

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
ENGENHARIA DE MATERIAIS

MAYRA FERNANDA ALVES

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE FILMES MULTICAMADAS APÓS A
TERMOFORMAGEM PARA USO EM EMBALAGENS DO TIPO *COOK IN*
PARA PRESUNTO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2017

MAYRA FERNANDA ALVES

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE FILMES MULTICAMADAS APÓS A
TERMOFORMAGEM PARA USO EM EMBALAGENS DO TIPO *COOK IN*
PARA PRESUNTO**

Defesa do trabalho de conclusão de curso apresentado ao departamento acadêmico de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Rosário
Coorientador: Prof. Diego Ruben Martin.

LONDRINA

2017



TERMO DE APROVAÇÃO

MAYRA FERNANDA ALVES

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE FILMES MULTICAMADAS APÓS A TERMOFORMAGEM PARA USO EM EMBALAGENS DO TIPO COOK IN PARA PRESUNTO

Trabalho de conclusão de curso apresentado no dia 07 de dezembro de 2017 como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Fábio Cezar Ferreira
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Química)

Prof^a. Dr^a. Caroline Maria Calliari
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Alimentos)

Prof. Dr. Francisco Rosário
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

Prof. Dr. Fabiano Moreno Peres
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)
Coordenador do Curso de Engenharia de Materiais

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso.”

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus e a Nossa Senhora por me darem forças para nunca desistir, mesmo diante aos muitos obstáculos.

Agradeço aos meus pais por acreditarem em mim e no meu sonho. Obrigada mãe por todos os conselhos e orações e obrigado pai por nunca me deixar faltar nada.

Obrigada minhas irmãs, Patrícia e Camila, por torcerem sempre para o meu bem e sucesso.

Agradeço também as Engenheiras Fernanda Lazzarin, Janaina Queiroz e Valéria Rosa, por estarem sempre dispostas a me ajudarem com minhas dúvidas.

Gostaria também de agradecer ao meu orientador Professor Doutor Francisco Rosário por aceitar, de prontidão, a enfrentar o desafio desse trabalho de conclusão de curso juntamente comigo. Obrigado por todos os ensinamentos.

Agradeço, também, ao meu coorientador Professor Diego Ruben Martin, por apoiar minhas ideias e me ajudar, as universidades precisam de mais professores como você.

Agradeço também ao meu namorado, amigo e companheiro Álvaro, que aguentou todo o meu estresse durante esse ano de TCCs.

Por fim, agradeço a todos os amigos, em especial à Emanuelle Thomazini e à Marina Modolo, que estiveram ao meu lado, me incentivando, dando ideias e me apoiando. Sem vocês a faculdade não teria sentido.

RESUMO

ALVES, M.F. 2017. **Avaliação da eficiência de filmes multicamadas após a termoformagem para uso em embalagens do tipo cook in para presunto.** 50 f. Exame de qualificação do trabalho de conclusão de curso – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2017.

As embalagens flexíveis têm desempenhado um importante papel para as indústrias alimentícias. Essas acompanham as exigências da sociedade fazendo-se uso de tecnologias para ampliar suas funções. Os filmes multicamadas, produzidos por meio da coextrusão, são um exemplo disso, pois conseguem a integração de propriedades de diferentes materiais termoplásticos em um mesmo recipiente. Esses filmes são usados comumente para serem transformados, por meio da termoformagem, em embalagens para produtos cárneos. Porém, como esse processo pode alterar significativamente as propriedades do material, esse trabalho vem para avaliar a eficiência de um filme coextrusado, composto por sete camadas, antes e após a termoformação, no formato de embalagens flexíveis tipo cook in para presunto, quanto aos perfis de espessura total, espessura das camadas individuais através da microscopia óptica, taxa de permeabilidade ao oxigênio, resistência a perfuração e eficiência do ionômero Surlyn na camada interna. Pode-se verificar que o processo de conformação é capaz de alterar, de forma significativa, as propriedades dos filmes, e que as regiões dos cantos são as mais afetadas, tornando-se vulneráveis em relação a perfuração e permeabilidade ao oxigênio. Pode-se ainda observar que o Surlyn, presente na composição da camada interna do filme, ajuda na não alteração da força de selagem, mesmo com a presença de gordura animal. Por meio das análises dos resultados, este trabalho pode propor alterações nos processos para que os problemas encontrados fossem evitados.

Palavras-chave: Embalagem flexível. Conformação. Coextrusão. Propriedades.

ABSTRACT

ALVES, M. F. 2017. **Evaluation of the efficiency of multilayer films after thermoforming for use in cook in packages for ham.** 2017. 50 sheets. Qualifying examination of the course conclusion work – Academic Department of Materials Engineering, Federal Technological University of Parana. Londrina, 2017.

Flexible packaging has played an important role for the food industry. These follow the demands of society by making use of technologies to expand their functions. The multilayer films, produced by means of coextrusion, are an example of this, since they can integrate the properties of different thermoplastic materials in the same container. These films are commonly used to be processed, through thermoforming, into packaging for meat products. However, because this process can significantly alter the properties of the material, this work comes to evaluate the efficiency of a coextruded film, composed of seven layers, before and after the thermoforming, in the form of flexible containers in cook in type for ham, as for the profiles of total thickness, thickness of the individual layers through optical microscopy, oxygen permeability rate, drilling resistance and efficiency of the Surlyn ionomer in the inner layer. It can be verified that the conformation process is capable of significantly altering the properties of the films, and that the regions of the corners are the most affected, becoming vulnerable in relation to perforation and permeability to oxygen. It may further be noted that Surlyn, present in the composition of the inner layer of the film, assists in the non-change in the sealing force, even with the presence of animal fat. Through the analysis of the results, this work can propose changes in the processes so that the problems found were avoided.

Keywords: Flexible packaging. Conformation. Coextrusion. Properties.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura química do polietileno.....	20
Figura 2 – Estrutura molecular do copolímero de etileno e álcool vinílico	22
Figura 3 – Exemplo de um filme multicamada com a presença do copolímero de etileno e álcool vinílico	23
Figura 4 – Alguns tipos de <i>grades</i> de EVOH	24
Figura 5 – Gráfico dos valores de TPO ₂ em relação a umidade relativa.....	25
Figura 6 – Estrutura química das poliamidas	28
Figura 7 – Diagrama do ácido etileno metacrílico neutralizado com sódio	29
Figura 8 – Processo de extrusão <i>blow</i>	31
Figura 9 – Sistema de extrusão cast: (a): A - extrusora, B - matriz plana, C - resfriamento, D - acabamento final, (b): A, B, C - múltiplas camadas	31
Figura 10 – Etapas da termoformação	33
Figura 11 – Esquema de um equipamento para tratamento corona	35
Figura 12 – Bandeja de embalagens tipo cook in para presunto.....	37
Figura 13 – Máscara com amostra acoplada para uso no equipamento MOCON OX-TRAN...39	
Figura 14 – Suporte usado no dinamômetro para o ensaio de perfuração.....	40
Figura 15 – Espessuras encontradas nas laterais do filme multicamadas plano no primeiro metro.....	42
Figura 16 – Espessuras encontradas nas laterais do filme multicamadas plano no décimo segundo metro de bobina.....	43
Figura 17 – Espessuras encontradas nas laterais do filme multicamadas plano no vigésimo terceiro metro de bobina.....	43
Figura 18 – Resultados da análise de espessura da bandeja 1.....	44
Figura 19– Resultados da análise de espessura da bandeja 2.....	45
Figura 20 – Resultados da análise de espessura da bandeja 3.....	46
Figura 21 – Microscopia óptica do filme plano com aumento de 20x.....	48
Figura 22 – Microscopia óptica do filme plano com aumento de 20x.....	48
Figura 23 – Microscopia óptica do filme termoformado com aumento de 50x.....	49
Figura 24 – Microscopia óptica do filme termoformado com aumento de 10x.....	50
Figura 25 – Microscopia óptica do filme termoformado com aumento de 10x.....	50

Figura 26 – Microscopia óptica do filme termoformado com aumento de 10x.....	51
Figura 27 – Gráfico da variação de alongamento antes da ruptura (em milímetros) obtido através dos resultados do teste de perfuração.....	56
Figura 28 – Gráfico da variação da força de ruptura em kgf obtido através dos resultados do teste de perfuração.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características e aplicações dos diferentes tipos de <i>grades</i> de EVOH.....	25
Tabela 2 – Resultados da análise de TPO ₂	52
Tabela 3 – Resultados da perfuração do filme plano realizado do lado externo para o interno	54
Tabela 4 – Resultados da perfuração do filme plano realizado do lado interno para o externo	54
Tabela 5 – Resultados da perfuração do filme termoformado realizada do lado externo para o interno.....	55
Tabela 6 – Resultados da perfuração do filme termoformado realizada do lado interno para o externo	55
Tabela 7 – Resultados da análise da força de selagem para o filme plano sem a presença de gordura.....	58
Tabela 8 – Resultados da análise da força de selagem para o filme plano com a presença de gordura.....	59

LISTA DE ABREVIACOES

EVOH	Copolímero de etileno e álcool vinílico
PA	Poliamida
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PELBD	Polietileno linear de baixa densidade
TCC	Trabalho de conclusão de curso
TPO ₂	Taxa de permeabilidade ao oxigênio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	12
2 OBJETIVOS.....	14
2.1 OBJETOVO GERAL.....	14
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
3 JUSTIFICATIVA.....	15
4 REFERENCIAL TEÓRICO.....	16
4.1 EMBALAGENS PARA ALIMENTOS.....	16
4.1.1 Histórico.....	16
4.1.2 Funções das embalagens.....	17
4.1.3 Classificação das embagens.....	17
4.2 EMBALAGENS TIPO COOK-IN PARA PRESUNTO.....	18
4.3 PRINCIPAIS POLÍMEROS UTILIZADOS.....	19
4.3.1 Polietileno.....	20
4.3.2 Copolímero de etileno e álcool vinílico.....	21
4.3.2.1 Características,propriedades e aplicações.....	21
4.3.2.2 EVOH e o meio ambiente.....	26
4.3.3 Poliamida.....	27
4.3.4 Surlyn.....	28
4.4 PROCESSO DE COEXTRUSÃO PARA FILMES PLÁSTICOS FLEXÍVEIS.....	30
4.5 PROCESSO DE TERMOFORMAGEM PARA FILMES PLÁSTICOS FLEXÍVEIS.....	32
4.6 TRATAMENTO CORONA.....	34
5 MATERIAIS E MÉTODO.....	36
5.1 MATERIAIS.....	36
5.1.1 Filme plano e filme termoformado.....	36
5.2 MÉTODOS.....	37
5.2.1 Espessura total.....	37
5.2.2 Espessura por camada.....	38
5.2.3 Taxa de permeabilidade ao oxigênio.....	38
5.2.4 Perfuração.....	39
5.2.5 Selagem.....	40
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
6.1 Espessura total.....	42

6.2 Espessura por camada.....	47
6.3 Taxa de permeabilidade ao oxigênio.....	52
6.4 Perfuração.....	53
6.5 Selagem.....	58
7 CONCLUSÕES.....	60
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	61
9 CRONOGRAMA.....	62
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	63

1 INTRODUÇÃO

As embalagens desempenham um importante papel na indústria alimentícia devido às suas várias funções. Desde a antiguidade até os dias atuais, diversos materiais vêm sendo utilizados para tal finalidade, porém são os materiais plásticos quem tem ganhado cada vez mais espaço no mercado consumidor (JORGE, 2013).

Para determinar qual o melhor tipo de embalagem a se empregar, é necessário que ela atenda não só os requisitos de proteção ao alimento, mas também os aspectos econômicos e mercadológicos (JORGE, 2013).

Concentrando a atenção ao mercado proteico como de carnes e aves frescas e processadas, sabe-se que se tratam de produtos com alto valor agregado, os quais requerem sistemas de embalagem, distribuição e estocagem eficientes, capazes de garantir que o produto chegue ao consumidor final sem perdas significativas de qualidade (OLIVEIRA *et al.*, 2006). Assim, as embalagens plásticas flexíveis são um grande aliado a esse mercado, pois possuem flexibilidade de adaptação às linhas de produção e aos diferentes tipos de produto, facilidade no manuseio, transporte, além da proteção do alimento (MERGEN, 2004).

Os produtos cárneos cozidos, defumados e curados fazem parte de um dos principais meios que a indústria de embalagens para alimentos pode usar para inovar, pois existe uma infinidade de embalagens práticas, com funções de facilidade de abertura e fechamento e outras com a capacidade de permitir aquecimento ou cozimento em forno micro-ondas (MERGEN, 2004; CRIPPA, 2006). Esse fato faz com que sejam requeridas embalagens com designs e características específicas, como de resistência ao calor e propriedades mecânicas apropriadas (LANGE; WYSER, 2003).

É neste cenário que as embalagens produzidas a partir de filmes multicamadas são necessárias. Esses filmes são obtidos por meio da coextrusão, processo no qual dois ou mais polímeros são extrusados simultaneamente e unidos para formar uma estrutura única, porém com múltiplas camadas (CRIPPA, 2006). Essa técnica tem como finalidade a integração de propriedades de diferentes materiais termoplásticos em uma mesma embalagem. É uma técnica atrativa economicamente, podendo produzir chapas multicamadas, filmes soprados, tubos e outros (VALDES *et al.*, 1998).

A composição das camadas depende do tipo de produto a ser armazenado, necessidade de barreira e custo do material, pensando sempre na obtenção de embalagens que garantam um longo período de vida útil para o alimento (MERGEN, 2004; CRIPPA, 2006).

Existem diversas maneiras para que filmes e chapas sejam transformados em embalagens. Uma delas é a termoformação, onde o filme é aquecido até uma determinada temperatura por um determinado tempo e depois sugado pela ação de vácuo sobre um molde, adquirindo então o formato adequado para receber o produto a ser embalado. No caso do presunto, por exemplo, o mesmo é acondicionado e cozido dentro da própria embalagem termoformada que será comercializado (CRIPPA, 2006).

Com isso, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência de filmes multicamadas após a termoformagem, visto que esse processo pode causar significativas alterações de propriedades físicas, mecânicas e ópticas, causando problemas para o produto durante a sua estocagem e comercialização. Será verificado a taxa de permeabilidade ao oxigênio, resistência à perfuração, tração e alongamento, claridade, opacidade e brilho e espectroscopia de infravermelho. É importante salientar que todos os testes serão realizados no filme coextrusado plano e após a sua transformação em embalagem termoformada.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar as propriedades de filmes multicamadas após a termoformagem para uso em embalagens do tipo *cook in* para presunto.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos, este trabalho visa:

- Caracterizar o filme multicamadas produzido em sistema *blow* antes e após o processo de termoformação através dos testes de variação de espessura, taxa de permeabilidade ao oxigênio, resistência à perfuração e microscopia óptica;
- Indicar as regiões críticas do filme após a termoformagem;
- Analisar a influência do processo de termoformagem nas propriedades dos filmes coextrusados de alta barreira;
- Avaliar a selagem para filme tipo *cook in* devido à presença de Surlyn na camada interna.

3 JUSTIFICATIVA

Os filmes plásticos flexíveis multicamadas são largamente utilizados em embalagens para proteínas, sendo que para isto, devem cumprir com especificações técnicas rigorosas, de modo a manter a qualidade do produto e evitar possíveis contaminações que coloquem a saúde do consumidor em risco. Uma das especificações mais importantes para esse tipo de embalagem é a propriedade de barreira ao oxigênio, que dificilmente é conseguida por meio do uso de polímeros simples, sendo necessário o uso de blendas poliméricas para formar multicamadas internas na estrutura ou por meio do processo de coextrusão. Porém, para que esses filmes planos sejam transformados em embalagens diversos processos podem ser utilizados, e um deles é a termoformagem.

