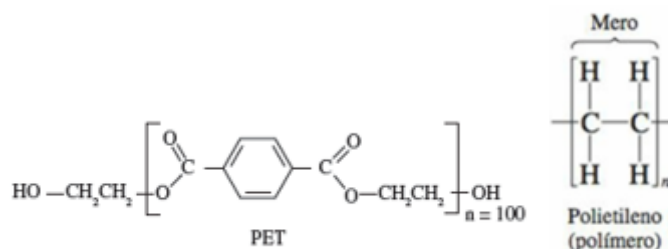
Analisando do ponto de vista industrial, o fato da massa variar linearmente com o tempo, é algo bastante positivo para a Companhia Procter & Gamble, pois, assim, as análises de difusividade mássica, necessárias a cada modificação ou nova formulação dos produtos e das embalagens, podem ser simplificadas. Comprovando a linearidade da perda de massa com o tempo, a coleta de dados experimentais por um período de três meses não será mais necessária. Diante destes resultados, a necessidade de execução de testes laboratoriais pode ser reduzida para um único experimento, a partir do qual, pode-se extrapolar os dados para a quantidade de dias que se deseja analisar. Adicionalmente, se houver alteração no tempo de prateleira, novos testes também não serão necessários, bastando apenas realizar a multiplicação da perda de massa pelo novo tempo proposto.

Ainda, pode-se verificar que todos os produtos demonstraram o mesmo comportamento em termos de perda de massa. Ou seja, independentemente do tipo de produto analisado, a perda de massa foi maior para garrafas PET do que para garrafas HDPE. Além disso, as condições de 30°C e 65% de UR também apresentaram maior perda de massa, independentemente do tamanho da

embalagem e tipo de polímero. Por fim, a perda de massa em porcentagem, foi maior para garrafas HDPE 500 mL em comparação a garrafa HDPE 3000 mL.

O fato de a perda de massa ser maior em PET pode ser explicado por dois motivos. O primeiro é devido à diferença na estrutura da cadeia polimérica dos dois materiais. O PET possui oxigênios em sua composição, o que aumenta o espaçamento entre as moléculas que compõem o material. Devido a isso, há um maior número de caminhos livres disponíveis para o movimento do soluto, facilitando sua difusão desde a superfície interna da embalagem até a total permeação das moléculas de água no interior da sua cadeia polimérica. Em contrapartida, no HDPE, ocorre o oposto, uma vez que, este material apresenta uma cadeia predominantemente apolar, caracterizada pela ausência de oxigênio⁷.

Figura 12 – monômeros respectivos do PET e HDPE



Fonte: Nunes, 2014.

Além disso, a espessura média de parede da embalagem PET 3000 mL é de aproximadamente 0,35 mm, enquanto para o HDPE 3000 mL é de, aproximadamente, 1,05 mm, segundo o banco de dados da P&G. Logo, a espessura média da garrafa PET representa cerca de 33% da espessura média do HDPE, o que contribuiu para que a permeabilidade do produto no PET seja maior. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que esta espessura representa o tamanho da trajetória que o soluto terá de enfrentar para concluir a difusão, desde a superfície interna da parede até alcançar o meio externo. Portanto, quanto maior for esta espessura, maior será a resistência à Transferência de Massa enfrentada pelo soluto para atravessar toda a parede.

Por fim, a cadeia linear do HDPE, restringe a permeação de moléculas por ser altamente cristalino (acima de 90%)⁵, possuindo, portanto, baixo teor de

ramificação. Essa linearidade leva a um alinhamento e empacotamento das cadeias de forma mais eficiente, garantindo que as forças intermoleculares ajam mais intensamente. Tais características, além de garantirem ótimas propriedades mecânicas, dificultam a permeação de moléculas de água⁷.

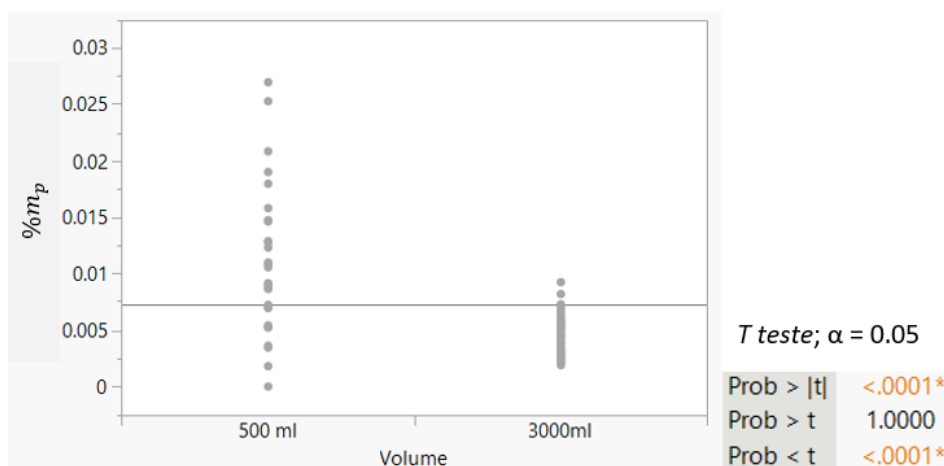
4.2 Análises Estatísticas dos dados de perda de massa

Para verificar as evidências estatísticas da existência de diferença significativa nos dados obtidos de perda de massa para as diferentes condições ambientais, volumes, tipos de polímeros e fórmulas, os valores de porcentagem de perda de massa ($\%m_p$) em função do tempo (t) foram analisados pelo software JMP por meio de dois tipos de testes:

- t teste: aplicado para análise de apenas 2 amostras. Neste teste, adotou-se um nível de significância (α) de 0,05, assumindo, então, uma probabilidade de apenas 5% de que a diferença encontrada no estudo não seja verdadeira;
- teste de *Tukey*: aplicado para análise de mais 2 amostras.

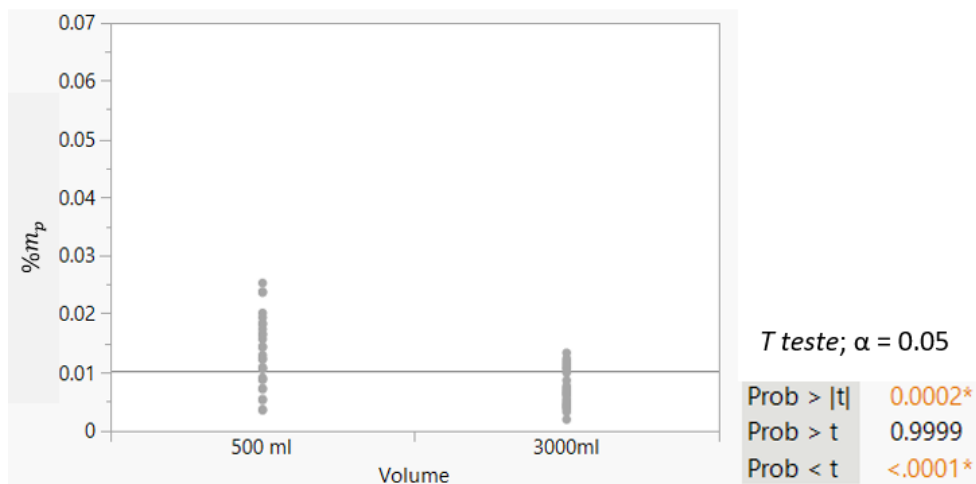
As Figuras de 13 a 19 representam os resultados obtidos pela análise do t teste, enquanto os resultados do teste de Tukey são apresentados nas Figuras de 20 a 25.

Figura 13 – Análise estatística entre a porcentagem de massa perdida ($\%m_p$) e as embalagens HDPE com volumes de 3000 mL e 500 mL, obtidas pelo t teste, sob as seguintes condições experimentais: T = 25°C e UR = 60%.



