

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**



Trabalho de Conclusão de Curso

**ESTUDO DE CASOS DE PROBLEMAS DE SOLDA EM FILMES DE
POLIETILENO**

Kayruza Passos Sanches

Pelotas, 2015

Kayruza Passos Sanches

**ESTUDO DE CASOS DE PROBLEMAS DE SOLDA EM FILMES DE
POLIETILENO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Engenharia de
Materiais da Universidade Federal de
Pelotas, como requisito parcial à obtenção
do título de Bacharel em Engenharia de
Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Fabrício Aulo Ogliari

Coorientadora: Msc. Patrícia M. F. Rocha

Pelotas, 2015

Kayruza Passos Sanches

**ESTUDO DE CASOS DE PROBLEMAS DE SOLDA EM FILMES DE
POLIETILENO**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado, como requisito parcial, para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 04/12/2015

Banca examinadora:

Prof. Dr. Fabrício Aulo Ogliari (Orientador)

Doutor em Odontologia pela Universidade Federal de Pelotas

Prof^a. Dr^a. Amanda Dantas de Oliveira

Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos

Prof^a. Dr^a. Fabiula Danielli Bastos de Sousa

Doutora em Nanociências e Materiais Avançados pela Universidade Federal do ABC

Agradecimentos

A Deus;

Aos meus pais Mario e Marieta (*In memoriam*) pelo apoio, confiança e incentivo nesses anos de graduação;

Ao meu namorado Henrique por todo apoio, compreensão e companheirismo;

À Braskem pela oportunidade de realização deste trabalho. Em especial, à Patrícia Mara de Freitas Rocha, minha coorientadora pela ajuda na escolha do tema, orientação, apoio e conhecimento transmitido. Ao meu líder Marcos Augusto de Oliveira pela oportunidade de realizar o estágio, confiança, apoio e pela contribuição no meu desenvolvimento profissional, e ao pessoal do Centro de Tecnologia e Inovação pela ajuda com as análises;

Ao meu orientador Fabrício pelo apoio e orientação;

À Universidade Federal de Pelotas pela oportunidade de cursar Engenharia de Materiais e a todos os professores do curso;

A todos que de alguma forma contribuíram com a realização deste trabalho e que me ajudaram durante a graduação.

Resumo

SANCHES, Kayruza Passos. **Estudo de casos de problemas de solda em filmes de polietileno**. 2015. 69f. Trabalho de conclusão de curso – Curso de Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2015.

O presente estudo teve como objetivo estudar casos de problemas de solda em filmes de polietileno. A motivação para este estudo é que a indústria de embalagens exige que os filmes tenham boa capacidade de selagem, propriedade fundamental para a integridade da embalagem. Neste estudo, foi feito uma revisão sobre gestão da qualidade, focando nos conceitos de qualidade, pois a qualidade é um fator importante na satisfação dos usuários, uma revisão sobre indústria petroquímica, tipos de polietileno e aplicações e também, sobre termossoldagem e os parâmetros que a influenciam, bem como o processo de extrusão de filmes. Neste estudo, foram escolhidas amostras de filmes para envase de açúcar e etiqueta de garrafa de água mineral que estavam apresentando falha na solda e assim buscou-se investigar as causas e o que poderia influenciar através de diferentes técnicas de caracterização. Assim, foi possível constatar que o problema estava no processamento dos filmes que foi demasiado rigoroso para a resina, pois os filmes para envase de açúcar apresentaram excessivo consumo de antioxidantes. E para o filme de etiqueta de água mineral, esperava-se que a causa do problema fosse o excesso de tratamento corona, mas isso não foi possível comprovar, pois o filme ainda está soldando a uma temperatura razoável, pois pode estar sendo protegido da degradação por algum comonômero presente nas resinas utilizadas na formulação.

Palavras-chave: termossoldagem; polietileno; técnicas de caracterização

Abstract

SANCHES, Kayruza Passos. **Estudo de casos de problemas de solda em filmes de polietileno**. 2015. 69 f. Trabalho de conclusão de curso – Curso de Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2015.