Nesse contexto, esse trabalho é justificado devido ao fato de que durante o processo de termoformagem, tanto a propriedade de barreira quanto outras propriedades físicas, químicas, mecânicas e ópticas podem ser alteradas, sendo o conhecimento desses efeitos de extrema importância para as indústrias do ramo de embalagens e alimentício. Além disso, os filmes coextrusados, utilizados em termoformação, são atualmente especificados somente enquanto plano.

4 REFERENCIAL TEÓRIO

4.1 EMBALAGENS PARA ALIMENTOS

4.1.1 Histórico

A importância e o conceito de embalagem já duram há muitos séculos desafiando novas formas de acondicionar, transportar e, mais atualmente, vender e competir (CAMILO *et al.*, 2011). Há divergências sobre o seu surgimento, assim alguns estudiosos acreditam que os responsáveis pelo seu início tenham sido os vidros egípcios e ânforas gregas, já outros consideram a embalagem em si apenas quando esta pode ser vista como algo economicamente viável, a qual contém os nomes comerciais (BENZI, 1993).

As matérias primas usadas para a sua fabricação acompanham tal evolução. Por volta de 4000 a.C, usava-se chifres, ossos, crânios de animais, tecidos grossos e conchas. Posteriormente, passaram-se a fabricar cestos com raízes, pequenos galhos e vasos cerâmicos (CAMILO *et al.*, 2011).

A primeira matéria-prima usada em grande escala para a produção de embalagens foi o vidro. E, embora o uso de alguns metais tenha surgido no mesmo período, esses começaram a ter um papel significativo para a produção de embalagens em tempos mais modernos (ABRE, 2017).

O plástico, porém, surgiu como material para embalagens após a segunda guerra mundial, pois se tratava de um material mais leve, barato e fácil de produzir quando comparado com embalagens de papel ou de metal.

Foi, então, a partir da década de 60 que a produção de embalagens plásticas começou a crescer e não para até hoje, elas acompanham as tendências mundiais que visam simplificar a vida cotidiana.

4.1.2 Funções das embalagens

As embalagens possuem três principais funções, as quais são pensadas durante cada passo de seu desenvolvimento.

A primeira função perdura desde a antiguidade. Trata-se da função de conter o alimento, ou seja, armazená-lo desde a produção até o momento do uso pelo consumidor final.

Além disso, a embalagem deve proteger o alimento de condições ambientais adversas como a luz, ar, umidade e temperatura afim de manter sua qualidade. Assim, um importante requisito na seleção de sistemas de embalagem para alimentos é a propriedade de barreira do material, pois as deteriorações de alimentos embalados dependem grandemente das transferências entre o meio interno e o meio externo, no qual ele é exposto aos danos durante a distribuição e estocagem (SIQUIM, 2003).

E por fim, a última função, e uma das mais pensadas atualmente, é a capacidade da embalagem em vender o produto. Com isso, a mesma deve apresentar alguns requisitos, que são: descrição concisa do produto; valorização da marca, logotipo e nome do fabricante; conteúdo líquido – peso, volume, e número de unidades; instruções de uso; ilustração do produto e espaço para o preço (SIQUIM, 2003).

Ela também deve ser sempre prática, fácil de abrir, de fechar, de descartar e de permitir o uso de porções adequadas.

4.1.3 Classificação das embalagens

A classificação das embalagens plásticas alimentícias é feita de acordo com os aspectos mercadológicos e tecnológicos.

Elas podem classificadas, primeiramente, em relação a estrutura dos materiais em embalagens rígidas ou flexíveis. As embalagens plásticas rígidas são aquelas encontradas na forma de garrafas, frascos, bandejas e caixas. São feitas com os polímeros PEAD, PP, PVC e PET, principalmente (SIQUIM, 2003).

As flexíveis fazem parte de um grande cenário comercial, onde os filmes monocamadas são os mais utilizados para embalagens de alimentos, ficando com 40% em peso

da produção. Os filmes laminados embalam 25%, filmes coextrusados 5% e outros materiais ficam com 30% (OLIVEIRA, 1999).

Os filmes monocamadas são destinados a embalagem de alimentos commodities como açúcar, arroz, feijão, farinha de trigo, aves frescas e vegetais. Os filmes multicamadas (laminados ou coextrusados) vem substituindo algumas aplicações citadas acima, pois agregam valor a produtos que requerem maior proteção por barreira ou propriedades mecânicas (SIQUIM, 2003).

As embalagens flexíveis ainda podem ser divididas entre embalagens funcional ou inovadora. A funcional, como o próprio nome diz, atende apenas as necessidades da cesta básica. A inovadora é destinada à produtos que atendem às classes sociais mais altas (SIQUIM, 2003).

Por fim, as embalagens são classificadas por tipo de consumidor, pois elas mudam na velocidade e na proporção das necessidades, expectativas e valores desses.

4.2 EMBALAGENS TIPO COOK-IN PARA PRESUNTO

A fabricação do presunto passou por muitas evoluções, porém o verdadeiro marco tecnológico ocorreu na década de 80 devido ao surgimento do processo *cook-in*, iniciado na Europa e nos Estados Unidos.

Denomina-se processo *cook-in* quando a peça cárnea é embalada dentro da mesma embalagem que será comercializada, trazendo a vantagem de triplicar a vida útil do produto sem o mesmo apresentar redução de peso após seu cozimento (TERRA, 1998).

As etapas de fabricação são as mesmas, ou seja, primeiramente há a injeção de salmoura como agente de cura (BRESSAN; PEREZ, 2001). Depois, por meio do tambleamento, ocorre a uniformização da distribuição da salmoura e extração das proteínas que irão unir os diferentes pedaços de carnes em um único bloco. A terceira etapa consiste em acondicionar o produto antes do cozimento na embalagem. Feito isso, as peças são enformadas e submetidas ao cozimento em água quente ou estufa a vapor (TERRA, 1998). O cozimento recomendado é gradativo, em que a temperatura da água ou do vapor do tanque ou estufa de cozimento deve, inicialmente, estar entre 25 e 30°C acima da temperatura do produto a ser cozido. Essa temperatura será aumentada gradativamente (BRESSAN; PEREZ, 2001) até que a temperatura

interna atinja 72 °C. Após o cozimento, as peças são resfriadas em tanques ou em túneis de resfriamento (TERRA, 1998).

O processo *cook-in* apresenta diversas vantagens, como: aumento no rendimento; economia de trabalho; eliminação da operação de embalagem pós cozimento e maior tempo de conservação (TERRA, 1998).

O termo *cook-in* é usado não somente para designar o processo, mas também para nomear embalagens utilizadas durante eles. Essas embalagens são compostas basicamente de poliamida e Surllyn, permitindo a termoformagem, termocontração com a eliminação do ar e criação de barreira, importante para as fases de estocagem e comercialização do produto (TERRA, 1998).

4.3 PRINCIPAIS POLÍMEROS UTILIZADOS

Os catalisadores convencionais multicêntricos de Ziegler-Natta iniciaram um advento de constantes estudos e pesquisas, de caráter industrial e acadêmico, afim de encontrar diferentes complexos responsáveis pela produção de poliolefinas (FISCH *et al.*, 2018).

Os catalisadores metalocênicos - que foram uma das alternativas encontradas - possuem algumas características importantes, como: alta atividade catalítica, podem produzir polímeros estéreo-específicos e polímeros de estreita distribuição de massa molar. Além disso, devido ao fato de possuírem uma única espécie ativa com um tipo de coordenação bem definido, é possível correlacionar a estrutura do metaloceno com propriedades dos polímeros, tais como peso molecular, microestrutura, cristalinidade e propriedades mecânicas (FISCH *et al.*, 2018).

De forma geral, para que a formulação das embalagens alimentícias flexíveis consiga cumprir com seus objetivos e propriedades, faz-se necessário saber o que a mesma irá acondicionar e por quais processos irá passar.

Abaixo serão apresentados alguns polímeros utilizados nas embalagens flexíveis para o mercado de proteínas.

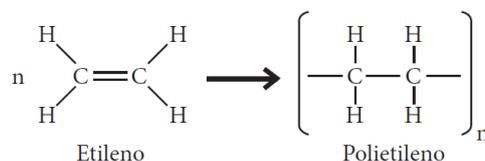
4.3.1 Polietileno

O polietileno, também conhecido como PE, foi produzido em escala industrial pela primeira vez em 1993 (CAMILO *et al.*, 2011).

Trata-se de um polímero parcialmente cristalino e flexível, cujas propriedades são dependentes das quantidades relativas das fases amorfas e cristalinas (COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003).

Ele é o plástico de composição molecular mais simples e é o mais utilizado no mundo. Dados estatísticos demonstram que as poliolefinas representam 60% da demanda mundial, desse valor 40% são polietilenos. Já em relação ao Brasil, onde as poliolefinas representam 65%, 43% pertencem aos polietilenos (COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003). Sua estrutura química está representada pela Figura 1.

Figura 1 – Estrutura química do polietileno.



Fonte: JORGE, 2013.

Os polietilenos são utilizados como matéria-prima para a fabricação de diversos produtos, como sacolas, sacos, garrafas, brinquedos (MERGEN, 2004). Podem também ser utilizados em embalagens, as quais tenham contato direto com produtos alimentícios e farmacêuticos, pois em condições normais, esses polímeros não são tóxicos, possuem boa resistência química, são termosseláveis e provêm uma excelente barreira a umidade (CRIPPA, 2006; MERGEN, 2004).

Os polietilenos são produzidos por meio da polimerização por adição do etileno em reatores. Dependendo das condições reacionais - pressão e temperatura – e sistema catalítico empregado, pelo menos cinco diferentes tipos de polietileno podem ser produzidos (COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003). Os mais usados são:

- Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE): Obtido de forma acidental pela primeira vez em 1933 durante uma experiência do Dr. A. Michels (CRIPPA, 2006). Ele

é produzido por reação altamente exotérmica, conduzindo a uma grande quantidade de ramificações. Essas ramificações afetam de forma direta o grau de cristalização, as temperaturas de transição vítrea e afeta os parâmetros cristalográficos (CRIPPA, 2006). Apresentam propriedades como tenacidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade, estabilidade e propriedades elétricas notáveis. Sua densidade fica entre $0,912 - 0,925 \text{ g/cm}^3$ (COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003).

- Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE): Trata-se de um polímero linear altamente cristalino (acima de 90%). Isso faz com que com que a orientação, o alinhamento e o empacotamento das cadeias sejam mais eficientes e as forças intermoleculares (Van der Waals) possam agir mais intensamente, resultando em um maior ponto de fusão (COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003). Os filmes de PEAD são, em muitos casos, coextrusados com PEs de menor resistência como o PEBD (COLES *et al.*, 2003).
- Polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou LLDPE): Possuem cadeias lineares de baixo grau de ramificações curtas, assim o PELBD cristaliza em lamelas mais ordenadas e mais espessas do que o PEBD. Conseqüentemente, o PELBD apresenta melhores propriedades mecânicas e maior temperatura de fusão (COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003). O equilíbrio das propriedades físicas torna as resinas de PELBD (LLPDPE) ideais para embalagens de alimentos, filmes termoencolhíveis, forros, embalagens de uso industrial, bem como para tampas, containers industriais e fechos (DOW, 2017).

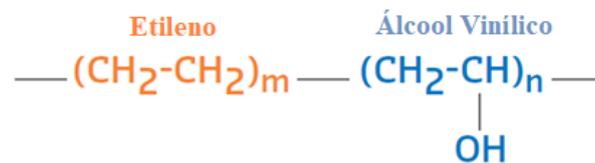
Além dos polietilenos classificados acima, tem-se uma classe denominada de polietileno metalocênicos, que fazem parte da família dos polietilenos lineares, porém que são obtidos pela catálise metalocênica. Isso traz inúmeros benefícios para o desempenho da resina, devido ao fato de que permite melhor controle da arquitetura molecular, dimensionamento das propriedades físicas, mecânicas e de selagem do material.

4.3.2 Copolímero de etileno e álcool vinílico

4.3.2.1 Característica, propriedades e aplicações

O EVOH, como é conhecido popularmente, é produzido pela hidrólise controlada do copolímero de etileno e de acetato de vinila (EVA), onde esse último grupo é transformado em álcool vinílico. Devido ao fato dos grupos (-OH) serem altamente polares, as forças intermoleculares são aumentadas, enquanto os grupos etileno mantêm a mobilidade das moléculas (CRIPPA, 2006). Trata-se de um copolímero semicristalino, cuja estrutura molecular é apresentada na Figura 2.

Figura 2 – Estrutura molecular do copolímero de etileno e álcool vinílico.



Fonte: Adaptado EVAL AMERICAS, 2017.

A sua grande utilização, nos dias atuais, se deve às suas características atrativas para o mercado de embalagens, tais como:

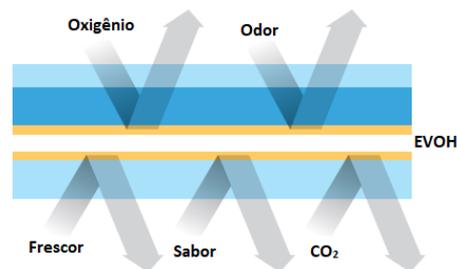
- Propriedades de barreira de gás elevadas – Essa característica é responsável por manter o oxigênio fora da embalagem, fazendo com o alimento se mantenha fresco, com excelente duração, de forma a evitar a formação de lixos.
- Barreira de migração – Melhora a segurança alimentar, pois exerce excelente barreira funcional contra solventes orgânicos e substâncias químicas para dentro da embalagem. Além disso, resiste à permeação de hidrocarbonetos e graxas, mantendo a boa aparência da embalagem.
- Transparência - O EVOH se tornou uma alternativa clara e confiável à folha de alumínio, com adição de excelente transparência das embalagens e baixo impacto no final da vida.
- Eficiência energética – O EVOH ajuda a prolongar o desempenho e a vida útil do produto por meio do isolamento a vácuo e sistemas confiáveis de aquecimento / refrigeração de tubos de plástico.

As resinas EVOH são polímeros termoplásticos que podem ser processadas em equipamentos convencionais de conversão. Após seu processamento, podem ser usadas em extrusão de filme monocamada (soprado ou moldado), coextrusão de filme multicamadas

(soprado ou moldado), coextrusão de folhas e tubos, moldagem por sopro de coextrusão, revestimento por extrusão, moldagem por coinjecção e laminação (EVAL AMERICAS, 2017).

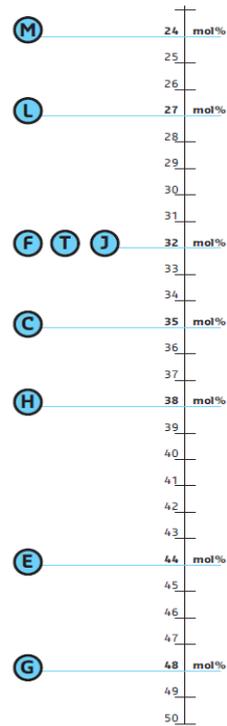
Em filmes coextrusados, a resina de EVOH se torna uma camada interna, como é ilustrado na Figura 3, a seguir.

Figura 3 – Exemplo de um filme multicamada com a presença do copolímero de etileno e álcool vinílico.