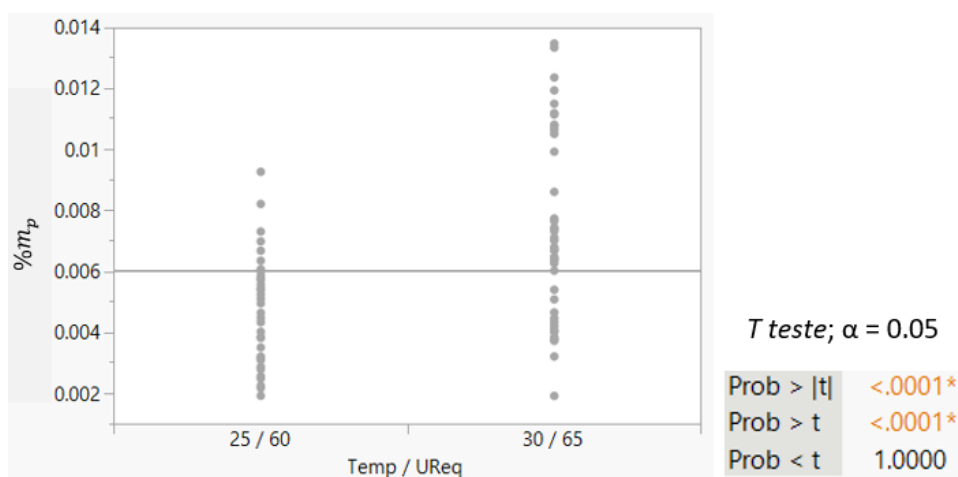
Fonte: Autoria Própria.

Figura 14 – Análise estatística entre a porcentagem de massa perdida ($\%m_p$) e as embalagens HDPE com volumes de 3000 mL e 500 mL, obtidas pelo t teste, sob as seguintes condições experimentais: T = 30°C e UR = 65%.



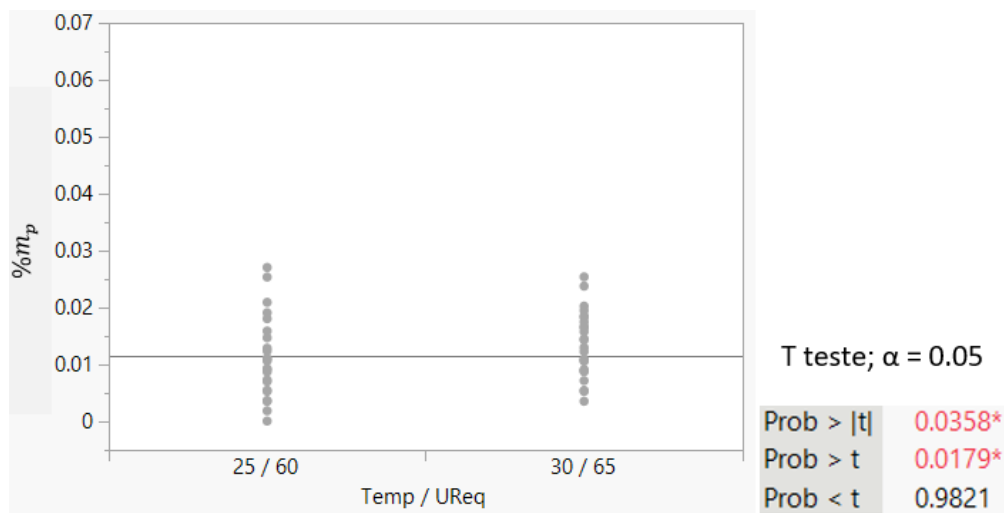
Fonte: Autoria Própria

Figura 15 – Análise estatística entre a porcentagem de massa perdida ($\%m_p$) e as condições de T=30°C/UR=65% e T=25°C/UR=60%, obtidas pelo t teste para garrafas HDPE 3000 mL.



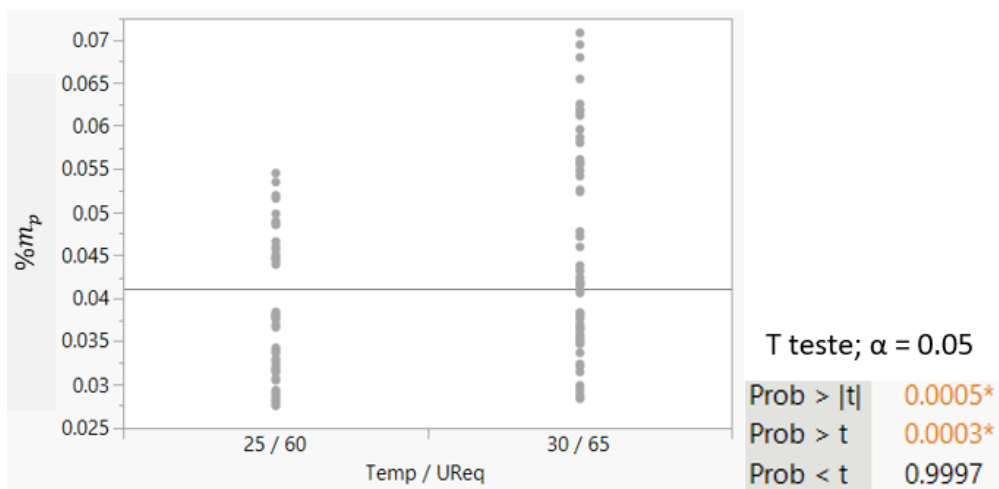
Fonte: Autoria Própria

Figura 16 – Análise estatística entre a porcentagem de massa perdida ($\%m_p$) e as condições de $T=30^{\circ}\text{C}/\text{UR}=65\%$ e $T=25^{\circ}\text{C}/\text{UR}=60\%$, obtidas pelo t teste para garrafas HDPE 500 mL.



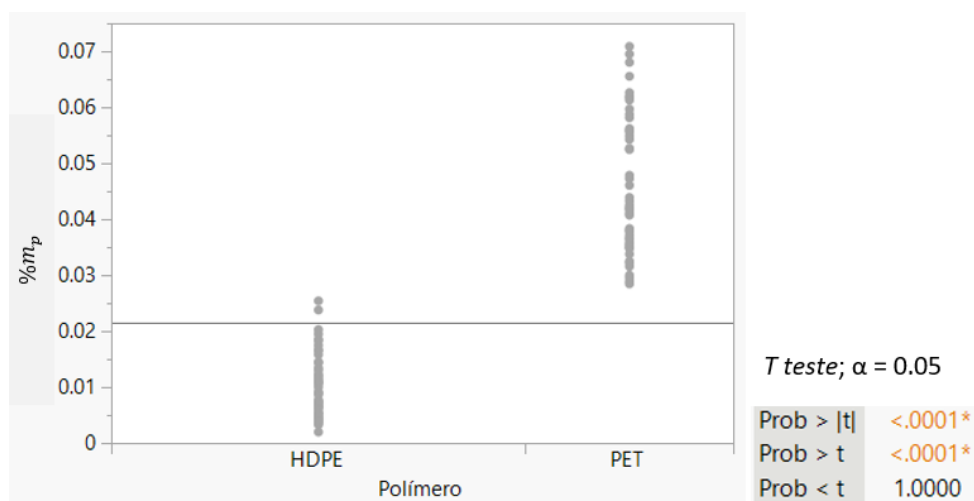
Fonte: Autoria Própria

Figura 17 – Análise estatística entre a porcentagem de massa perdida ($\%m_p$) e as condições de $T=30^{\circ}\text{C}/\text{UR}=65\%$ e $T=25^{\circ}\text{C}/\text{UR}=60\%$, obtidas pelo t teste para garrafas PET 3000 mL.