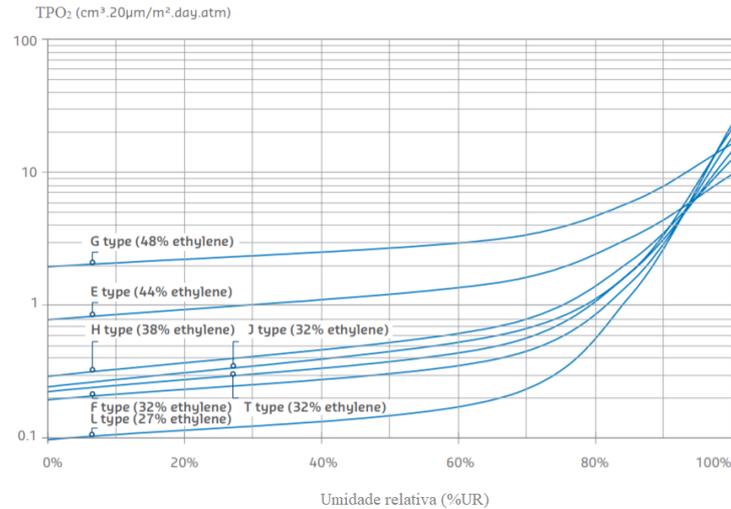
Fonte: EVAL AMERICAS, 2017.

Associado à sua diversidade de características e propriedades, algumas categorias foram desenvolvidas afim de modificar a proporção de etileno para álcool vinílico no copolímero e garantir sua utilização em diversas aplicações. Algumas categorias existentes estão representadas pela Figura 4.

Figura 4 – Alguns tipos de grades de EVOH.

Fonte: EVAL AMERICAS, 2017.

Cada categoria indicada acima é capaz de proporcionar uma barreira diferente, deixando diferentes taxas de oxigênio permear na embalagem. Essa taxa pode ser calculada com o auxílio do gráfico presente na Figura 5, o qual relaciona os valores de TPO₂ (taxa de permeabilidade ao oxigênio) com a umidade relativa do ar para uma camada de 20 µm de EVOH.

Figura 5 – Gráfico dos valores de TPO₂ em relação a umidade relativa.

Fonte: Adaptado EVAL AMERICAS, 2017.

Algumas características e aplicações desses tipos de EVOH estão explicados na Tabela 1, abaixo.

Tabela 1 – Características e aplicações dos diferentes tipos de *grades* de EVOH.

Categoria	Características e Aplicações
Tipo M	Menor conteúdo de etileno disponível e fornece a maior barreira para aplicações automotivas e flexíveis.
Tipo L	Teor muito baixo de etileno e é usado para aplicações flexíveis, garrafas e chapas
Tipo F	Oferece desempenho de barreira superior com estabilidade a longo prazo e é amplamente utilizado em aplicações flexíveis, automotivas, de garrafas e tubos. Existem versões específicas para aplicações de revestimento e tubulação
Tipo T	Foi especialmente desenvolvido para obter uma distribuição de camada confiável na termoformagem e tornou-se o padrão da indústria para aplicações flexíveis em chapas multicamadas e termoformadas
Tipo J	Oferece resultados de termoformação superiores aos de T, e podem ser usados para aplicações com base em folhas sensíveis ou profundas
Tipo C	Pode ser usado para aplicações de revestimento de coextrusão de alta velocidade e flexíveis
Tipo H	Combina propriedades de alta barreira e estabilidade de execução a longo prazo e termoformabilidade. O maior teor de etileno permite um processamento mais fácil e tempos de funcionamento mais longos em equipamentos de coextrusão mais antigos, especialmente para estruturas flexíveis sopradas
Tipo E	Possui um maior teor de etileno que permite uma maior flexibilidade e um processamento ainda mais fácil
Tipo G	Tem o maior teor de etileno, tornando-se o melhor candidato entre as categorias para aplicações de estiramento e película de encolhimento

Fonte: EVAL AMERICAS, 2017.

4.3.2.2 EVOH e o meio ambiente

Sabe-se que atualmente a preocupação com o meio ambiente tem-se tornado cada vez mais presente. Não só os órgãos públicos, mas os consumidores em geral querem saber se o produto que estão consumindo pode ou não trazer prejuízos à natureza (EVAL AMERICAS, 2017).

O fato de desperdiçar alimentos e produtos comerciais gera, por si só, seu impacto ambiental, porém também desperdiça todos os recursos utilizados para produzir, processar, embalar e transportar os bens. Assim, o artifício para otimizar o design da embalagem é encontrar o equilíbrio perfeito entre a função de proteção e o uso mínimo do material, além de se ter uma visão ampla do ciclo de vida do produto (EVAL AMERICAS, 2017).

A espessura de um milímetro de EVOH tem aproximadamente as mesmas propriedades de barreira de gás que dez metros de polietileno de baixa densidade. Com tão alto desempenho, apenas algumas micras desse copolímero podem adicionar função real às estruturas multicamadas. A propriedade de barreira, anteriormente disponível apenas a partir de metal ou vidro, pode assim ser adicionado para estruturas leves baseadas em outros plásticos recicláveis (EVAL AMERICAS, 2017).

Embora o desenvolvimento de produtos tende a se concentrar especificamente nas propriedades de barreira, o EVOH ajuda a economizar recursos e evitar desperdícios ao longo do ciclo de vida. Reduzir o lixo e, assim, evitar a perda de todos os recursos investidos na produção e distribuição de alimentos frescos, é a melhor maneira de reduzir o impacto ambiental (EVAL AMERICAS, 2017).

Quando usado em estruturas laminadas para embalagens de alimentos, camadas de EVOH muito finas fornecem a valiosa função de barreira para toda a estrutura, geralmente permitindo uma diminuição da quantidade total de materiais de embalagem utilizados (EVAL AMERICAS, 2017).

Além disso, ele mantém a eficiência dos sistemas de isolamento e aquecimento, economizando dinheiro e recursos ao ampliar sua vida útil. Sua barreira é eficaz contra novos combustíveis e bloqueia as emissões de tanques de plástico e sistemas de linha de peso leve (EVAL AMERICAS, 2017).

Ainda em relação ao EVOH, pode-se dizer que ele é reciclável como lixo plástico pós-consumo e não irá interromper fluxos de reciclagem de poliolefinas ou PET. Além disso, em

uma perfeita combustão, poucas micras de EVOH na embalagem emitem apenas pequenas quantidades de CO₂ e vapor de água (EVAL AMERICAS, 2017).

4.3.3 Poliamida

As poliamidas sintéticas são comercialmente conhecidas como nylon. Elas são polímeros que apresentam uma sequência de grupos amida na cadeia (BOMFIM, 2008).

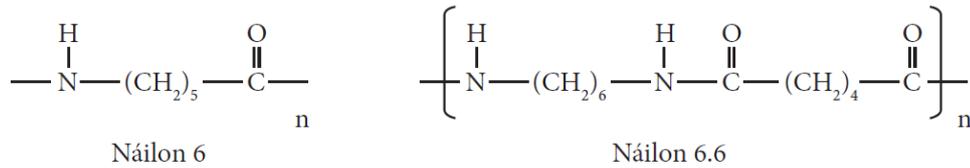
O desenvolvimento desse polímero teve início em 1928. Entretanto o nylon 6 foi sintetizado pela primeira vez por químicos alemães na década de 30 e o nylon 6,6 teve sua produção comercial iniciada em 1939, pela DuPont (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002).

Muitas características deste material, como rigidez, estabilidade térmica e mecânica são explicadas devido a ligação amida-carbonila presente em sua fórmula estrutural. O oxigênio (δ^-) da carbonila e o nitrogênio (δ^+) da amida conferem características polares. Estes grupos funcionais exibem uma forte atração um ao outro e tendem a alinhar-se por ligações intermoleculares fortes chamadas de pontes de hidrogênio. Esse fato é responsável pelo alto nível de regularidade das cadeias, sendo a maioria dos nylons considerados semicristalinos (MERGEN, 2004).

Além do fato da ligação amida-carbonila, as propriedades das poliamidas são afetadas pela sua cristalinidade - porcentagem de cristalização, tamanho e distribuição dos cristais. Nos nylons, a cristalinidade depende do tipo de nylon e também das condições de processo. Essas últimas, por sua vez, dependem da temperatura e da taxa de estiramento, ou seja, quanto maior e velocidade de resfriamento menor o grau de cristalinidade e quanto maior o estiramento maior o grau de cristalinidade. Sendo assim, pode-se dizer que filmes biorientados apresentam melhores propriedades de barreira e maior resistência mecânica e à flexão. Por outro lado, filmes com menor cristalinidade são mais transparentes e apresentam melhores características de termoformação (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002).

Os tipos mais comuns desse termoplástico incluem o nylon 6, o nylon 6,6, nylon 6,10, nylon 11 e o nylon 12. Porém, os mais utilizadas na fabricação de embalagens são os nylons 6, e o 6,6, onde os números indicam quantos átomos de carbono há em cada unidade repetitiva. As estruturas químicas dessas duas poliamidas estão apresentadas na Figura 6, a seguir.

Figura 6 – Estrutura química das poliamidas.



Fonte: JORGE, 2013.

Nesse setor, a maior parte das poliamidas estão na forma de filmes, os quais podem ser produzidos por extrusão ou coextrusão, em matriz plana ou tubular (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002).

Existem ainda diversas outras aplicações para as poliamidas, entretanto suas vantagens e desvantagens devem ser conhecidas para que não haja surpresas. Sendo assim, as vantagens e desvantagens são:

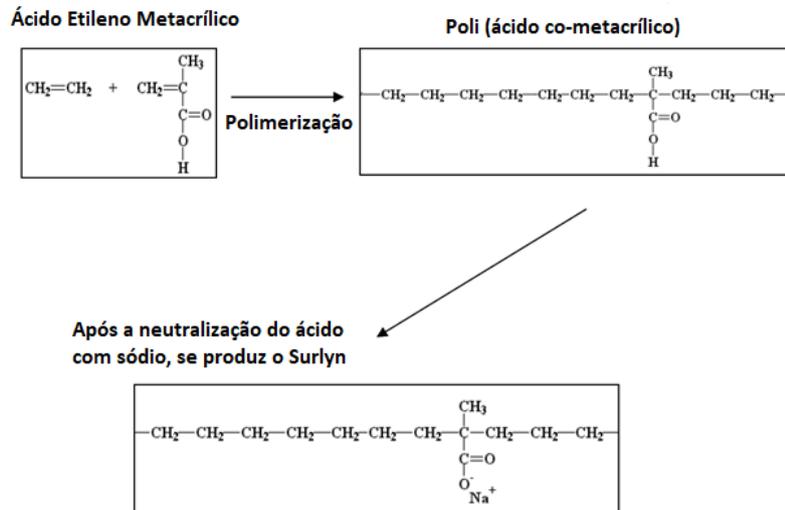
- Vantagens: boa barreira a gases e a aromas, alta resistência mecânica, térmica, a óleos, gorduras e produtos químicos. Apresentam flexibilidade à baixa temperatura e são resistentes a álcalis e a ácidos diluídos.
- Desvantagens: reagem com ácidos fortes e agentes oxidantes, dificuldade de processamento, baixa barreira ao vapor d'água e perda de propriedades mecânicas e de barreira com a umidificação.

4.3.4 Surllyn

O Surllyn é o nome da marca registrada atribuído ao material desenvolvido pela DuPont no início da década de 1960. Trata-se de um copolímero aleatório de poli(ácido etileno co-metalúico, o qual contém 5,4% moles de ácido metacrílico que foram neutralizados com metais alcalinos ou hidróxido de zinco. A DuPont produz uma vasta gama de tipos de Surllyn, os quais variam o tipo de cátion utilizado durante a neutralização.

Sua produção envolve a copolimerização de etileno e ácido metacrílico através de uma reação de radicais livres de alta pressão, como ilustra a Figura 7 (REYNOLDS, 2011).

Figura 7 – Diagrama do ácido etileno metacrílico neutralizado com sódio.



Fonte: Adaptado REYNOLDS, 2011.

Como se pode notar, a neutralização pode ser feita com cátions metálicos (Na^+ , Zn^{2+} , Li^+). Esses materiais são chamados de “ionômeros” porque combinam ligações covalentes e iônicas na cadeia do polímero (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002).

Trata-se, então, de copolímeros flexíveis, que por possuírem grupos carboxílicos nas laterais da cadeia, apresentam significativa interação intermolecular por pontes de hidrogênio. Isso faz com que o Surlyn se torne uma resina extremamente atrativa para o setor de embalagens, visto que ele apresenta alto desempenho de vedação, transparência e resistência ao óleo/gordura, resistência a tração e a tenacidade (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002). A transparência está presente devido à redução de cristalinidade presente no copolímero. Entretanto, o mesmo não é utilizado somente em embalagens. Aplicações esportivas, incluindo capas de bola de golfe e botas de esqui são vistas continuamente devido à alta resistência e dureza (REYNOLDS, 2011).

4.4 PROCESSO DE COEXTRUSÃO PARA FILMES PLÁSTICOS FLEXÍVEIS

O desenvolvimento da coextrusão se deu devido a necessidade de aperfeiçoamento das propriedades dos produtos plásticos.

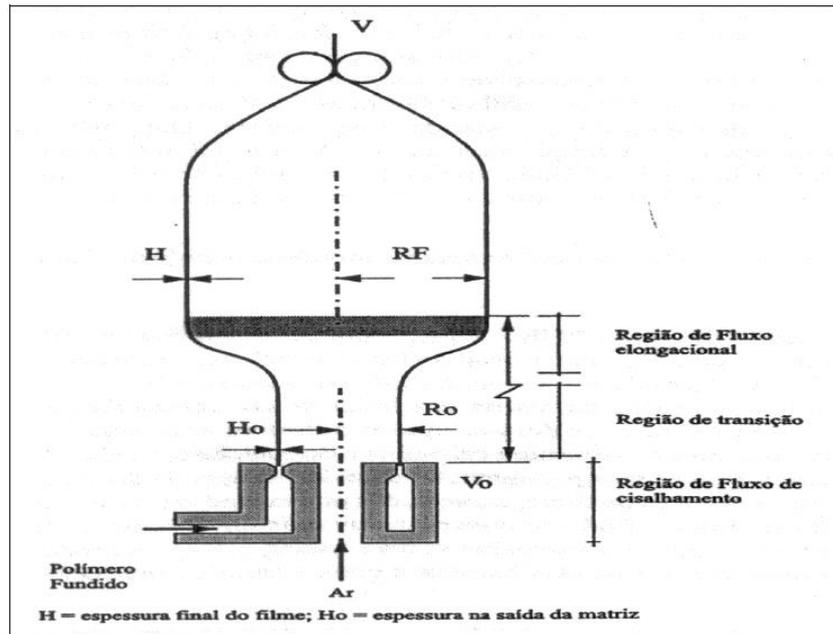
A coextrusão é a combinação de duas ou mais camadas de polímeros fundidos, formando um único filme com apenas um processamento, pois as resinas são extrusadas através da mesma matriz. Por meio desse processo, é possível atender às necessidades específicas de desempenho para uma determinada aplicação, tendo como resultados filmes, chapas, tubos ou perfis contínuos (MARTÍNEZ; ARROYO, 1998).

Segundo Martínez; Arroyo (1998), a coextrusão permite otimizar as características dos polímeros mais caros, minimizando a quantidade necessária para desenvolver finalidades específicas de selagem, aderência, rigidez, resistência ao impacto, rasgo, perfuração, brilho, entre outras, em comparação com um filme monocamada onde os componentes estão misturados.

Durante o processo de coextrusão, um cilindro aquecido é alimentado por resina termoplástica, fazendo a mesma se fundir. Após fundida, é forçada a entrar através de uma abertura em uma matriz, por meio de uma rosca ou parafuso rotativo, para obtenção de formas contínuas. Depois de sair do molde o produto precisa ser resfriado abaixo da temperatura de transição vítrea do material. Esse resfriamento é feito, geralmente, com um jato de ar ou água (SMITH, 1998).

Além disso, pode-se produzir filmes soprados, no qual o polímero fundido é extrusado na forma de um tubo, através de uma matriz anelar. O tubo então é inflado, por meio da injeção de ar no centro do tubo, para que ele atinja um diâmetro maior. Com isso, tem-se a formação de uma bolha, cujas paredes são estiradas na circunferência pelo ar injetado e na vertical, por rolos puxadores, conferindo ao filme soprado uma orientação biaxial. A Figura 8, demonstra o processo de extrusão de filmes em sistema *blow* (GUERRINI *et al.*, 2004).