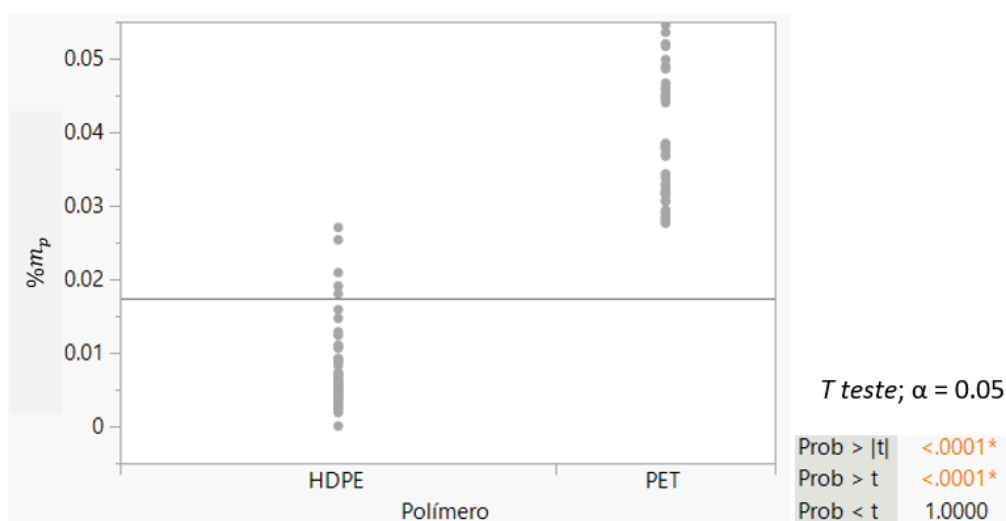
Fonte: Autoria Própria

Figura 18 – Análise estatística entre a porcentagem de massa perdida ($\%m_p$) e os polímeros PET e HDPE, obtidas pelo t teste, sob as seguintes condições experimentais: T = 30°C e UR = 65%.



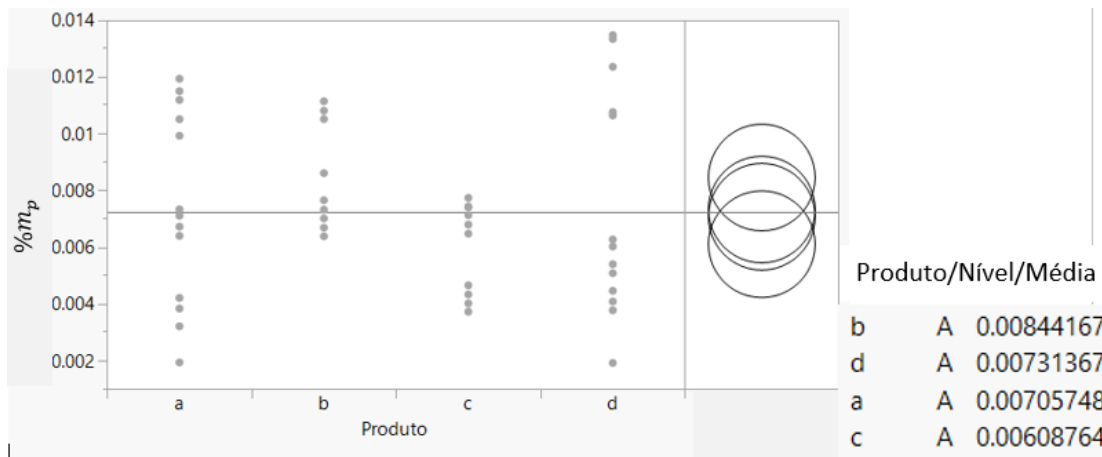
Fonte: Autoria Própria

Figura 19 – Análise estatística entre a porcentagem de massa perdida ($\%m_p$) e os polímeros PET e HDPE, obtidas pelo t teste, sob as seguintes condições experimentais: T = 25°C e UR = 60%.



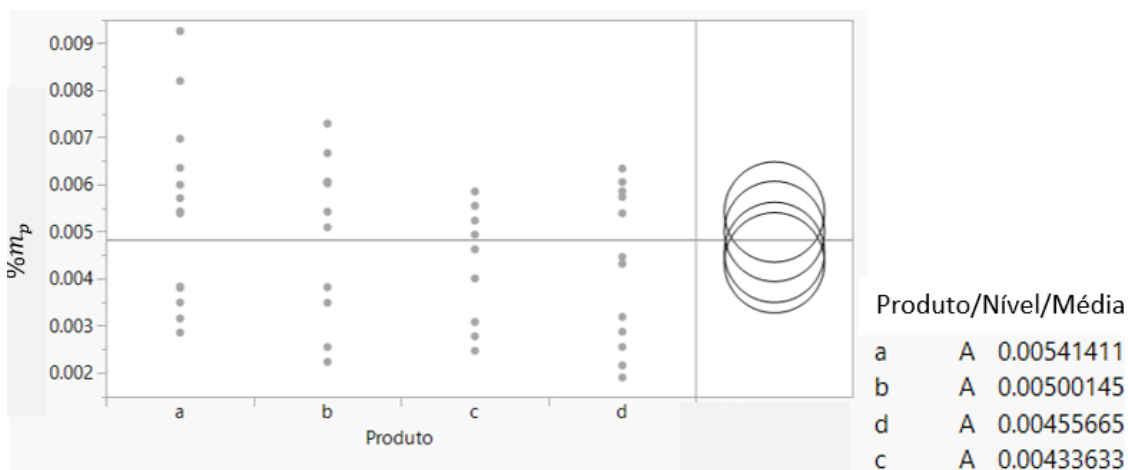
Fonte: Autoria Própria

Figura 20 – Análise estatística entre a porcentagem de massa perdida ($\%m_p$) e os diferentes tipos de produtos dispostos nas embalagens HDPE com volume de 3000 mL, obtida pelo Teste Tukey, sob as seguintes condições experimentais: T = 30°C e UR = 65%.



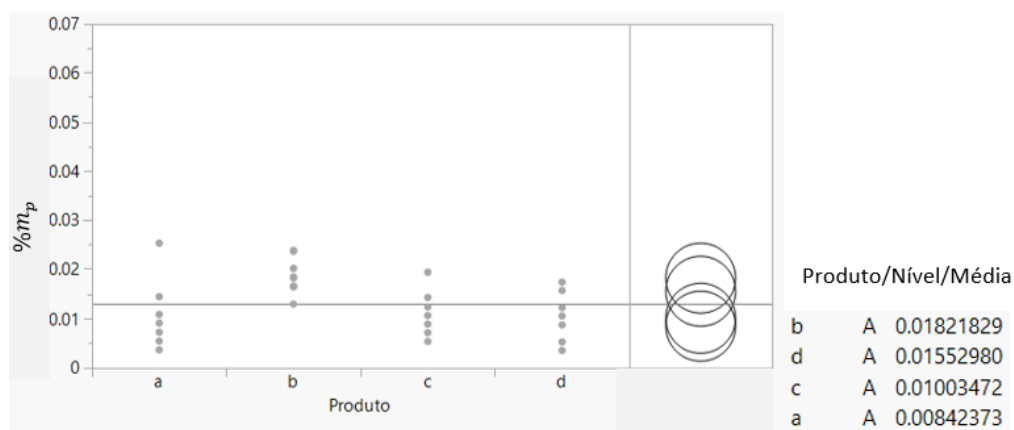
Fonte: Autoria Própria

Figura 21 – Análise estatística entre a porcentagem de massa perdida ($\%m_p$) e os diferentes tipos de produtos dispostos nas embalagens HDPE com volume de 3000 mL, obtida pelo Teste Tukey, sob as seguintes condições experimentais: T = 25°C e UR = 60%.