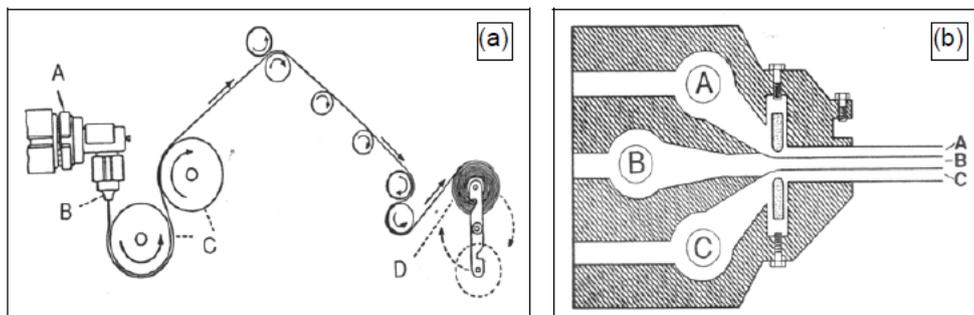
Figura 8 – Processo de extrusão *blow*.



Fonte: GUERRINI *et al.*, 2004.

Existe, porém, outra maneira de se formar filmes poliméricos que é pelo sistema *cast* de extrusão. Nesse sistema, a resina é expulsa através de uma matriz linear plana e refrigerada a partir dos centros dos rolos, conforme ilustra a Figura 9 (a). Entretanto, se múltiplas extrusoras são utilizadas, diversos extrusados de diversos tipos de materiais poliméricos podem ser simultaneamente alimentados através do bloco da matriz plana, formando assim, uma coextrusão em sistema *cast*, ilustrado pela Figura 9 (b) (CRIPPA, 2006).

Figura 9 – Sistema de extrusão *cast*: (a): A - extrusora, B - matriz plana, C - resfriamento, D - acabamento final, (b): A, B, C - múltiplas camadas.



Fonte: PROGELHOF; THRONE, 1993.

A resistência mecânica final de um filme coextrusado é teoricamente igual à soma das resistências de suas camadas individuais. Todavia, fatores relacionados com a não-homogeneização da mistura dos diversos componentes, fazem com que isto não aconteça.

Os filmes coextrusados apresentam certas vantagens em relação as blendas monocamadas. Neles, tanto as propriedades mecânicas quanto a selabilidade dos filmes são melhores (MARTÍNEZ; ARROYO, 1998).

Um elemento importante para a produção de filmes flexíveis e de alta qualidade é o cabeçote. Sua função é garantir que um espectro amplo de materiais possa ser processado em uma matriz. Ele também deve fazer com que a bolha de filme extrusado seja tão homogênea quanto possível, em termos de espessura e temperatura. Segundo Spigatis; Wortenberg (2002), o resfriamento do extrusado é muito importante para a qualidade do produto, pois se as condições de resfriamento não forem homogêneas podem provocar efeitos adversos não apenas na espessura do filme, mas também em sua transparência e brilho.

Por fim, pode-se dizer que a principal vantagem da coextrusão é reduzir a espessura final de um filme, mantendo e/ou melhorando o seu desempenho final. Por meio dela, pode-se otimizar a utilização dos polietilenos de alto desempenho além de permitir a redução do número de processamentos necessários para se obter as propriedades desejadas para um filme ou uma estrutura laminada (MARTÍNEZ; ARROYO, 1998).

4.5 PROCESSO DE TERMOFORMAGEM PARA FILME PLÁSTICOS FLEXÍVEIS

A termoformagem é o processo de moldar um filme plástico e transformá-lo em embalagem. Para que isso ocorra, o procedimento se dá em três etapas: aquecimento, formação e corte do filme (CRIPPA, 2006).

O processo de termoformação envolve o estiramento longitudinal e circunferencial, podendo quebrar a estrutura inicial do polímero e gerar uma nova. Porém, como a termoformagem é um processo de orientação e cada polímero apresenta características de orientação diferentes, deve-se levar em consideração propriedades de estrutura, grau e taxa de cristalinidade além do ponto de amolecimento.

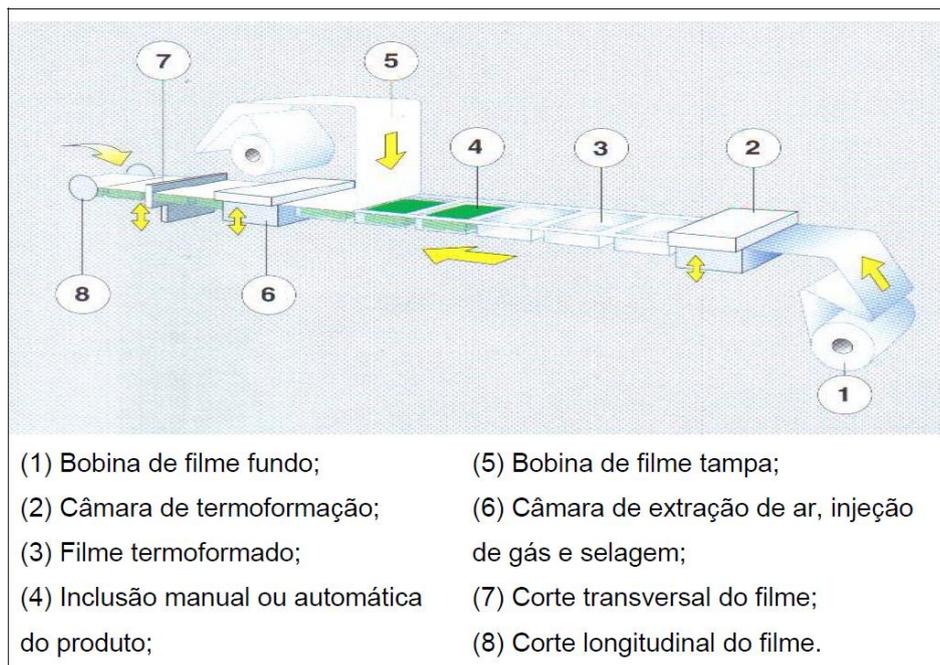
Existem dois tipos de termoformação: a formação por pressão em fase sólida (SPPF - *Solid Phase Pressure Forming*), na qual o material é formado em temperatura abaixo do seu ponto de amolecimento, resultando em alto grau de orientação, aumento de propriedades

mecânicas e tendência de ocorrência de estiramento; e a formação na fase de amolecimento (MPF - *Melt Phase Forming*), em que o material é formado em temperatura acima do seu ponto de amolecimento cristalino, resultando em baixa orientação e estiramento, possibilidade de queda da taxa de moldagem e dificuldade de formação (EVAL AMERICAS, 2000).

A termoformagem, porém, possui a desvantagem de produzir filmes com espessuras de paredes não uniformes. Para garantir a qualidade dessas embalagens, o operador do equipamento precisa conferir continuamente as medidas físicas das espessuras dos cantos dos filmes e então alterar os parâmetros do equipamento, como tempo e temperatura, durante o processo de termoformagem (HARRON; HARKIN-JONES; MARTIN, 2002).

As etapas de termoformagem de um filme plástico estão representadas, de maneira esquemática na Figura 10.

Figura 10 – Etapas da termoformação.



Fonte: CRIPPA, 2006.

Na etapa (1), o filme plástico é desenrolado até a câmara de termoformação. Em (2), o filme é moldado em um molde “fêmea” sob determinadas condições de temperatura, tempo e vácuo. É nessa etapa que o filme, aquecido, é preso em um quadro acima do molde, até que este suba até a posição de moldagem. Ainda em (2), é importante salientar que antes da descida do molde, há um tempo de resfriamento do filme. Após essa etapa, o filme continua o fluxo no

equipamento em (3). Na quarta etapa (4), o filme já termoformado recebe o produto que irá embalar, de forma manual ou automática. Na parte (5), ocorre o desenbobinamento do “filme tampa” que é selado no “filme fundo” na câmara de selagem (6). Por fim, as etapas (7) e (8) são responsáveis pela separação das embalagens por meio de cortes transversais e longitudinais, que podem ser realizados no próprio equipamento ou em um processo posterior (CRIPPA, 2006).

O processo de termoformação possui vantagens e desvantagens. A primeira vantagem é a possibilidade do processamento de complexas estruturas multicamadas. Além disso, os tempos de ciclo são muito curtos, porém caso se queira atingir o potencial máximo para aumento da produtividade e flexibilidade, faz-se necessário encurtar os tempos de paradas, associado com a troca de moldes e novas regulagens do equipamento (WIRTZ, 2002). Já as desvantagens incluem a incapacidade de formar peças com estreitas tolerâncias dimensionais e a dificuldade de realizar cortes diferenciados (HERNANDEZ *et al.*, 2000).

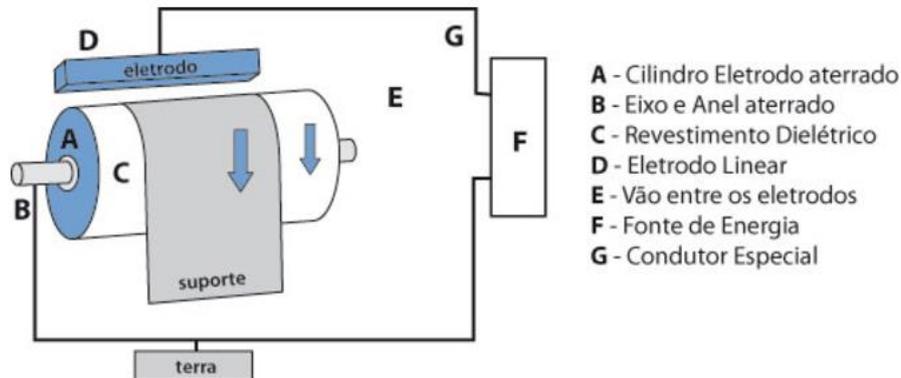
4.6 TRATAMENTO CORONA

Os tratamentos superficiais ocorrem após a manufatura dos filmes flexíveis para que a composição, morfologia cristalina e a topográfica sejam modificadas. É por meio dessa modificação que se consegue aumentar a tensão superficial e eliminar a baixa coesão da superfície para os processos de impressão, laminação e coating (BRASKEM, 2002).

As poliolefinas — polímeros compostos por carbono e hidrogênio — possuem maior dificuldade de adesão, pois, além de possuírem baixa “molhabilidade”, são apolares, ou seja, são incompatíveis com tintas e adesivos, que são polares.

Desta forma, o tratamento corona é realizado a fim de aumentar a energia superficial, permitindo uma boa ancoragem da tinta ou adesivo. Ele consiste na aplicação de descargas eletrostáticas sobre a superfície do filme, geralmente uma frequência mais na ordem de 3,0 kHz, que promovem a quebra de ligações químicas da superfície do polímero, por meio de um equipamento, como o apresentado pela Figura 11 (MERGEN, 2004).

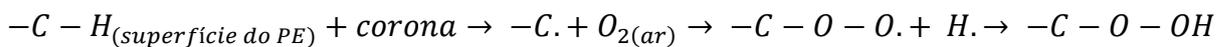
Figura 11 – Esquema de um equipamento para tratamento corona.



Fonte: WITMANN, 2010.

A quebra de ligações faz com que átomos de hidrogênio sejam retirados e radicais livres sejam formados na superfície. As descargas elétricas também são responsáveis por ativar as moléculas de oxigênio presentes no ar, enquanto que o oxigênio elementar (O), moléculas de oxigênio ativas (O₂*), ozônio e óxidos de nitrogênio são produzidos e devem ser coletados. Essas espécies ativas reagem com a superfície do polímero, formando uma superfície oxidada estável, constituída de macromoléculas com grupos carbonila e etileno, tornando-a polarizada e compatível com as tintas de impressão e adesivos (SELIN, 2002).

A equação 1 demonstra a reação de oxidação que acontece na superfície de um polietileno.



Equação 1 – Reação de oxidação do processo corona na superfície de um polietileno.

Além da formação das ligações cruzadas e demais grupos funcionais, há uma alteração de rugosidade que em função do tempo, temperatura de exposição e espessura do filme. Porém, é devido a esse aumento de aspereza superficial do filme que a penetração e ancoragem das tintas de impressão é facilitada (BRASKEM, 2002; MERGEN, 2004).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir serão indicados os materiais utilizados para a concretização do trabalho bem como as análises que realizadas no filme multicamadas plano e no filme após o processo de termoformagem.

5.1 MATERIAIS

5.1.1 Filme plano e filme termoformado

O filme plano utilizado nas análises foi cedido por uma empresa de embalagens, a qual preferiu se manter anônima. O filme em questão contém sete camadas e foi coextrusado em sistema *blow*. Após sair da coextrusora, o mesmo foi cortado e armazenado em bobinas filhas com 50 cm de comprimento e peso de 20 kg.

Uma bobina então foi enviada para uma segunda empresa para que o filme plano pudesse ser termoformado e assim, transformado em embalagens tipo *cook in* para presunto. A empresa responsável por essa etapa cedeu três bandejas com quatro bolhas cada, totalizando doze bolhas para serem analisadas. A Figura 12 demonstra o filme após o processo de termoformagem, que se transformou em uma bandeja com quatro bolhas.

Figura 12 – Bandeja de embalagens tipo *cook in* para presunto.



Fonte: Autoria própria, 2017.

5.2 MÉTODOS

Os filmes foram caracterizados antes e após o processo de termoformação. Porém, é importante salientar que nos filmes termoformados, as análises foram realizadas nas regiões centrais e dos cantos das bolhas, pois são nessas regiões que ocorrem a maior variação e/ou perda de propriedades.

5.2.1 Espessura total

A análise de espessura total do filme plano foi realizada no laboratório da empresa de embalagens, com o auxílio de um relógio comparador de bancada da marca Mitutoyo Absolute, de escala de 0 a 25 mm e com precisão de 0,001 mm.

A fim de se obter um resultado mais próximo do real, a análise foi feita da seguinte forma:

- i. No primeiro metro da bobina, conferiu-se a espessura dos lados do filme (sentido longitudinal). Para isso, cinco pontos foram marcados, de cada lado, ao longo do metro e aferidos;
- ii. Após a aferição do primeiro metro da bobina, retirou-se dez metros de filme e se analisou o décimo segundo metro da mesma maneira realizada em (i);

- iii. Mais uma vez, dez metros foram retirados e a análise da espessura realizada no vigésimo terceiro metro.

Essa metodologia foi aplicada, pois o tensionamento da bobina aumenta quanto mais próximo do tubete central o filme estiver. Muitas características, como o coeficiente de fricção podem ser alterados. Então fez-se a análise dessa maneira para se averiguar as espessuras em condições diferentes de tensionamento.

Porém, para a realização dessa mesma análise – espessura total – no filme termoformado, utilizou-se um micrômetro digital manual, da marca Mitutoyo, de escala de 0 a 25mm e com precisão de 0,001 mm. As medições ocorreram nos quatro cantos de cada bolha e no centro das mesmas.

5.2.2 Espessura por camada

Com a finalidade de medir a espessura de cada camada de material presente na estrutura tanto do filme plano quanto do filme após a termoformagem, utilizou-se da técnica de microscopia óptica.

Para tal análise, fez-se o uso do microscópio óptico da marca LEICA DMLM.

Antes da observação da imagem no microscópio, um corpo de prova de dimensões de 10 mm de largura por 10 mm de comprimento foi cortado e acoplado em um suporte do microscópio. Houve a adição de uma pequena quantidade de iodo, com o auxílio de um algodão, para que a camada de EVOH pudesse ser localizada. Como o microscópio era provido de uma câmera digital acoplada, as imagens das secções transversais dos filmes multicamadas puderam ser visualizadas com aumentos de 50x, 20x, 10x e avaliadas por meio do auxílio do software DinoCapture 2.0.