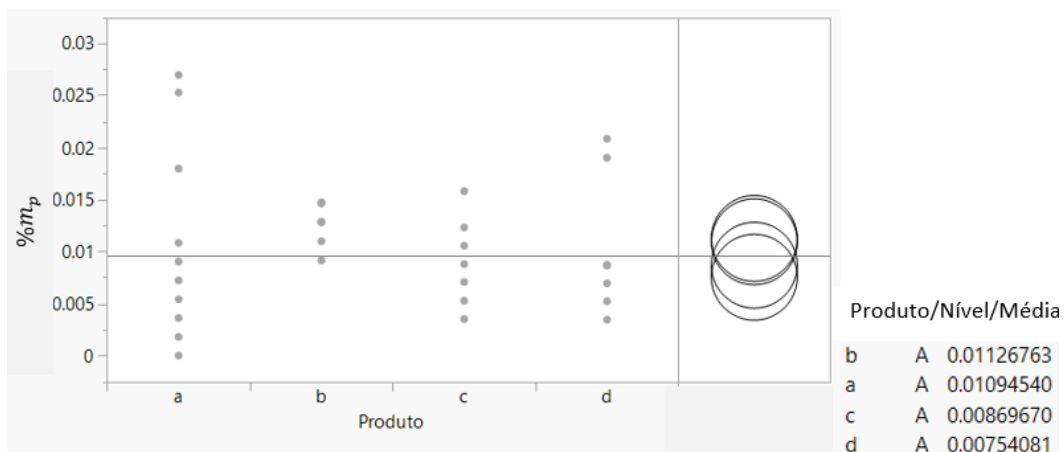
Fonte: Autoria Própria

Figura 22 – Análise estatística entre a porcentagem de massa perdida ($\%m_p$) e os diferentes tipos de produtos dispostos nas embalagens HDPE com volume de 500 mL, obtida pelo Teste Tukey, sob as seguintes condições experimentais: T = 30°C e UR = 65%.



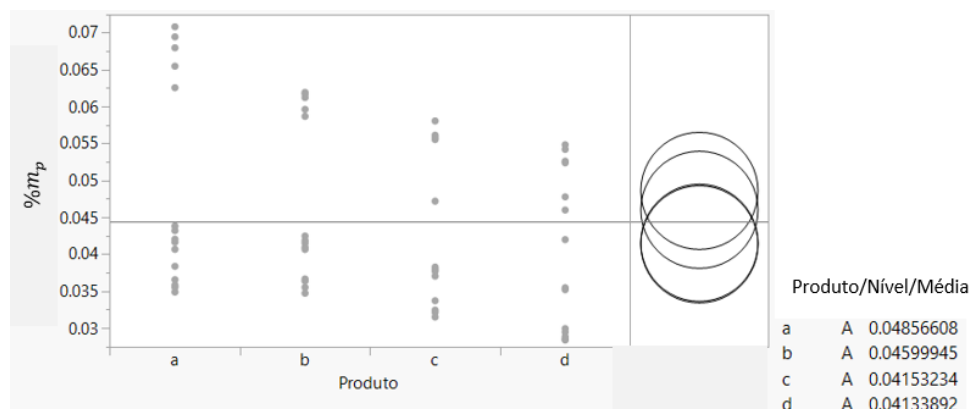
Fonte: Autoria Própria

Figura 23 – Análise estatística entre a porcentagem de massa perdida ($\%m_p$) e os diferentes tipos de produtos dispostos nas embalagens HDPE com volume de 500 mL, obtida pelo Teste Tukey, sob as seguintes condições experimentais: T = 25°C e UR = 60%.



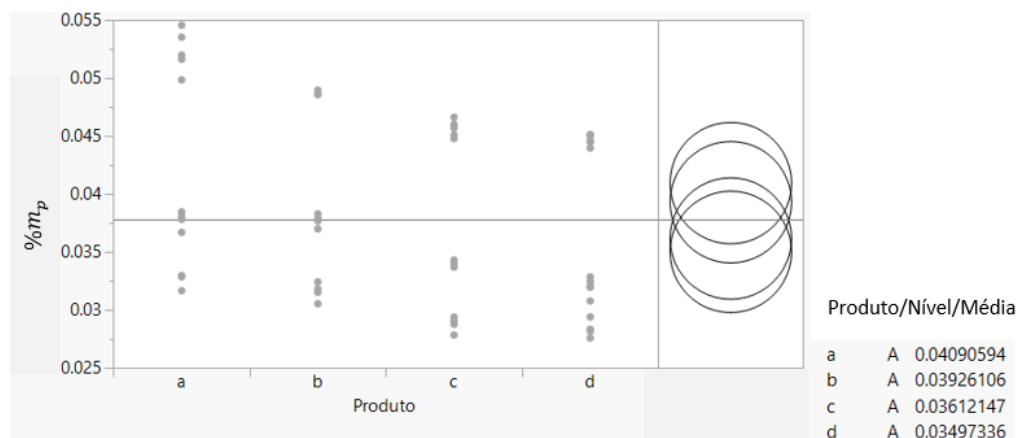
Fonte: Autoria Própria

Figura 24 – Análise estatística entre a porcentagem de massa perdida ($\%m_p$) e os diferentes tipos de produtos dispostos nas embalagens PET com volume de 3000 mL, obtida pelo Teste Tukey, sob as seguintes condições experimentais: T = 30°C e UR = 65%.



Fonte: Autoria Própria

Figura 25 – Análise estatística entre a porcentagem de massa perdida ($\%m_p$) e os diferentes tipos de produtos dispostos nas embalagens PET com volume de 3000 mL, obtida pelo Teste Tukey, sob as seguintes condições experimentais: T = 25°C e UR = 60%.



Fonte: Autoria Própria

Para o *test t* foi considerado o limite do erro tipo I e, adotou-se um nível de significância (α) igual a 0,05. Dessa forma, a probabilidade de que a diferença encontrada no estudo não seja verdadeira é de apenas 5%. Se o valor-p for menor que 0,05, deve-se rejeitar a hipótese nula de que não há diferença entre as médias e concluir que existe uma diferença significativa. Se o valor-p for maior

que 0,05, não há evidências suficientes para concluir que existe uma diferença significativa entre as amostras.

Analisando os resultados do teste *t*, verifica-se que todos os parâmetros analisados demonstraram um *p* valor menor que 0,05. Dessa forma, pode-se concluir que há evidências suficientes para se rejeitar a hipótese nula, o que indica diferenças significativas entre os dados amostrados. Assim, quando comparados os valores para diferentes polímeros, percebe-se que a perda de massa, em gramas, através do PET é maior que o de HDPE, assim como a perda de massa, em gramas, é maior para as condições mais elevadas de temperatura e umidade relativa e a perda de massa, em porcentagem, é maior em tamanhos menores de garrafa. Sendo essa diferença significativa, conclui-se, então, pela continuidade do estudo destes parâmetros, a fim de entender qual é o princípio que gera essa diferença e o fato dela se tornar significativamente diferente em termos estatísticos. Algumas razões pelas quais estes parâmetros apresentaram diferenças significativas na perda de massa já foram explicitadas no item 4.1 deste trabalho. Outras, são apresentadas ao longo deste item 4.2.

O teste de *Tukey* é um procedimento de comparação múltipla de etapa única e teste estatístico. Ele pode ser usado para encontrar meios significativamente diferentes uns dos outros, por meio das médias de duas em duas amostras. O software JMP calcula e ilustra, de forma visual, se há diferença significativa entre as amostras por meio de letras. Basicamente, as amostras denotadas pelas mesmas letras não possuem evidência suficiente de diferença significativa, enquanto que as denotadas por letras diferentes apresentam diferenças significativas.

Sabendo disso, observa-se que para todos os parâmetros testados, como diferentes polímeros, diferentes condições ambientais e diferentes tamanhos de embalagens, a perda de massa apresentar o mesmo conjunto de letras para os diferentes produtos. Portanto, não há evidências suficientes para indicar diferença significativa entre elas. Assim, não se faz necessário maiores aprofundamentos para essa análise, em termos de perda de massa.

Com os dados gerados a partir das análises estatísticas apresentadas nas Figuras de 13 a 25, construiu-se a Tabela 2, na qual pode-se observar quais os parâmetros que apresentaram diferença significativa na perda de massa.

Tabela 2 – Análises estatísticas realizadas e verificação da existência de diferença significativa entre os parâmetros avaliados

Análises	Apresentam Diferença Significativa	Não Apresentam Diferença Significativa
Diferentes Polímeros	x	
Diferentes Condições Ambientais	x	
Diferentes Tamanhos*	x	
Diferentes Fórmulas		x

*Apenas HDPE

Fonte: Aatoria Própria

A primeira análise a ser feita sobre os resultados apresentados na Tabela 2 refere-se à diferença significativa entre os tipos de polímeros utilizados na fabricação das embalagens. As embalagens de PET e HDPE apresentarem perda de massa significativamente diferente, sendo que, no PET, observou-se uma perda de massa de, aproximadamente, seis vezes maior quando comparado a HDPE, conforme pode ser visualizado na Tabela 2, na qual são relacionadas as médias de perda de massa entre todos os produtos para as respectivas embalagens, volumes e condições ambientais.

Conforme já mencionado no Item 4.1, a considerável diferença observada entre a perda de massa nos dois tipos de embalagem é justificada pelas características dos materiais que as compõem. Enquanto o PET possui oxigênios em sua estrutura da cadeia polimérica, o HDPE é caracterizado pela ausência de oxigênio, apresentando cadeia predominantemente apolar⁷, linear, altamente cristalina e com baixo teor de ramificação⁹, características estas que dificultam a passagem do soluto. A espessura da embalagem também é um fator que influencia o transporte de massa. Sendo a espessura do PET, aproximadamente, 35 % menor que a do HDPE, a difusividade de água no PET é mais fácil, quando comparada ao outro material.

A diferença significativa entre as condições ambientais de temperatura e umidade relativa interna avaliadas (30°C e 65% UR *versus* 25°C e 60% UR), pode ser explicada pelo fato de que, quanto maior a temperatura maior será a agitação das moléculas e, conseqüentemente, maior a sua energia cinética⁸. O aumento dessa energia auxilia no movimento das moléculas de água para que se desprendam mais facilmente da solução. Tais fatos podem ser comprovados analisando os resultados obtidos para a perda de massa, que demonstram que, para todas os produtos e todas as embalagens avaliadas, a perda de massa é, é ligeiramente maior nas condições de 30 °C e 65% UR.

Em relação à perda de massa nos diferentes tamanhos de embalagens, a análise estatística indica que há diferença significativa quando este parâmetro é alterado. Conforme citado anteriormente, o transporte de massa através da embalagem ocorre por um processo puramente difusivo. Sendo assim, pode-se analisar este resultado partindo da Primeira Lei de Fick, reescrevendo o fluxo de massa difusivo na direção z ($J_{A,z}$) como a quantidade de massa (m) que atravessa uma determinada área (A_S) em um certo intervalo de tempo (t):

$$J_{A,z} = \frac{m}{A_S \cdot t} = -D_{AB} \left(\frac{dC_A}{dz} \right) \quad (5)$$

Integrando esta equação entre os pontos correspondentes ao início ($z = 0$) e ao final da trajetória de difusão ($z = \delta$), situados, respectivamente nas superfícies interna e externa da embalagem e que possuem as respectivas concentrações da espécie A, $C_{A,int}$ e $C_{A,ext}$:

$$m = A_S \cdot t \cdot D_{AB} \left(\frac{C_{A,int} - C_{A,ext}}{\delta} \right) \quad (6)$$

Lembrando que o produto da difusividade mássica e a variação da concentração entre os dois pontos considerados pode ser escrito em termos da permeabilidade da água através das embalagens, a Equação (6) pode ser reescrita em termos deste parâmetro, resultando na Equação (7). Nesta equação, o subíndice T presente em alguns parâmetros indica que se tratam de valores teóricos, já definidos no banco de dados da P&G e utilizados pela Companhia como uma referência para os cálculos de perda de massa dos seus produtos.

$$m = A_{ST} \cdot t \cdot \frac{k \cdot \Delta p}{\delta_T} \quad (7)$$

Sendo m a quantidade de massa perdida pela difusão na embalagem (g); A_{ST} a área superficial teórica da embalagem (m^2); t o tempo de análise (h); k a permeabilidade da água no polímero (g/m.h); Δp a diferença entre a pressão parcial da umidade dentro da garrafa e no ambiente externo (%); e δ_T a espessura teórica média da parede da embalagem (m).

A Equação (7) evidencia a quantidade de massa perdida é diretamente proporcional à área superficial da embalagem em contato com o produto. Assim, torna-se evidente que, quanto maior for a embalagem e, conseqüentemente, maior a sua área superficial, maior também será a quantidade de massa perdida. Contudo, se analisada a proporção de massa perdida em relação ao volume de produto adicionado na embalagem é possível inferir que as perdas de produto nas embalagens de menor volume são, proporcionalmente, maiores do que nas garrafas com volume maior. Isso pode ser explicado pelo fato de que, as menores embalagens resultam no contato de uma maior quantidade de produto com a parede. Já nas embalagens maiores, a quantidade de produto em contato com a parede é, proporcionalmente, menor, dificultando, assim, a permeação.

Ainda de acordo com os resultados da análise estatística, não foram observadas diferenças significativas de perda de massa em relação aos quatro tipos de produtos avaliados. Embora os produtos possuam formulações muito distintas, uma possível justificativa para este resultado pode ser obtida pela análise da atividade de água das amostras.

A atividade de água é definida como a relação entre a pressão de vapor da água presente no produto, no seio da fase fluida, e a pressão de vapor de água pura à mesma temperatura. Seu valor varia numa escala de 0 a 1, onde 1 representa a água pura⁹.

É importante ressaltar que a atividade de água e o teor de umidade são parâmetros distintos. Enquanto o teor de umidade indica o percentual de toda água presente na amostra, a atividade de água, em termos práticos, representa

a disponibilidade de água em se desprender do material. Muitas vezes, produtos com diferentes teores de umidade apresentam a mesma atividade de água⁹.

Por meio da forma rearranjada da Primeira Lei de Fick apresentada na Equação (7), observa-se que a diferença nas pressões parciais de umidade (Δp) representa, nesta equação, a força motriz para a transferência de massa, uma vez que a quantidade de massa perdida é diretamente influenciada por Δp . Assim, para produtos distintos, com diferentes pressões parciais de umidade, haverá diferença na quantidade de massa perdida.

As diferentes formulações avaliadas não influenciam nos demais parâmetros, uma vez que, todos os produtos foram submetidos ao mesmo tempo de análise e os parâmetros como área superficial, espessura da parede e permeabilidade de água na embalagem são funções apenas do material.

Sabendo disso e, a fim de esclarecer os motivos pelos quais os diferentes produtos não apresentarem diferenças significativas de perda de massa, mesmo com características e concentrações de água significativamente diferentes, foi realizado um teste de umidade. Os resultados deste teste estão detalhados na sequência.

4.3 Análises da Umidade média dos Produtos

A umidade média dos produtos foi analisada com o intuito de compreender a razão pela qual, de acordo com as análises estatísticas, não há diferença significativa de perda de massa entre produtos com formulações e concentrações de água significativamente diferentes.

Com o auxílio de um *data logger*, coletou-se, durante 60 horas, os dados de umidade dos produtos dispostos na câmara climática de 30 °C e 65% de umidade relativa. Vale lembrar que a formulação e a concentração de água dos produtos são diferentes. Embora as informações exatas destes parâmetros não possam ser divulgadas devido à política de confidencialidade da Companhia Procter & Gamble, é possível informar que o produto P1 possui a maior concentração de água em sua formulação, enquanto o produto P4, a menor.

Os resultados médios de umidade para os produtos que possuem as maiores concentrações de água (P1 e P2) e a menor concentração de água (P4), estão apresentados na Tabela 3. O produto P3 não foi analisado por possuir uma concentração de água intermediária e, sendo assim, a umidade média deste produto se encontra, obviamente, entre as obtidas pelos produtos P2 e P4.

Tabela 3: média de umidade para os diferentes produtos analisados com diferentes concentrações de água

Produto	Média de Umidade
P1	100%
P2	97%
P4	96%

Fonte: Autoria Própria

Como mostrado na Tabela 3, apesar de as concentrações de água em cada produto serem significativamente diferentes, a média de umidade entre eles é bastante próxima, indicando, assim, que a disponibilidade de água ou a atividade de água das fórmulas são similares.