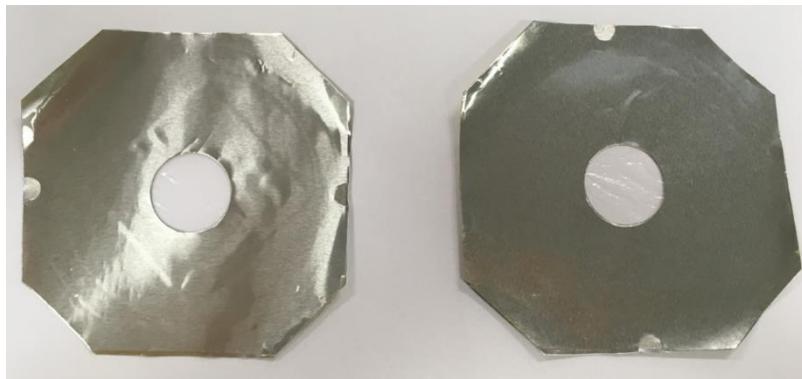
5.2.3 Taxa de permeabilidade ao oxigênio

Essa análise foi baseada na norma ASTM D3985, a fim de se avaliar a difusão do oxigênio através do filme em $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{dia})$.

A análise foi realizada em equipamento MOCON OX-TRAN, modelo 2/22, no laboratório da empresa de embalagens, nas condições de 23°C de temperatura e 0% de umidade.

Para a realização do teste, duas amostras do filme plano foram cortadas. No caso do filme termoforamado, como era necessária a avaliação em uma área específica – área do canto com menor espessura – as amostras são cortadas e acopladas a uma máscara, como pode ser visualizado pela Figura 13, a seguir.

Figura 13 – Máscara com amostra acoplada para uso no equipamento MOCON OX-TRAN.



Fonte: Autoria própria, 2017.

5.2.4 Perfuração

Para o teste de perfuração, utilizou-se um dinamômetro universal de ensaios, da marca INSTRON, modelo 3365. A Figura 14 ilustra o suporte que é acoplado ao equipamento a fim de configurá-lo para tal análise.

Figura 14 – Suporte usado no dinamômetro para o ensaio de perfuração.



Fonte: INSTRON EMIC, 2017.

Essa análise segue a metodologia da ASTM F 1306-02, onde a célula de carga é de 100 N e a velocidade do ensaio é de 25mm/min. Por meio dela foi possível medir a energia total necessária para perfurar tanto o filme multicamadas plano quanto os cantos de menor espessura do filme após a termoformagem. Além disso, mede-se os valores de deformação e de resistência antes da perfuração.

O teste de perfuração foi realizado em amostras quadradas (100 mm x 100 mm), do lado interno para o lado externo do filme e vice-versa. Para o filme coextrusado plano foram analisados um total de oito amostras (sendo quatro para cada sentido). Para o filme termoformado, seis laterais de bolhas diferentes foram escolhidas, sendo três para cada sentido de perfuração.

5.2.5 Selagem

Essa análise foi realizada com o objetivo de testar o efeito da presença do ionômero Surlyn na camada de selagem. Como se trata de uma embalagem que acondicionará o presunto para seu cozimento, a mesma terá a presença de uma grande quantidade de gordura. Porém a gordura não deve interferir na força de selagem.

O teste se deu da seguinte forma:

- i. Três amostras do filme plano multicamadas, com largura de uma polegada, foram cortadas;
- ii. As amostras foram seladas a 145°C, pressão de 400 N e tempo de um segundo, na seladora de marca Brugger, modelo HSG-C;
- iii. Três novas amostras, de mesma largura, foram cortadas e seladas nas mesmas condições apresentadas pelo item (ii). Entretanto, antes da selagem, uma camada de óleo animal foi adicionada sobre os filmes;
- iv. Após a selagem, a força de selagem das amostras foram testadas através do dinamômetro universal de ensaios, da marca INSTRON, modelo 3365, que se encontra no laboratório da empresa de embalagens.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 ESPESSURA TOTAL

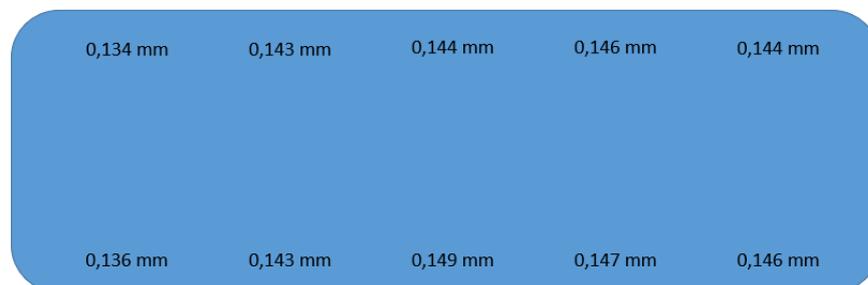
A análise de espessura foi realizada a fim de quantificar a distância perpendicular entre as duas superfícies principais dos filmes planos e termoformados, pois com esses resultados juntamente com as informações sobre a natureza química dos filmes, é possível inferir sobre as propriedades mecânicas, de barreira a gases e também sobre a vida útil de alguns alimentos acondicionados nesse material (CRIPPA, 2006).

Sendo assim, tanto as espessuras dos filmes multicamadas planos quanto as dos filmes termoformados foram verificadas, sendo possível realizar um comparativo de acordo com a variação.

Primeiramente, verificou-se a espessura das laterais do filme multicamadas plano, o qual se encontrava na forma de bobina, por meio do auxílio de uma micrômetro digital de bancada.

No primeiro metro da bobina, as espessuras encontradas estão representadas na Figura 15.

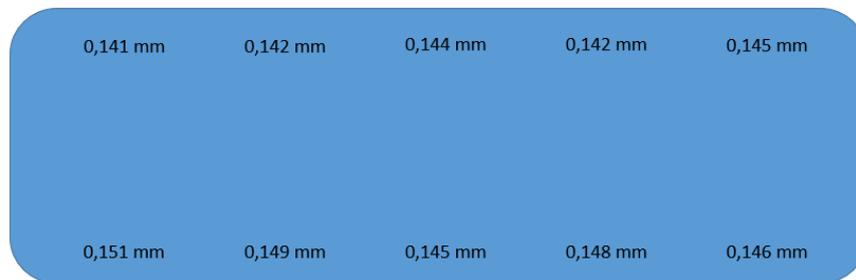
Figura 15 – Espessuras encontradas nas laterais do filme multicamadas plano no primeiro metro de bobina.



Fonte: Autoria própria, 2017.

No décimo segundo metro da bobina, as espessuras encontradas estão representadas pela Figura 16.

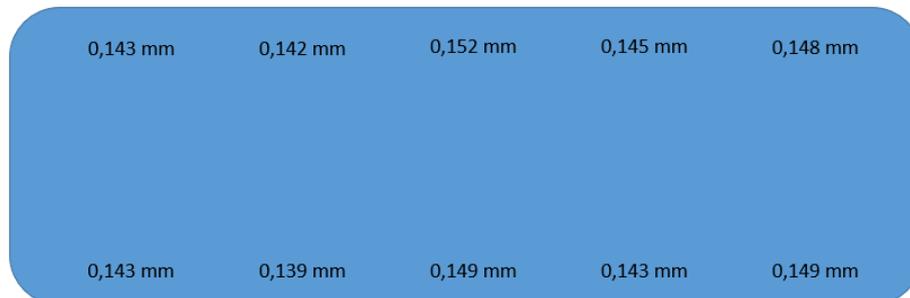
Figura 16 - Espessuras encontradas nas laterais do filme multicamadas plano no décimo segundo metro de bobina.



Fonte: Autoria própria, 2017.

E por fim, a Figura 17 contém os valores de espessura encontrados no vigésimo terceiro metro.

Figura 17 - Espessuras encontradas nas laterais do filme multicamadas plano no vigésimo terceiro metro de bobina.



Fonte: Autoria própria, 2017.

A espessura teórica do filme era de 0,150 mm, porém as espessuras médias do primeiro metro, décimo segundo e vigésimo terceiro metro da bobina foi de 0,143, 0,145 e 0,145, respectivamente. Notou-se então que os valores encontrados variaram entre 3% a 5%, ou seja, estão dentro dos valores permitidos pelas indústrias que é $\pm 10\%$.

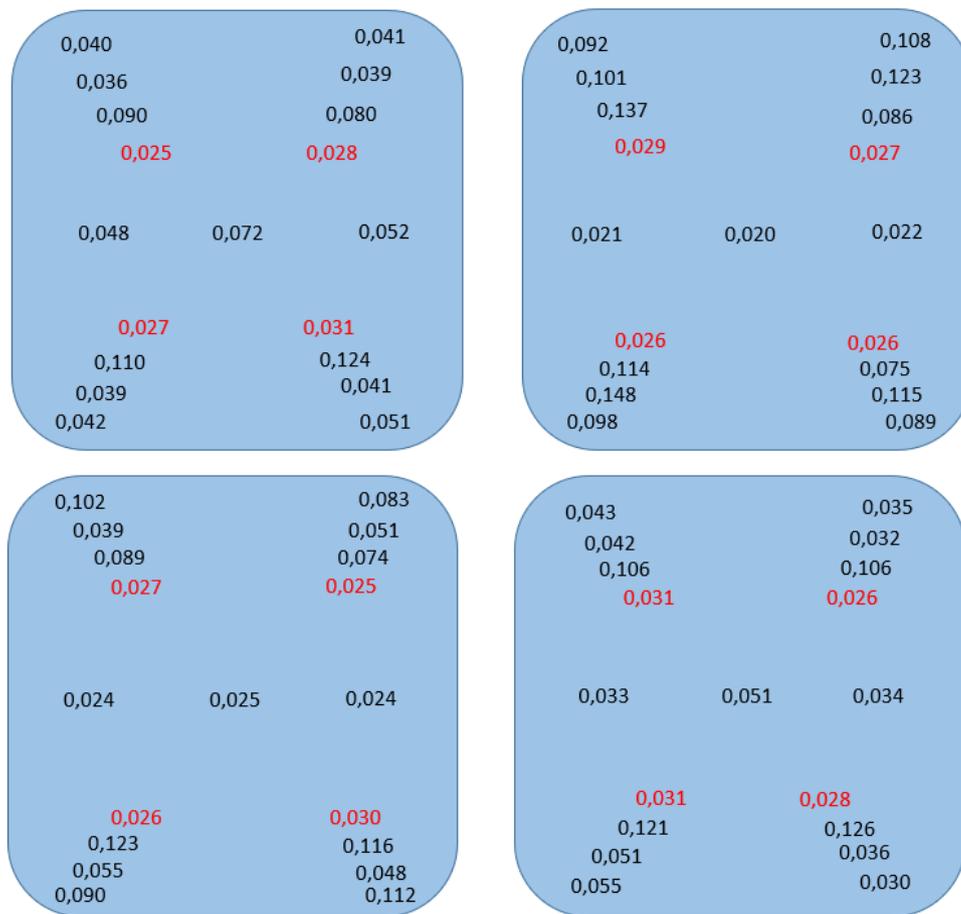
Em relação aos filmes termoformados, tomou-se o cuidado para que as medidas fossem feitas aproximadamente nos mesmos pontos, assim cada bolha foi identificada e cortada, obtendo-se doze bolhas individuais. Essas bolhas foram colocadas uma dentro da outra para se marcar os pontos que seriam avaliados na análise de espessura.

Aferiu-se, então as espessuras de todas as bolhas em cinco regiões: as quatro regiões laterais e a região central.

Infelizmente, não foi possível realizar a termoformagem nos mesmos pontos analisados anteriormente, visto que as amostras termoformadas foram enviadas por outra empresa (responsável por esse processo), a qual não informou de as amostras fazem parte de regiões do começo, meio ou final da bobina filha.

As Figuras 18, 19 e 20 representam as bolhas com suas devidas espessuras. A Figura 18 contém os resultados da bandeja, denominada de forma aleatória de bandeja 1.

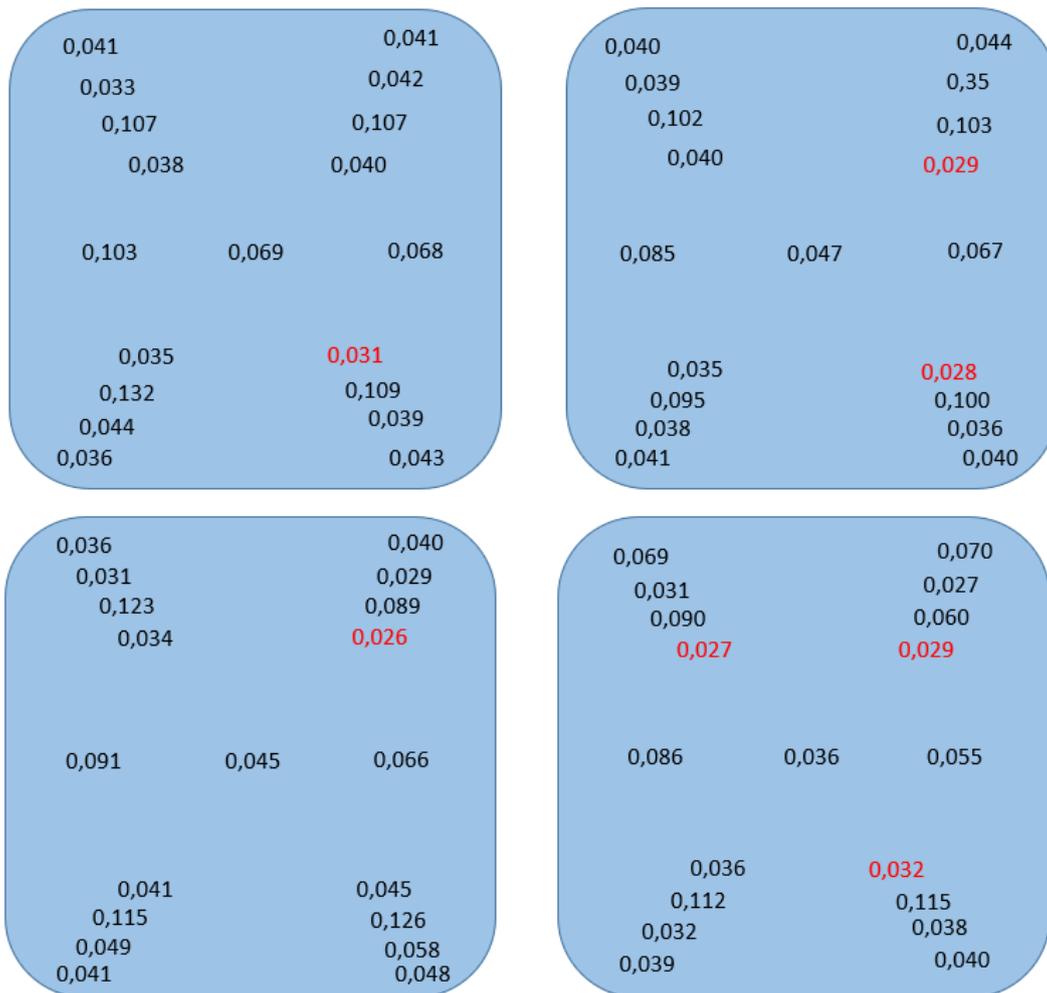
Figura 18 – Resultados da análise de espessura da bandeja 1.



Fonte: Autoria própria, 2017.

A Figura 19 apresenta os resultados da segunda bandeja.