Conforme mencionado anteriormente, a alteração do tipo produto interfere na quantidade de massa perdida nos casos em que a diferença de pressão parcial de umidade entre eles também for distinta. No entanto, se a média de umidade dos diferentes produtos for próxima, conforme observado nos resultados da Tabela 3, não haverá, de fato, alteração na quantidade de massa que difunde pela embalagem, uma vez que, os demais parâmetros são funções apenas do tipo de material e não do produto.

Diante destes resultados, é possível compreender o fato de a análise estatística ter indicado que não há diferença significativa na perda de massa entre os diferentes produtos testados.

Para a Companhia Procter & Gamble, este é um excelente resultado e permite uma das simplificações propostas neste trabalho. A partir desta conclusão, verifica-se que não há a necessidade de gerar recomendações diferentes para cada tipo de produto, pertencente ao setor de Cuidados de Tecido, em relação às quantidades que devem ser adicionadas às embalagens.

Se os outros parâmetros são mantidos constantes, como tipo e tamanho de garrafa, além das mesmas condições ambientais, uma única recomendação é válida para as diferentes formulações.

Em toda a América Latina, o setor de cuidados de tecido da Companhia trabalha, atualmente, com cerca de 20 tipos diferentes de tamanhos de garrafas utilizadas nos seus produtos. Além disso, sabendo que a mudança no tamanho/volume da garrafa ocorre frequentemente e que a alteração deste parâmetro implica, atualmente, na necessidade de vários testes laboratoriais, uma possível simplificação nesta variável pode ser interessante para os objetivos da empresa.

Pensando nisso, o último fator a ser analisado neste trabalho é a perda de massa dos produtos dispostos em embalagens fabricadas com o mesmo polímero, porém, variando-se o tamanho das embalagens. Esta análise será realizada buscando uma relação matemática que seja capaz de prever a perda de massa nos diferentes tamanhos de embalagens sem a necessidade de realização de tantos testes laboratoriais, como é feito atualmente.

4.4 Previsão da perda de massa por meio de relação matemática

Buscando uma relação matemática que seja capaz de prever a perda de massa experimental em função dos diferentes tamanhos de embalagem, a variável permeabilidade da Equação (7) foi calculada com base em dados obtidos experimentalmente, considerando-se a embalagem HDPE nos dois volumes testados neste trabalho: 3000 mL e 500 mL. A previsão da perda de massa foi pensada, inicialmente, apenas para garrafas HDPE por ser a principal embalagem utilizada em toda a América Latina. Além disso, devido à limitação de espaço nas câmaras climáticas pertencentes ao setor de Cuidados de Tecido, a realização de testes com uma segunda opção de volume de PET não foi possível. Por isso, nesse momento, o estudo segue direcionado as garrafas HDPE.

Para o cálculo da permeabilidade, considerou-se os valores experimentais de perda de massa através das embalagens (m_p), medidos mensalmente, para todas as formulações testadas e para as 5 amostras de cada produto, por um

período total de três meses, calculados pela Equação (3). Para a diferença de pressão parcial, agora denotada como Δp_C , considerou-se uma estimativa de umidade média para os produtos dentro da embalagem igual a 100% e fora da embalagem, nas condições ambientais utilizadas nos demais testes: 65% e 60%. Além disso, foram utilizados também os valores reais das áreas superficiais e da espessura dos dois tamanhos de embalagens, medidos pelo equipamento *CT Scan* e denotados, respectivamente, como $A_{S_{Real}}$ e δ_{Real} . Novamente, devido às políticas de confidencialidade da Companhia, os valores de área superficial e da espessura real das embalagens não serão apresentados.

Com base nestes parâmetros e na forma modificada da Primeira Lei de Fick, a permeabilidade calculada (k_C) pode ser definida como:

$$k_C = \frac{m_p \cdot \delta_{Real}}{A_{S_{Real}} \cdot t \cdot \Delta p_C} \quad (8)$$

Sendo m_p a quantidade de massa perdida pela difusão na embalagem (g), obtida experimentalmente e calculada pela Equação (3); δ_{Real} a espessura real da parede da embalagem (m); $A_{S_{Real}}$ a área superficial real da embalagem (m²); t o tempo de análise (h); Δp_C a diferença entre a pressão parcial da umidade dentro da garrafa e no ambiente externo (%);

Os valores médios de permeabilidade calculada para os produtos nas embalagens HDPE 3000 mL e HDPE 500 mL, nas duas condições ambientais, são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Valores de permeabilidade calculados por meio de dados empíricos para os tamanhos de embalagem e as condições ambientais testadas.

Volume da Embalagem (mL)	Permeabilidade calculada k_C (g/m.h)	
	T=30°C; UR=65%	T=25°C; UR=60%
3000	7,760E-08	6,085E-08
500	6,700E-08	5,260E-08

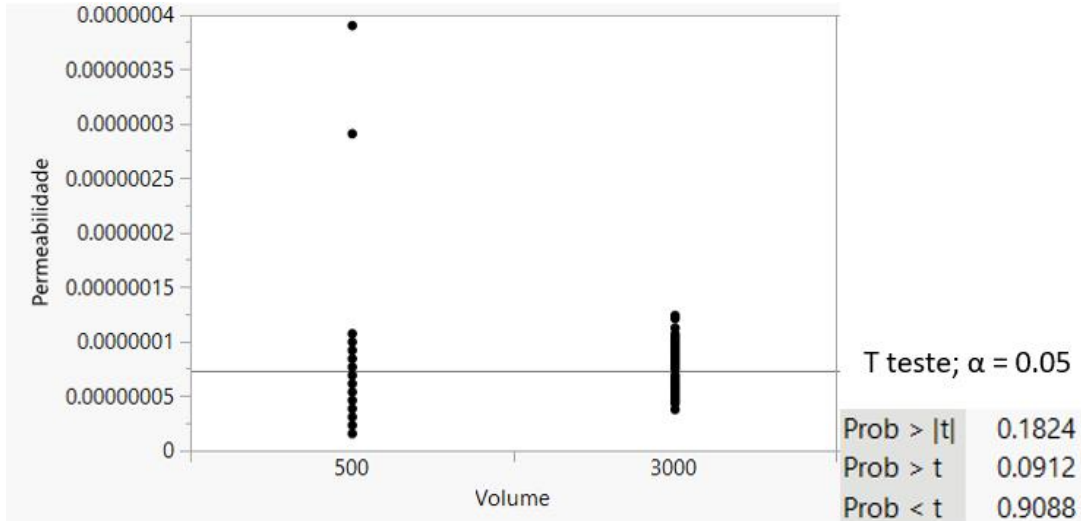
Fonte: Autoria Própria

Com os dados médios de permeabilidade apresentados na Tabela 4, observa-se que, para a mesma condição climática, os valores de permeabilidade são relativamente próximos para as garrafas HDPE 3000 mL e 500 mL. Isso

pode ser justificado pelo fato de que a permeabilidade é um parâmetro que estima a quantidade de massa de produto que difunde através de 1 metro do polímero em 1 hora. Portanto, não é um parâmetro dependente do volume. Assim, como ambas as garrafas relacionadas na Tabela 4 são fabricadas com o mesmo polímero e estão sendo avaliadas com os mesmos produtos, era esperado que os valores de permeabilidade fossem próximos.