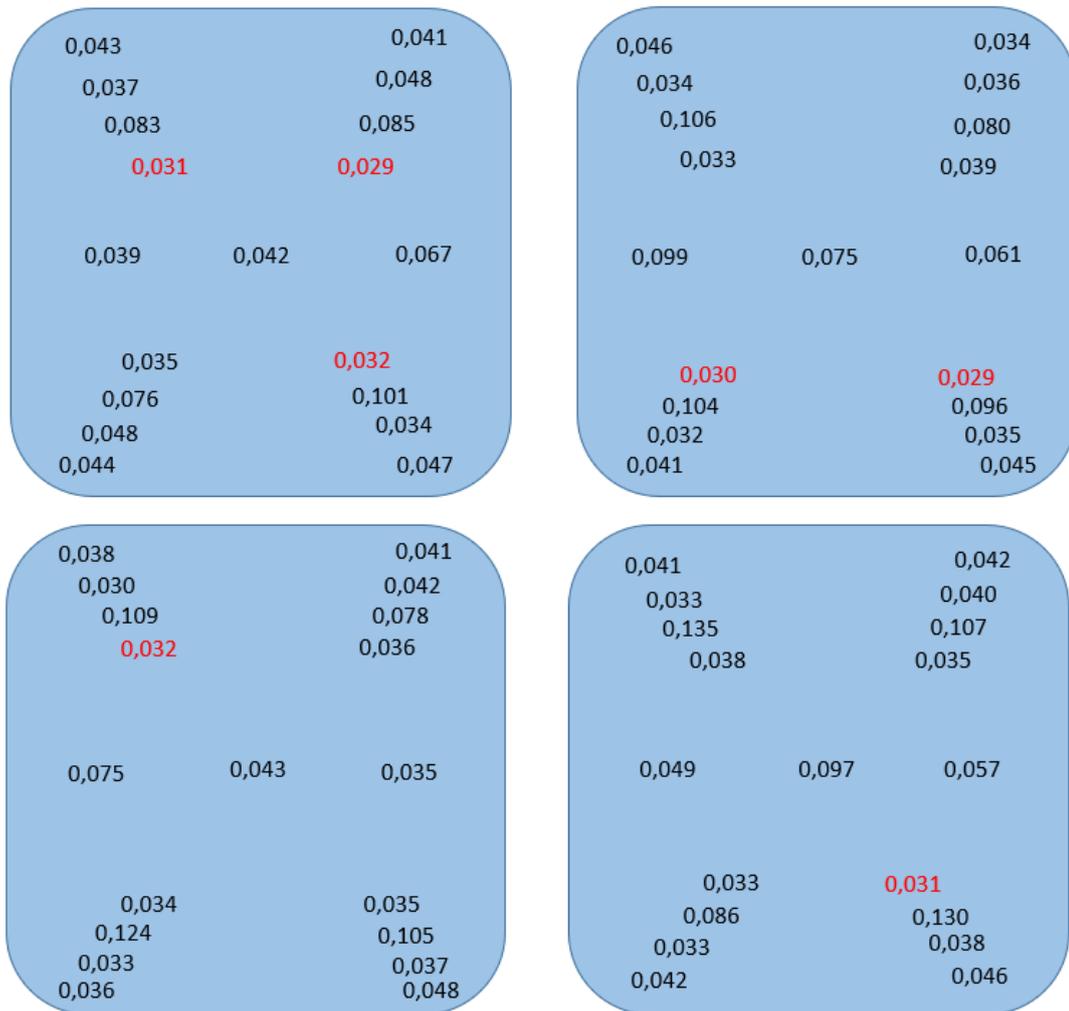
Figura 19 – Resultados da análise de espessura da bandeja 2.



Fonte: Autoria própria, 2017.

E por último, a Figura 20 mostra os resultados da espessura da terceira bandeja.

Figura 20 – Resultados da análise de espessura da bandeja 3.



Fonte: Autoria própria, 2017.

Após as medidas, fez-se a média apenas dos valores encontrados nos cantos mais internos, tendo como resultado 0,032 mm. Todos os valores abaixo deste foram considerados mais críticos, pois é justamente nesses pontos que ocorre a maior variação de espessura e consequentemente redução de propriedades mecânicas e de barreira a gases. Foi devido a essa observação que as análises posteriores se concentrassem nessa região.

É possível verificar que as espessuras dos filmes termoformados tendem a diminuir gradativamente, passando algumas vezes por regiões mais espessas, com o aumento da profundidade do molde até atingirem os pontos mínimos de espessura que são as regiões dos cantos da bolha. Observa-se, também que os filmes não apresentaram comportamento linear durante a termoformagem, isso pode ser porque os pontos analisados antes de termoformar não foram exatamente os que foram analisados após a termoformagem.

Notou-se, então, que as regiões dos cantos tiveram uma redução de aproximadamente 78%, porém através da análise das amostras, observa-se que a distribuição de espessuras não ocorre de forma igual, ou seja, existem regiões mais espessas e outras muito finas. Esse problema pode ser justificado devido ao processo de termoformagem a vácuo. O afinamento das paredes e cantos é ocasionado devido as alturas superiores dos moldes em relação ao comprimento da base e com ângulos de saída mínimos. Assim, o material polimérico, quando aquecido, pode acumular-se em cantos e não fluir uniformemente sobre o molde. Entretanto, a aresta em que as paredes laterais se cruzam, perto da parte superior do molde, pode induzir excessivo acúmulo de material plástico ao longo da borda com a superfície do molde e não ser suficiente para absorver o excesso de material.

Sendo assim, três sugestões podem ser feitas afim de melhorar a qualidade da distribuição de espessura. Elas seriam:

- Aumento do ângulo do canto do molde de termoformação;
- Alteração do processo de termoformação para que a bolha seja formada antes da etapa de vácuo e permita uma maior uniformidade da espessura;
- Manutenção da temperatura de termoformação, pois muitas empresas não fazem esse monitoramento de forma constante ou mesmo não esperam que a mesma segue no valor ideal.

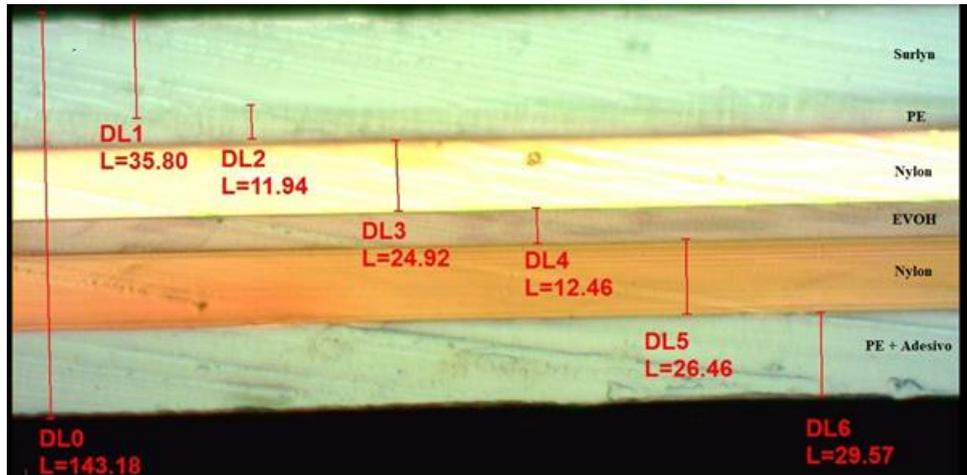
6.2 ESPESSURA POR CAMADA

Na sessão anterior foi possível calcular a espessura total dos filmes, porém como ambos se tratam de estruturas coextrusadas, ou seja, formados por múltiplas camadas, torna-se necessário saber a espessura de cada um dos substratos, pois as características e propriedades totais são influenciadas pelas características e propriedades individuais de cada camada.

Como se desejava comparar o filme plano e após termoformação, realizou-se a microscopia óptica nessas duas situações.

A Figura 21 demonstra a imagem de cada camada presente no filme plano.

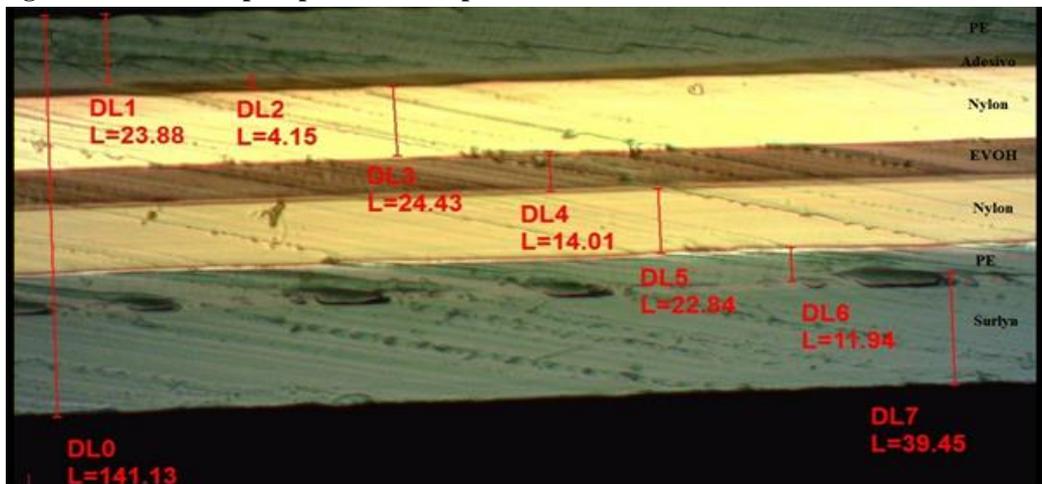
Figura 21 – Microscopia óptica do filme plano com aumento de 20x.



Fonte: Autoria própria, 2017.

Essa análise foi realizada mais uma vez, porém agora a amostra foi retirada no décimo segundo metro da bobina. A Figura 22 demonstra o resultado obtido.

Figura 22 – Microscopia óptica do filme plano com aumento de 20x.



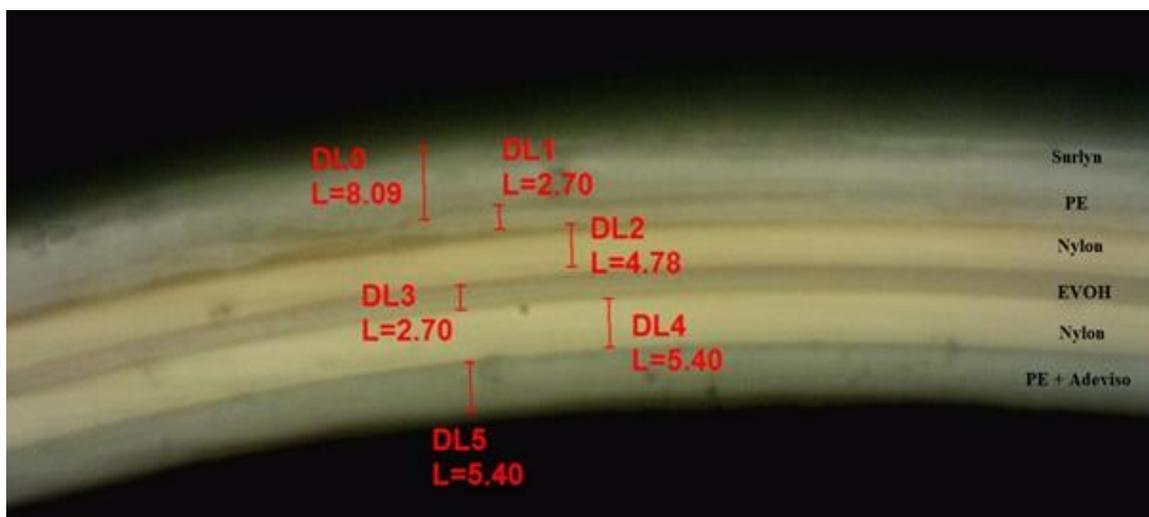
Fonte: Autoria própria, 2017.

Como se pôde notar, o filme é composto por sete camadas, porém a camada de adesivo nem sempre consegue ser notada na microscopia, pois trata-se de um adesivo a base de polietileno. Outra observação que pode ser feita através da análise das imagens das Figuras 21 e 22, é o fato de que a espessura de EVOH se mantém entre 12 e 14 micras e as espessuras de

nylon entre 22 e 24 micras. Essas duas camadas são importantes, pois fazem com que a embalagem apresente alta resistência a passagem de gases além de proporcionar resistência mecânica.

A fim de entender como as camadas permaneceram após a termoformagem, quatro cantos de bolhas diferentes foram escolhidos para serem analisados. A Figura 23 ilustra as medidas de suas espessuras do primeiro canto.

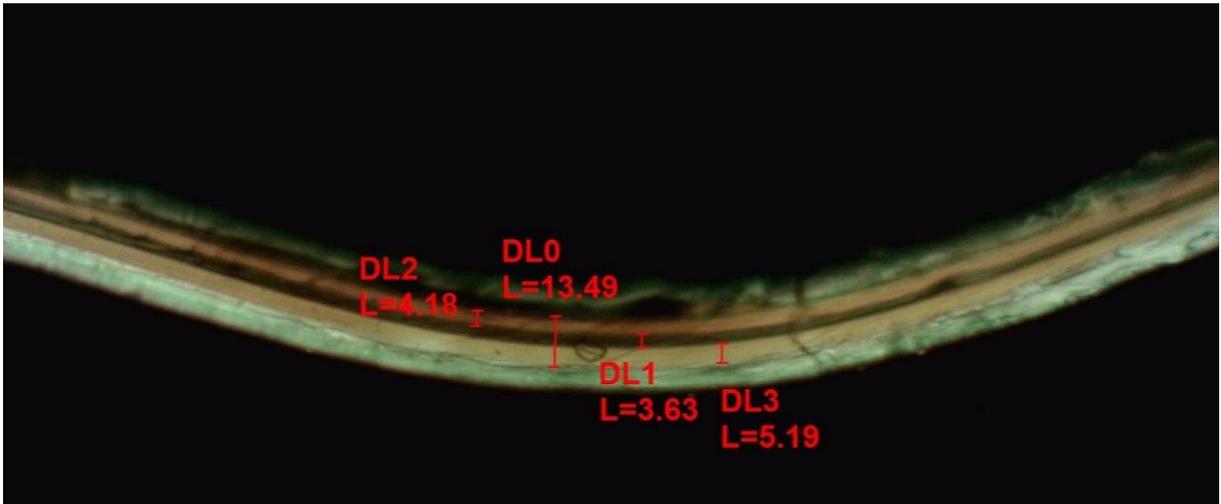
Figura 23 – Microscopia óptica do filme termoformado com aumento de 50x.



Fonte: Autoria própria, 2017.

A imagem da microscopia do segundo canto está representada pela Figura 24. Nela, verificou-se apenas as espessuras das camadas de nylon e de EVOH.

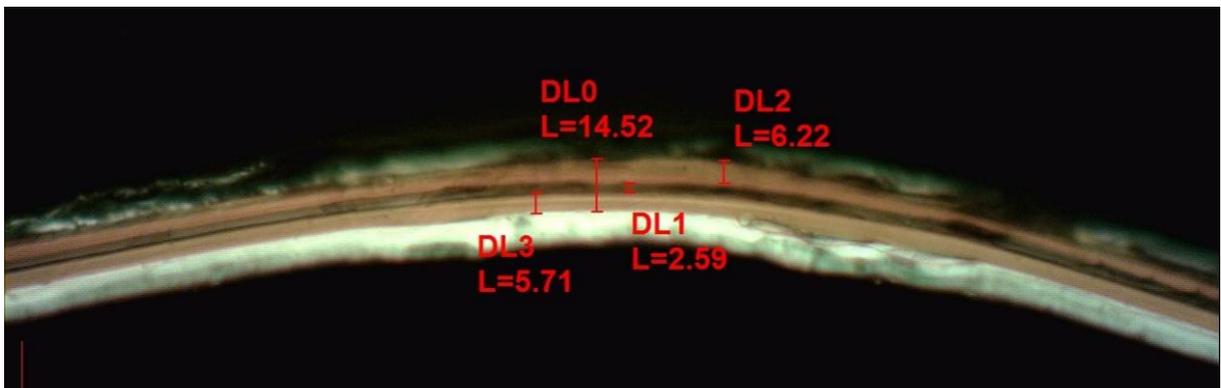
Figura 24 – Microscopia óptica do filme termoformado com aumento de 10x.



Fonte: Autoria própria, 2017.

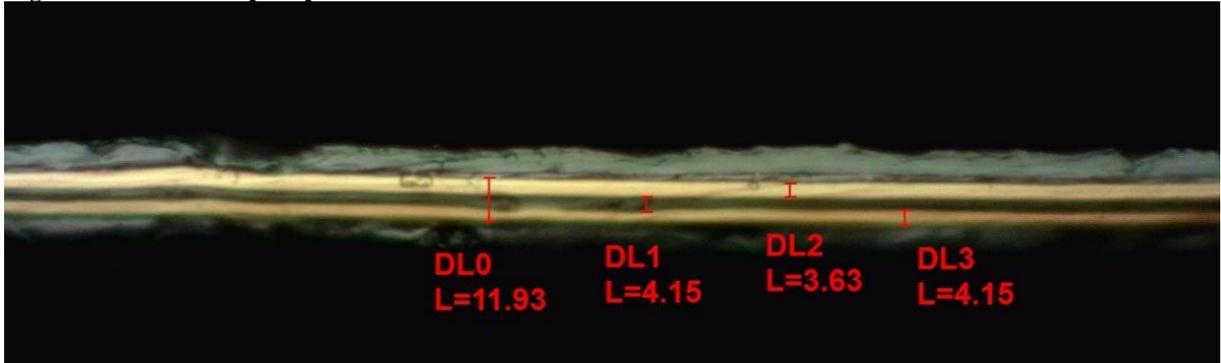
Além das medidas dos dois cantos já apresentados, aferiu-se outros dois. Eles estão representados pela Figura 25 e 26, contendo apenas as imagens com as medidas expressas nas mesmas.

Figura 25 – Microscopia óptica do filme termoformado com aumento de 10x.



Fonte: Autoria própria, 2017.

Figura 26 – Microscopia óptica do filme termoformado com aumento de 10x.



Fonte: Autoria própria, 2017.

A partir das imagens, fez-se uma análise comparativa, porém vale salientar que com a termoformação, as análises das espessuras individuais se tornam mais difíceis, pois além do filme se tornar muito fino, ele fica enrugado, e isso interfere na imagem.

O primeiro ponto a ser levantado se trata da redução brusca de espessura de todas as camadas. A espessura total teve uma redução de 79%, enquanto que a redução das espessuras das camadas de nylon e de EVOH foram respectivamente de 80% e 75%. Como esses dois materiais são responsáveis pela barreira do filme, espera-se que tenha uma perda significativa dessa propriedade, a qual será discutida mais a diante. Também existe um outro fato importante: é sabido que o EVOH não tem boa termoformabilidade, enquanto que o nylon é usado justamente por propiciar uma boa termoformagem. Assim, o PA vai ter a distribuição mais uniforme que o EVOH. Caso tivesse sido possível avaliar uma quantidade estatística significativa de pontos, veria que o PA tem distribuição de espessura mais uniforme e o EVOH teria mais variação (pontos mais e menos espessos).

Além disso, verificou-se que as camadas que correspondem ao lado externo do filme (PE + adesivo) apresentaram uma maior redução de espessura após termoformado do que a camada interna (Surlyn). Isso se deve ao fato de que a maior expansão do filme, durante a termoformação, ocorre na parte externa do mesmo.

6.3 TAXA DE PERMEABILIDADE AO OXIGÊNIO

Dois principais fatores que podem afetar a proteção das embalagens contra as trocas gasosas e de vapores com o meio ambiente, são a selagem e a permeabilidade do material. Os

gases e vapores são capazes de chegarem até o produto através de descontinuidades do material da embalagem (microporos, microfuros, faturas, pela permeação ou pelo efeito de solubilização-difusão.

Sendo assim, a medida da taxa de permeabilidade de oxigênio se faz importante para a garantia da qualidade do presunto.

Na análise realizada, obteve-se os valores apresentados pela Tabela 2.

Tabela 2 – Resultados da análise de TPO₂.

Amostras	TPO₂ (cc/(m³.dia)) – 0% UR e 23°C
Filme plano – Amostra 1	0,22
Filme plano – Amostra 2	0,22
Média	0,22
Filme termoformado – Amostra 1	2,8
Filme termoformado – Amostra 2	2,0
Média	2,4

Fonte: Autoria própria, 2017.

Afim de verificar se os valores encontrados estão dentro do especificado e esperado, fez-se o uso do gráfico que está representado pela Figura 7 (referencial teórico), que demonstra a taxa de permeabilidade de oxigênio em relação a umidade relativa para cada grade de EVOH. Por meio dele, constatou-se que o valor máximo esperado para o filme plano era de aproximadamente 0,32 (cc/(m³.dia)), e 1,3 (cc/(m³.dia)) para o filme termoformado, visto que o EVOH usado para a produção do filme foi o de categoria F.

Dentre os valores encontrados, apenas o do filme plano se encontra dentro do valor esperado pela literatura. Pode-se dizer que o valor obtido para o filme termoformado foi maior do que o esperado, pois a literatura não levou em conta que o filme passaria por um processo de conformação, o qual altera as características e propriedades do material. Sendo assim, esse maior valor encontrado para a taxa de permeabilidade ao oxigênio, pode ser explicado por duas principais razões:

- A primeira delas é pelo fato de que a camada de nylon e de EVOH, responsáveis pela propriedade de barreira, terem diminuído sua espessura de forma considerável;
- Como o processo de permeação de gases, através das lacunas intermoleculares do filme, acontece em três etapas (dissolução, difusão e dessorção da

molécula permeante) e as regiões não cristalinas do polímero são responsáveis pelo transporte difusivo (pois estas se movimentam e geram espaços vazios), a segunda razão seria a cristalinidade. Assim, como o processo de termoformagem é responsável por provocar estiramento em algumas regiões (ordenamento das cadeias poliméricas) enquanto deixa as regiões dos cantos ainda semicristalinas, ele faz com que o TPO₂ se torne maior nessa região analisada.

É importante salientar que para os filmes termoformados, o mercado atualmente não especifica o TPO₂, provavelmente devido à dificuldade de se analisar os filmes nas regiões dos cantos e em virtude da grande variabilidade dos parâmetros de termoformação.

Como se pode notar, o teste foi realizado a uma umidade relativa de 0%, ou seja, não condiz com a realidade, mas é o especificado e a condição mais usada por clientes. Porém, a umidade relativa sempre deve ser levada em consideração, pois a água absorvida pelo polímero, age como plastificante, e diminui a energia de ativação para a difusão, permitindo o aumento do coeficiente de difusividade, o que favorece a permeação e interfere significativamente no resultado desse teste.

6.4 PERFURAÇÃO

O ensaio de perfuração foi realizado com o objetivo de se determinar três principais variantes tanto do filme plano quanto dele após o processo de termoformação: a quantidade de força na ruptura, a tensão à compressão e o alongamento na ruptura.

A perfuração foi feita em dois sentidos: do lado externo para o interno e do lado interno para o externo.

A Tabela 3 contém os resultados encontrados para a perfuração de quatro amostras do filme plano, do lado externo para o lado interno.

Tabela 3 – Resultados da perfuração do filme plano realizada do lado externo para o interno.

	Corpo de Prova	Força na Ruptura [kgf]	Tensão à compressão[kgf/cm ²]	Alongamento na Ruptura [mm]
1	Ext>Int_1	3.83	47.57	13.02
2	Ext>Int_2	3.8	47.26	12.38
3	Ext>Int_3	4.08	50.7	12.96
4	Ext>Int_4	3.66	45.48	12.69
	Média	3.84	47.76	12.76
	Coefficiente de Variação	4.54562	4.54562	2.31177
	Desvio padrão	0.17459	2.1708	0.29501

Fonte: Autoria própria, 2017.

Da mesma forma, fez-se a perfuração do lado interno para o lado externo, também do filme plano. A Tabela 4 contém tais resultados.

Tabela 4 - Resultados da perfuração do filme plano realizada do lado interno para o externo.

	Corpo de Prova	Força na Ruptura [kgf]	Tensão à compressão [kgf/cm ²]	Alongamento na Ruptura [mm]
1	Int>Ext_1	5.17	64.24	16.73
2	Int>Ext_2	5.76	71.62	18.17
3	Int>Ext_3	5.43	67.57	19.15
4	Int>Ext_4	5.38	66.92	17.46
	Média	5.44	67.59	17.88
	Coefficiente de Variação	4.51827	4.51827	5.76557
	Desvio padrão	0.2456	3.05381	1.03065

Fonte: Autoria própria, 2017.

De forma semelhante, analisou-se três cantos de três bolhas diferentes em relação a perfuração, pois assim seria possível identificar o tanto de propriedade mecânica que o filme perdeu após o processo de conformação e o quão susceptível ao furo a embalagem se tornaria durante as etapas de transporte, armazenamento e manuseio.

Desta forma, a Tabela 5 contém os resultados da perfuração, do lado externo para o interno, do filme termoforamado.

Tabela 5 - Resultados da perfuração do filme termoforado realizada do lado externo para o interno.

	Corpo de Prova	Força na Ruptura [kgf]	Tensão à compressão [kgf/cm ²]	Alongamento na Ruptura [mm]
1	Ext>Int_1	1.80	25.71	10.5
2	Ext>Int_2	1.79	22.32	9.58
3	Ext>Int_3	1.78	26.03	7.46
	Média	1.79	24.69	9.18
	Coefficiente de Variação	8.34023	8.34023	16.99763
	Desvio padrão	0.16559	2.05893	1.56056

Fonte: Autoria própria, 2017.

Assim como nos filmes planos, analisou-se a perfuração do filme termoforado, do lado interno para o externo, como demonstra a Tabela 6.

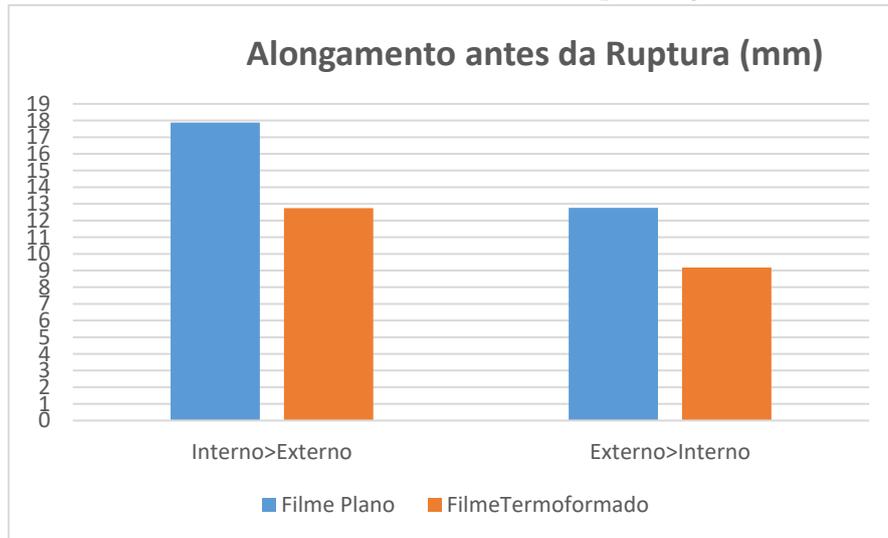
Tabela 6 - Resultados da perfuração do filme termoforado realizada do lado interno para o externo.

	Corpo de Prova	Força na Ruptura [kgf]	Tensão à compressão [kgf/cm ²]	Alongamento na Ruptura [mm]
1	Int>Ext_1	3.08	38.24	13.85
2	Int>Ext_2	2.73	33.93	12.25
3	Int>Ext_3	2.06	25.63	12.1
	Média	2.62	32.6	12.74
	Coefficiente de Variação	19.67055	19.67055	7.62384
	Desvio padrão	0.51572	6.41245	0.97102

Fonte: Autoria própria, 2017.

Notou-se que houve uma redução significativa em todos os valores apresentados pelas tabelas. Concentrando-se, porém, na deformação do filme antes de romper, plotou-se o gráfico representado pela Figura 27.

Figura 27 – Gráfico da variação do alongamento antes da ruptura em milímetros obtido através dos resultados do teste de perfuração.

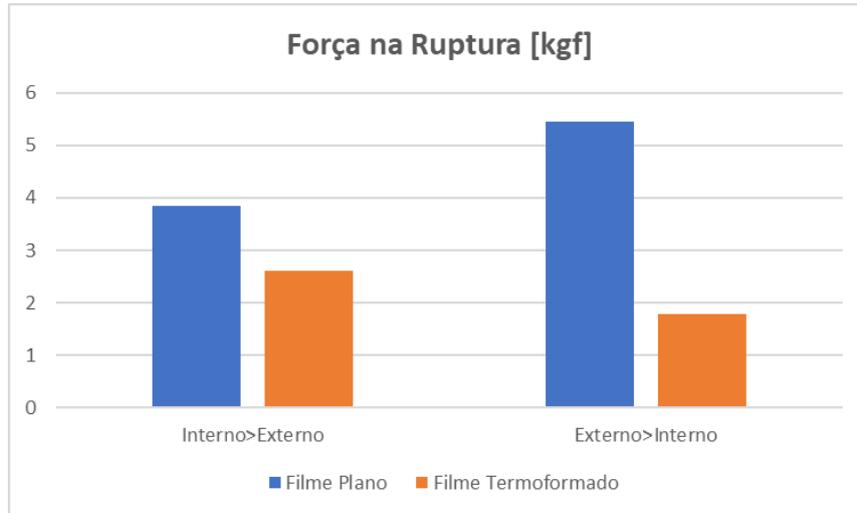


Fonte: Autoria própria, 2017.

Observa-se então, que houve uma redução da capacidade de deformação antes da perfuração após o filme ser termoformado. Essa redução foi de aproximadamente 28,74% em relação a perfuração do lado interno para o externo e de 28,06% em relação a perfuração do lado externo para o interno.

Além do fator citado acima, existe também uma outra variável afetada pelo processo de termoformagem. Percebe-se que a força necessária para que o filme termoformado seja perfurado é menor do que a força requerida no filme plano. O gráfico contido na Figura 28 ilustra essa variação.

Figura 28 – Gráfico da variação da força de ruptura em kgf obtido através dos resultados do teste de perfuração.



Fonte: Autoria própria, 2017.

Analisando-se os resultados, nota-se que a força na ruptura é sempre menor do lado externo para o interno, ou seja, quando a perfuração é iniciada no polietileno. Tanto o PA quanto o Surlyn são bem resistentes a perfuração do que o PE, isso porque quanto mais polar a molécula for, mais forte são as forças intermoleculares e, conseqüentemente, maiores as propriedades mecânicas. Assim, quando se iniciou o teste pelo lado do polietileno, atingiu-se primeiro o lado mais fácil.

A variação da força requerida para romper o filme do lado interno para externo diminuiu em 51,84%, enquanto que a força na ruptura do lado externo para o interno diminuiu em 53,38%, ou seja, em ambos os casos ficou mais fácil que a embalagem seja perfurada, pois será requerido uma força menor para tal. No caso das embalagens *cook in* para presunto, como não há a presença de osso, a perfuração do lado externo para o interno é o mais preocupante, e é justamente nesse sentido que houve uma maior redução da força requerida para a perfuração.