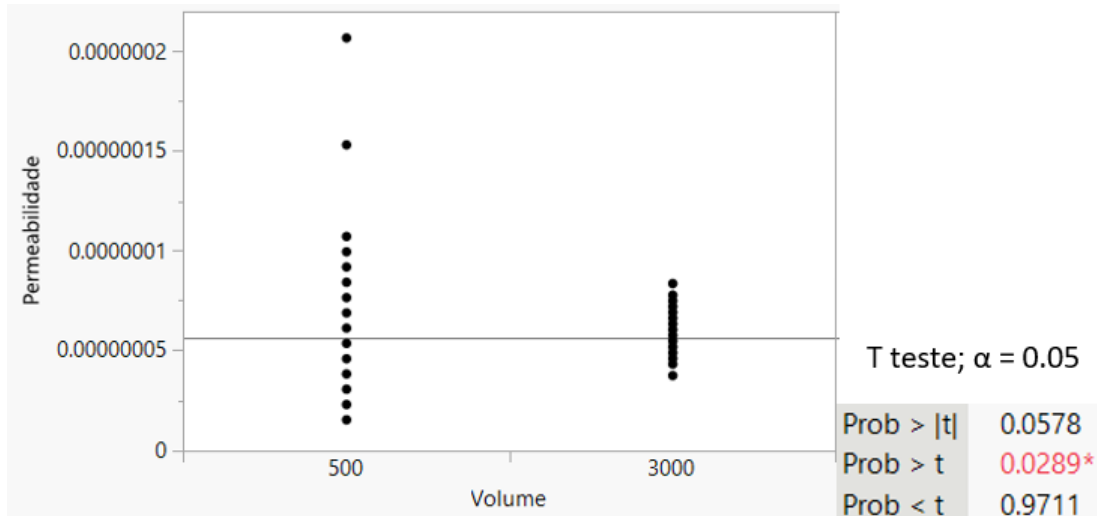
Com a proximidade dos valores mencionados acima, foi calculado o valor de permeabilidade para cada amostra e, então, realizou-se uma nova análise estatística para verificação da relação entre a permeabilidade e os volumes avaliados. Esta análise foi realizada com o auxílio do software JMP e os resultados estão apresentados nas Figuras 26 e 27.

Figura 26 – Análise estatística entre os valores de permeabilidade e as embalagens HDPE com volumes de 3000 mL e 500 mL, obtidas pelo t teste, sob as seguintes condições experimentais: T = 30°C e UR = 65%.



Fonte: Autoria Própria

Figura 27 – Análise estatística entre os valores de permeabilidade e as embalagens HDPE com volumes de 3000 mL e 500 mL, obtidas pelo t teste, sob as seguintes condições experimentais: T = 25°C e UR = 60%.



Fonte: Autoria Própria

A análise estatística apresentada nas Figuras 26 e 27 indicam que, dentro das mesmas condições ambientais, os valores de permeabilidade não apresentaram diferença estatística significativa em relação aos diferentes tamanhos de embalagem avaliados. Essa conclusão era esperada pelo fato de que a permeabilidade é uma propriedade intensiva, ou seja, independe da quantidade da amostra, sendo, portanto, uma característica que relaciona apenas o soluto e o material. Ela representa a massa de soluto capaz de atravessar um metro de parede do material a cada tempo. Isso fica evidente quando se analisa a unidade deste parâmetro: g/m.h. Portanto, sendo uma propriedade intensiva, o volume da embalagem, que reflete na quantidade de material que o soluto terá de atravessar, não influencia no parâmetro permeabilidade.

A fim de comparar e validar os resultados obtidos, os valores de permeabilidade calculados pela Equação (8), bem como, os parâmetros reais de espessura e área superficial das embalagens, foram utilizados para um novo cálculo de perda de massa, utilizando a Equação (7). Os resultados dessa perda de massa calculada (m_c) estão apresentados na Tabela 5. Nesta tabela são relacionados também, dados de perda de massa históricos que fazem parte dos registros da P&G (m_h) e os dados de perda obtidos experimentalmente (m_p).

Tabela 5 – Dados de perda de massa calculados, obtidos por meio de dados históricos e dados experimentais, referentes à embalagem HDPE em diferentes volumes, nas seguintes condições ambientais: T=30°C e UR=65%; T=25°C e UR=60%.

Volume da Embalagem (mL)	Perda de massa calculada - m_c (g/mês)		Perda de massa pelos dados históricos - m_h (g/mês)		Perda de massa pelos dados experimentais m_p (g/mês)	
	T=30°C; UR=65%	T=25°C; UR=60%	T=30°C; UR=65%	T=25°C; UR=60%	T=30°C; UR=65%	T=25°C; UR=60%
360	0,128	0,114	0,17	0,17	-	-
500	0,095	0,085	0,15	0,13	0,07	0,06
600	0,103	0,092	0,19	0,19	-	-
800	0,141	0,127	0,2	0,16	-	-
1000	0,151	0,136	N/A	N/A	-	-
1200	0,178	0,159	0,21	0,21	-	-
1200	0,167	0,150	N/A	0,16	-	-
1500	0,191	0,171	0,23	0,19	-	-
2000	0,228	0,205	N/A	0,16	-	-
2000	0,226	0,203	0,27	0,27	-	-
3000	0,248	0,222	N/A	0,18	0,26	0,21
3000	0,280	0,251	0,28	0,28	-	-
4000	0,248	0,222	0,28	0,28	-	-
6000	0,366	0,328	N/A	N/A	-	-

*N/A: Não há dados; *(-): Não calculado.

Fonte: Autoria Própria

Pela análise dos dados da Tabela 5, é possível verificar que os valores de perda de massa calculados por meio do valor de permeabilidade estimado estão próximos aos valores obtidos experimentalmente. Embora haja uma pequena diferença entre estes valores, pode-se inferir que a relação matemática utilizada para o cálculo da permeabilidade descreveu de forma satisfatória os dados obtidos experimentalmente, o que direciona, dessa forma, para a validação da relação proposta.

Apesar dos valores de perda de massa calculados e obtidos experimentalmente estarem muito próximos, ainda assim, existe uma diferença entre eles. Para entender se esses valores poderiam trazer prejuízo a empresa, quando no futuro for trabalhado apenas com os cálculos matemáticos para essa previsão, foi calculado o desvio padrão que a linha operacional possui e o desvio padrão entre os valores de perda de massa calculados e o experimental. Para ambos os desvios, foram considerados nível sigma (σ) igual a três. Os resultados podem ser visualizados na Tabela 6.

Tabela 6 – Valores de desvio padrão pertencentes a linha operacional e referentes aos resultados de perda de massa calculados e experimentais.

Desvio padrão da linha operacional		Desvio padrão para a permeabilidade	
Mínimo Desvio Padrão	Máximo Desvio Padrão	Mínimo Desvio Padrão	Máximo Desvio Padrão
3,25	5,2	0,007	0,018

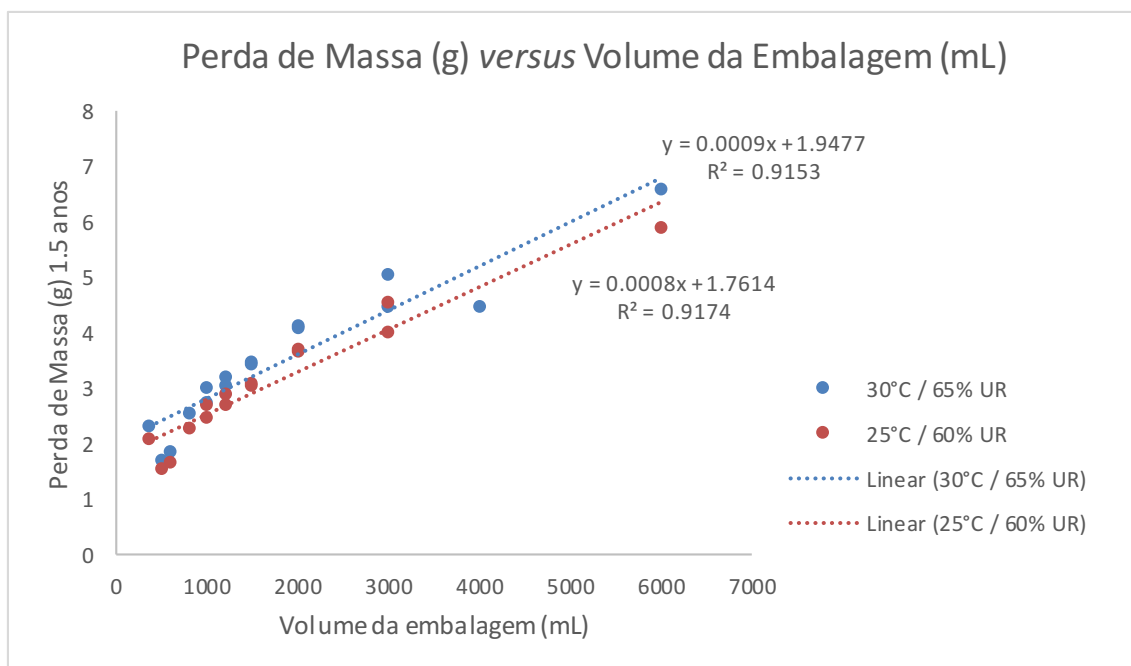
Fonte: Autoria Própria.