Em relação a redução dos resultados – do filme plano para o termoformado –, pode-se dizer que foi devido ao fato de que as propriedades mecânicas de um filme podem ser afetadas pela cristalinidade do polímero. Durante a termoformagem, ocorre o estiramento das cadeias poliméricas em muitas regiões, porém esse estiramento não ocorre nas regiões dos cantos, ocasionando, dessa forma, uma diminuição de tal propriedade, pois as moléculas se matêm desordenadas e mais fáceis de serem perfuradas.

Outro fator que influenciou na força de ruptura foi a redução brusca da espessura da camada de poliamida (nylon), pois ele é o principal responsável por proporcionar resistência mecânica aos filmes.

Em relação ao alongamento antes da ruptura, pode-se dizer que a diminuição dos valores encontrados após o processo de termoformagem se deve a redução da espessura da camada de polietileno. Esse polímero tem a capacidade de proporcionar tal característica aos filmes.

6.5 SELAGEM

A fim de comprovar a eficiência e necessidade do Surlyn na camada interna de uma embalagem tipo *cook in*, fez-se uma análise comparativa da força de selagem no filme plano.

A Tabela 7, ilustra os resultados obtidos para a selagem que foi feita na temperatura de 145°C.

Tabela 7 – Resultados da análise da força de selagem para o filme plano sem a presença de gordura.

	Corpo de Prova	Temperatura da Selagem (°C)	Força [gf/25mm]	Força Máxima por Polegada [gf/25mm]
1	SemGordura_1	145	6993.68	7732.49
2	SemGordura_2	145	6627.58	7369.95
3	SemGordura_3	145	7003.62	7726.27
	Média	145	6874.96	7609.57
	Mínimo	145	6627.58	7369.95
	Máximo	145	7003.62	7732.49
	Coefficiente de Variação	0	3.11704	2.72736

Fonte: Autoria própria, 2017.

Após a análise, aplicou-se uma camada de gordura animal sobre o filme plano e então, fez-se, novamente, a selagem do mesmo. Em seguida, esses corpos de prova foram ensaiadas na máquina universal de ensaios. A Tabela 8 contém os resultados encontrados sobre a força de selagem.

Tabela 8 – Resultados da análise da força de selagem para o filme plano com a presença de gordura.

	Corpo de Prova	Temperatura da Selagem (°C)	Força [gf/25mm]	Força Máxima por Polegada [gf/25mm]
1	ComGordura_1	145	6794.12	7442.34
2	ComGordura_2	145	6804.34	7279.8
3	ComGordura_3	145	7219.28	7905.63
	Média	145	6939.24	7542.59
	Mínimo	145	6794.12	7279.8
	Máximo	145	7219.28	7905.63
	Coefficiente de Variação	0	3.49564	4.30531

Fonte: Autoria própria, 2017.

Foi possível notar que, a redução da força máxima de selagem por polegada não foi significativa visto que utilizou-se de uma condição extrema (quando comparado com a porcentagem de gordura no presunto que é de aproximadamente 19%). O responsável por isso foi a presença do Surlyn na camada mais interna.

Comparando-se esse resultado ao uso do mesmo nas embalagens para presunto, pode-se dizer que o ionômero ajuda na selagem de produtos gordurosos, no caso de haver a presença de presunto na área de selagem, isso porque sua estrutura química é constituída por grupos etileno não polares (apolar), grupos de ácido metacrílico polares, e par iônico carboxilato, agindo juntos para propiciar uma combinação de propriedades, principalmente a de resistência a gordura. Essa resistência se deve ao fato de que o ionômero possui tanto a parte apolar – que promove afinidade do mesmo com as moléculas de gordura, também apolares – quanto uma parte polar – responsável por propiciar uma forte força de selagem com a tampa da embalagem. Além disso, o Surlyn possui uma outra função: os íons de zinco presentes em suas moléculas vão se ligar as moléculas proteicas do presunto, evitando que haja a liberação de líquido da massa durante o cozimento através da embalagem.

7 CONCLUSÕES

Em síntese, o processo de termoformagem influenciou a estrutura e propriedades dos filmes.

Conclui-se então, que o desempenho das embalagens depende de vários fatores, entre eles as características do processamento do filme e principalmente os fatores operacionais do processo de conformação.

Para os filmes termoformados, observou-se, que as regiões dos cantos das bolhas são críticas em termos de redução de espessura, o que pode tornar o filme insuficiente para garantir a conservação do produto embalado durante o período especificado para sua comercialização e consumo.

Através dos testes realizados conclui-se que com a termoformagem houve uma redução tanto nas propriedades mecânicas quanto na propriedade de barreira.

Por meio da selagem foi possível comprovar a eficiência e necessidade da presença do ionômero na camada externa do filme coextrusado para embalagens tipo *cook in*.

Os filmes analisados tratam-se de embalagens utilizadas por indústrias de forma comercial, ou seja, encontram-se de acordo com as exigências necessárias para acondicionar produtos alimentícios. Desta forma, conclui-se, que com as modificações sugeridas será possível a obtenção de embalagens com espessuras mais adequadas.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar de forma estatística uma maior quantidade de bandejas;
- Analisar a taxa de permeabilidade ao oxigênio de diferentes espessuras de filmes planos e termoformados para que seja possível encontrar uma espessura mínima para filmes planos de modo que, após a termoformagem, a propriedade de barreira não seja prejudicada;
- Extrusar um filme apenas de poliamida e outro apenas de Surlyn para que seja possível comparar a perfuração de cada material de forma individual;
- Com o objetivo de provar que as sugestões dadas são válidas e podem ajudar no processo, pode-se realizar tais modificações (aumento do ângulo do canto do molde de termoformagem, alteração do processo de termoformagem para que a bolha seja formada antes da etapa de vácuo, manutenção da temperatura de termoformagem) e analisar a espessura total, espessura por camadas, taxa de permeabilidade ao oxigênio e teste de resistência à perfuração.
- Analisar/avaliar as bolhas em condições reais, ou seja, contendo o produto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRE. **Estudo macroeconômico da embalagem.** 2015. Disponível em: <<http://www.abre.org.br/setor/dados-de-mercado/>>. Acesso em: 21 out. 2017.

ABRE. **Histórico.** 2017. Disponível em: <http://www.abre.org.br/apres_setor_historico.php>. Acesso em 20 Out 2017.

ARTHUR ANDERSEN; CETEA - CENTRO DE TECNOLOGIA DE EMBALAGEM. **O consumidor e a embalagem.** In: Brasil Pack Trends 2005- Embalagem, distribuição e consumo/ Campinas, SP: CETEA/ITAL, 2000.

BRASKEM, Boletim Técnico N° 16 - Informações básicas sobre tratamento corona. Revisão 3, mai 2002.

BENZI, L. D. **Embalagem, História , Evolução.** F&C Embalagem v.6, n-58, jan, 1993.

BOMFIM, Marcus V. J. **Avaliação sanitária de filmes de poliamida (nylon) em embalagens acondicionantes de alimentos gordurosos.** 2008. 95 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Vigilância Sanitária, Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde, Fundação Osvaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: <<https://www.arca.fiocruz.br/handle/icict/9251>>. Acesso em: 25 out. 2017.

BRESSAN, Maria C., PEREZ, Juan R. O. Tecnologia de carnes e pescados. Ed. Centro de Editoração/FAEPE. Lavras, 2001.

CAMILO, Assunta N. *et al.* **Embalagens: design, materiais, processos, máquinas e sustentabilidade.** São Paulo: Instituto de Embalagens, 2011. 400 p.

COUTINHO, Fernanda M. B.; MELLO, Ivana L.; MARIA, Luiz C. de Santa. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro, v. 13, n. 1, p.1-13, 16 Dez 2003. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/po/v13n1/15064.pdf>>. Acesso em: 25 out. 2017.

CRIPPA, Agnaldo. **Estudo do desempenho de filmes multicamadas em embalagens termoformadas**. 136 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006. Disponível em: <<http://www.pipe.ufpr.br/portal/defesas/dissertacao/116.pdf>>. Acesso em: 10 out. 2017.

EVAL AMERICAS. Thermoforming of EVAL® resin containing structures. Technical Bulletin N° 150 - Rev. 07-00, 2000.

EVAL AMERICAS. EVAL™ EVOH Resins. Technical Bulletin, 2017.

FISCH, Adriano G. et al. Catalisadores metalocênicos suportados para a produção de poliolefinas: revisão das estratégias de imobilização. **Química Nova**, Porto Alegre, v. 34, n. 4, p.646-657, 18 fev. 2018. Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=4465>. Acesso em: 24 out. 2017.

GUERRINI, Lilia M. *et al.*, A. Correlação entre as propriedades reológicas, óticas e a morfologia de filmes soprados de LLDPE/LDPE. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 14, n° 1, 38-45 p., 2004.

HARRON, G. W.; HARKIN-JONES, E. M. A.; MARTIN, P. J. Influence of thermoforming parameters on final part properties. **Thermoforming Research Group**. The Queen's University of Belfast, Northern Ireland, 2002.

HERNANDEZ, R.; CULTER, J.; SELKE, S. **Plastic packaging: properties, processing, applications, and regulations**. Cincinnati: Hanser Gardner Publications, 2000.

INSTRON EMIC. **Acessórios Linha EMIC**. Disponível em: <<http://www.isorepresentacao.com.br/download/catalogo-de-acessorios-EMIC-INSTRON-ISO-representacao.pdf>>. Acesso em: 20 nov. 2017.

JÄCKER, M. Modificações nos canais de roscas cônicas tornam extrusoras mais produtivas. **Plástico Industrial**, São Paulo, Aranda Editora, Ano IV - N° 47, p. 88-91, jul. 2002.

JORGE, Neuza. **Embalagens para alimentos**. 2. ed. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2013. 194 p.

LANGE, J.; WYSER, Y. Recent innovations in barrier technologies for plastic packaging - a review. **Packaging Technology and Science**. John Wiley&Sons Ltd, 2003, 16:149-158.

MADI, Luiz. A Embalagem no Século XXI – Perspectivas e Tendências. **Brasil Pack Trends 2005- Embalagem, distribuição e consumo**. Campinas, SP: CETEA/ITAL, 2000.

LOBATO, Melissa Ferreira. **Estudo do envase a vácuo de produtos cárneos curados e cozidos**. 2005. 100 f. Monografia (Especialização) - Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/102190/223341.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 10 out. 2017.

MARTÍNEZ, F.; ARROYO, I. A coextrusão: uma ferramenta para se diferenciar no mercado. PE news América Latina - Soluções DOW, mai. 1998.

MERGEN, Isaura Z. **Estudo da perda de vácuo em embalagens plásticas multicamadas para produtos cárneos curados cozidos**. 2004. 132 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2004. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/88119/208371.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 20 out. 2017.

MESTRINER, Fábio. **Eles acham que embalagem “é tudo”!** 2008. Disponível em: <<http://www.ifd.com.br/design/eles-acham-que-embalagem-“e-tudo”/>>. Acesso em: 22 out. 2017.

MOCON AMETEK. **OX-TRAN® Model 2/22 Series**. Disponível em: <<http://www.mocon.com/instruments/ox-tran-model-2-22-h.html>>. Acesso em: 20 nov. 2017.

OLIVEIRA, Léa M. Mercado de embalagens Plásticas Flexíveis no Brasil. 1st International Plastics Extrusion Conference, Florianópolis, junho, 1999.

OLIVEIRA, Léa M. et al. Embalagens termoformadas e termoprocessáveis para produtos cárneos processados. **Associação Brasileira de Polímeros**, São Carlos, v. 16, n. 3. 7 mar. 2006. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282006000300009>. Acesso em: 27 out. 2017.

POLI INSTRUMENTOS. **HSG-C Seladoras**. Disponível em: <<http://www.polinst.com.br/embalagem-plastico/seladoras/hsg-c/>>. Acesso em: 20 nov. 2017.

POTENTE, H.; THÜMEN, A.; PREUSS, T.; KRETSCHMER, K. Simulação de torque: um recurso para aproveitar de modo eficiente o potencial de extrusoras. **Plástico Industrial**, São Paulo, Aranda Editora, Ano IX - N° 98, p.42-49. 2006.

PROGELHOF, Richard C.; THRONE, James L. **Polymer Engineering Principles: properties, processes, tests for design**. Munich: Hanser Gardner, 1993.

REYNOLDS, Phillip J. A **Surlyn® Ionomer as a Self-Healing and Self-Sensing Composite**. 2011. 194 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Science And Engineering Of Materials, Department Of Metallurgy And Materials, University Of Birmingham, Birmingham, 2011. Disponível em: <<http://etheses.bham.ac.uk/3272/1/Reynolds12MRes.pdf>>. Acesso em: 19 out. 2017.

SANTOS, Kelly S. dos. **Avaliação das propriedades finais dos nanocompósitos de polipropileno com diferentes argilas organofílicas**. 2007. 112 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/12418>>. Acesso em: 22 out. 2017.

SARANTÓPOULOS, Claire *et al.* **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades**. Campinas: CETEA/ITAL, 2002.

SELIN, Noeli. **Análise da superfície de polímeros pós tratamento corona**. 2002. 125 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002. Disponível em:

<http://repositorio.unicamp.br/jspui/bitstream/REPOSIP/267638/1/Sellin_Noeli_D.pdf>.

Acesso em: 28 out. 2017.

SISTEMA DE INFORMAÇÕES SOBRE A INDÚSTRIA QUÍMICA. **Prospectiva tecnológica da cadeia produtiva de transformadores plásticos**: Prospectiva tecnológica da cadeia produtiva de embalagens plásticas para alimentos. Rio de Janeiro, 2003. 218 p.

SMITH, William F. **Princípios de ciência e engenharia dos materiais**. 3 ed. MCGRAW-HILL INTERAME, 1998. 920 p.

SOARES, Eufemia P. *et al.* Caracterização de Polímeros e Determinação de Constituintes Inorgânicos em Embalagens Plásticas Metalizadas. **Associação Brasileira de Polímeros**, São Carlos, v. 12, n. 3, p.206-212, 02 jul. 2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010414282002000300014&lng=en&nrm=iso&tlng=pt>. Acesso em: 21 out. 2017.

SPIRGATIS, J.; WORTBERG, J. Versatilidade e flexibilidade: os novos requisitos para a produção de filmes tubulares. **Plástico Industrial**, São Paulo, Aranda Editora, Ano IV - N° 47, p. 62-75, jul. 2002.

TERRA, N. N. **Apontamentos de tecnologia de carnes**. São Leopoldo: Editora Unisinos, 1998.

THE DOW CHEMICAL COMPANY. **Adesivos para a laminação de embalagens**: Inovação e adaptabilidade para uma maior eficiência, 2013.

THE DOW CHEMICAL COMPANY. **Polietileno linear de baixa densidade - PELBD (LLDPE)**. 2017. Disponível em: <<http://www.dow.com/pt-br/packaging/produtos/pelbd-lldpe>>. Acesso em: 22 out. 2017.

TROMBINI, Rejane C. **Desenvolvimento e caracterização de composições de polipropileno/cargas retardantes de chamas**. 2004. 196 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004. Disponível em:

<<https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/666/TeseRCT.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 23 out. 2017.

VALDES, S. S. *et al.* Performance of multilayer films using maleated linear lowdensity polyethylene blends. **Polymer Engineering and Science**. Jan. 1998, vol. 38, n° 1.

WIRTZ, J. Evolução dos equipamentos aprimora os produtos termoformados. **Plástico Industrial**, São Paulo, Aranda, Ano IV - N° 48, p. 88-95, ago. 2002.

WITMANN, Giselen C. P. **Tratamento superficial de filmes plásticos**. 2010. Disponível em: <http://www.revistatecnologiagrafica.com.br/index.php?option=com_content&id=1481:tratamento-superficial-de-filmes-plasticos&Itemid=183>. Acesso em: 26 out. 2017.