Por meio da Tabela 6 é possível perceber que os dados de desvio padrão referentes aos valores de perda de massa calculado e experimental, são muito menores quando comparados aos desvios padrões totais da linha operacional. Assim, pode-se inferir, que a pequena variação observada entre os dados de perda de massa calculados e os experimentais não serão significativos quando aplicados e somados à variação operacional total encontrada na linha, podendo, portanto, serem aplicados de forma satisfatória na predição da perda de massa.

Diante deste resultado, utilizou-se a Equação (7), juntamente com os valores de permeabilidade calculados e os dados reais de espessura e área superficial de cada embalagem, obtidos por meio do equipamento de *CT Scan*, para prever a perda de massa através de diferentes tamanhos de embalagem utilizados pela Procter & Gamble em toda a América Latina.

A perda de massa foi estimada para um tempo igual a 1,5 ano e em ambas as condições ambientais analisadas nos demais testes. Os resultados, em função do volume da embalagem, foram plotados e são apresentados na Figura 28. A estes dados foram ajustadas duas equações e o coeficiente de determinação, R^2 , foi utilizado como parâmetro para verificação do ajuste das equações aos dados calculados.

Figura 28 - Perda de massa estimada para um período de 1,5 ano em função do volume da embalagem, avaliada nas seguintes condições ambientais: T=30°C e UR=65%; T=25°C e UR=60%.



Fonte: Autoria Própria.

Analisando o gráfico apresentado na Figura 28, observa-se que ambas as curvas apresentaram um bom ajuste aos dados experimentais, com R^2 superior a 0,9 em ambos os casos. Assim, pode-se inferir que as equações obtidas são capazes de prever a perda de massa que o produto sofrerá, em diferentes volumes de embalagem, ao final de um ano e meio de tempo de prateleira. Para facilitar a visualização, as relações matemáticas propostas neste trabalho para prever a perda de massa em diferentes tamanhos de embalagens, nas condições ambientais de temperatura e umidade relativa avaliadas são sintetizadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Equações propostas para a predição da perda de massa dos produtos em diferentes volumes de embalagem, ao final de um ano e meio de tempo de prateleira, submetidas à duas condições ambientais de temperatura e umidade relativa.

Condição Ambiental	Equação proposta
30°C / 65% UR	$Perda\ de\ Massa = 9.10^{-4} \cdot V_{Embalagem} + 1,9477$
25°C / 60% UR	$Perda\ de\ Massa = 8.10^{-4} \cdot V_{Embalagem} + 1,7614$

Fonte: Autoria Própria.

Por meio das equações propostas e apresentadas na Tabela 7, o setor de desenvolvimento de embalagens da Unidade de Cuidados de Tecido será capaz de indicar à linha de produção, sem a necessidade de testes laboratoriais, qual é a quantidade extra de produto que deve ser adicionada aos diferentes tamanhos de embalagens para compensar a perda de massa ao longo do tempo e garantir ao cliente que, ao final do prazo de validade, a qualidade do produto e a quantidade especificada na embalagem sejam mantidas.

5. CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados, pode-se afirmar o principal objetivo deste trabalho foi alcançado, uma vez que, foram obtidas expressivas simplificações para a redução da quantidade de testes laboratoriais que o setor de desenvolvimento de embalagens realiza. Tais simplificações facilitam a recomendação que o setor faz à linha operacional em relação à quantidade extra de produto que deve ser adicionado às embalagens para compensar a perda de massa que ocorre durante o tempo de prateleira do produto.

Como resultado das análises realizadas as principais conclusões deste estudo, que levaram às simplificações supracitadas, foram:

- O comportamento matemático da perda de massa pelo tempo é linear. A partir deste resultado, verifica-se que não há necessidade de realização de três meses de testes a cada nova modificação de formulação ou embalagem, podendo-se, diante deste comportamento, realizar apenas um teste, com tempo inferior, e extrapolar os resultados para a quantidade de tempo desejada de prateleira;
- A perda de massa apresenta diferenças estatísticas significativas com a alteração do tipo do polímero utilizado na fabricação da embalagem, do volume da embalagem e das condições ambientais de temperatura e porcentagem de umidade relativa. Verificou-se que, devido às características estruturais dos materiais, as perdas são mais expressivas quando a embalagem é fabricada em polietileno tereftalato (PET) do que nas fabricadas em polietileno de alta densidade (HDPE). Em relação ao volume da garrafa, proporcionalmente, as perdas de massa foram maiores nas embalagens com menor volume, uma vez que a quantidade de produto em contato com a parede nestas garrafas é, proporcionalmente, maior do que nas garrafas maiores. Nas condições ambientais avaliadas, observou-se que o transporte de matéria foi facilitado quando os produtos foram dispostos na câmara climática com maior temperatura e maior umidade relativa.

- Não há diferenças estatísticas significativas de perda de massa entre os diferentes produtos do setor de cuidados de tecido. Esta conclusão leva à uma importante simplificação, tendo em vista que, demonstra que não são necessários testes distintos para diferentes formulações, sendo uma única recomendação, válida para diferentes categorias dentro do setor de cuidados de tecido.
- As equações propostas para análise da perda de massa através de embalagens com diferentes volumes foram validadas com os resultados de perda de massa experimental e são adequadas para prever a perda de massa sem a necessidade de testes laboratoriais. Esta simplificação é extremamente importante e refere-se à principal mudança no portfólio da Companhia Procter & Gamble: o volume das embalagens. Tendo equações capazes de prever essa perda de massa em diferentes volumes, mantendo o tipo de polímero, é possível calcular a quantidade de produto ideal a ser adicionada para garantir a qualidade e a quantidade de produto até o fim do seu prazo de validade.

Sabendo que mudanças significativas nas formulações dos produtos e no tipo de polímero das embalagens são raras dentro da Companhia e que, por parte da Organização Mundial da Saúde, não há qualquer previsão de mudança quanto às condições ambientais de testes, com os resultados obtidos neste trabalho, o setor de desenvolvimento de embalagens da empresa prevê não precisar realizar testes de perda de massa pelos próximos anos.

6. BIBLIOGRAFIA

1 INCROPERA, F.P. e DEWITT, D.P., **Fundamentos de transferência de Calor e Massa**, Ed. LTC-Livros Técnicos e Científicos, 5a. Edição, 2003.

2 ROBERTSON, G. L, **Food Packaging, Principles & Practices**, New York, Marcel DeKker 1993.

3 Disponível em: Acesso em: 09 de novembro de 2020

4 CREMASCO, M. A. **Fundamentos de Transferência de Massa**, 2ª edição,. São Paulo: Blucher, 2016.

5 NUNES, E. C. D. **Polímeros: conceitos, estrutura molecular, classificação e propriedades**. São Paulo: Erica, 2014

4,5 BROWN, Lawrence S.; HOLME, Thomas A. **Química geral: aplicada à engenharia**. 3. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2014.

6 WHO - World Health Organization. Annex 2 to WHO Technical Report Series, No. 953: Stability testing of active pharmaceutical ingredients and finished pharmaceutical products. Genebra: Suíça, 2013. Disponível em:

[https://www.who.int/medicines/areas/quality_safety/quality_assurance/Stability_ConditionsTable2UpdatedFeb2013.pdf]. Acesso em: Acesso em: 11 de

novembro de 2020.

7 MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**, São Paulo: Blucher, 1994

8 BROWN, Lawrence S.; HOLME, Thomas A. **Química geral: aplicada à engenharia**. 3. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2014

9 RANCO, B. D. G. de M., & LANDGRAF, M. **Microbiologia dos alimentos**. São Paulo: Atheneu, 1996.