This study aimed to study cases of heat sealing problems in polyethylene films. The motivation for this study is that the packaging industry requires films to have good sealing capability, a fundamental property for the package integrity. In this study, was made a review about quality management, focusing on the concepts of quality, as quality is an important factor in user satisfaction, a review of petrochemical industry, types of polyethylene and applications and also on heat sealing and parameters the influence, as well as the process of film extrusion. In this study, were chosen film samples for filling sugar for automatic packaging and label for bottle of mineral water that were presenting failed weld and so we sought to investigate the causes and what might influence through different characterization techniques. Thus, it determined that the problem was in the processing of the films that was too strict for resin, for films for packaging of sugar, showed excessive intake of antioxidants. And for the movie mineral water label, it was expected that the cause of the problem was excess corona treatment, but it was not possible to prove because the film is still welding at a reasonable temperature, as can being protected from degradation for any comonomer present in the resins used in the for film formulation.

Key-words: heat sealing; polyethylene, characterization techniques

Sumário

1 Introdução.....	9
2 Referencial Teórico.....	10
2.1 Gestão da Qualidade	10
2.1.1 Conceito de Qualidade	10
2.1.2 Parâmetros da Qualidade de Produto.....	12
2.1.3 A Qualidade nas Etapas do Ciclo de Produção.....	13
2.1.4 Gestão da Qualidade	14
2.2 Indústria Petroquímica.....	16
2.3 Polietileno	19
2.3.1. Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE)	22
2.3.2 Polietileno de Alta Densidade (PEAD ou HDPE)	23
2.3.3 Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD ou LLDPE)	25
2.4 Processo de Produção de Filmes de Polietileno	27
2.5 Termossoldagem: importante propriedade de filmes	31
2.5.1 Parâmetros que influenciam a resistência da solda	35
3. Metodologia.....	39
3.1 Amostras	39
3.2 Caracterização das amostras	40
3.2.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	41
3.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	42
3.2.3 Teor de Sílica por Método Gravimétrico	42
3.2.4 Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)	43
3.2.5 Análises de soldabilidade.....	44
3.2.6 Tração na solda	45
3.2.7 Tratamento Corona	45
3.2.8 Espessura.....	47
4 Resultados e discussão	48
4.1 Resultados para os filmes de açúcar.....	48
4.1.1 Caracterização- FTIR.....	48
4.1.2 Caracterização- DSC	49
4.1.3 HPLC	51

4.1.4 Teor de Sílica por Método Gravimétrico	53
4.1.5 Solda a quente	54
4.2 Resultados para o filme de etiqueta de garrafa de água mineral	56
4.2.1 Solda a quente	56
4.2.2 Solda a frio.....	58
4.2.3 Temperatura Inicial de selagem.....	61
4.2.4 Tração na solda	62
4.2.5 Tratamento Corona	65
4.2.6 HPLC	66
4.2.7 Espessura.....	67
5 Conclusão.....	68
Referências	69

1 Introdução

As embalagens possuem uma ampla variedade de formas e materiais e fazem parte do nosso cotidiano de diversas maneiras, entre elas estão as embalagens plásticas flexíveis, cujo formato depende da forma física do produto acondicionado e cuja espessura é inferior a 250 micras. Nessa classificação, estão as sacarias, pouches, filmes encolhíveis (*shrink*), filmes esticáveis (*stretch*), sacos de rafia, selos de fechamento, rótulos e etiquetas plásticas. O polietileno, seja polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD) ou polietileno linear de baixa densidade (PELBD) é o mais comum material de filme usado nessas embalagens, devido a suas propriedades de boa resistência a perfuração, boas propriedades de barreira à umidade e boas propriedades de selagem e a habilidade de ser selado a ele mesmo sem revestimento.

As embalagens podem ser geradas através da solda, sendo a união de pontas das superfícies de filmes de polietileno. A capacidade de selagem de um filme flexível é uma importante propriedade de embalagens flexíveis sendo fundamental para a integridade da embalagem.

O processo de solda consiste na auto adesão originada quando duas superfícies, que estão em contato entre si, se entrelaçam formando uma união forte. Neste processo entre duas lâminas de filme ocorre uma interdifusão dos terminais de cadeia polimérica de uma face do filme na face oposta. Este processo pode ser influenciado por tudo que pode afetar a superfície do filme.

Por ser o primeiro contato do consumidor com o produto, a embalagem e o rótulo podem ser considerados um meio de comunicação entre o produto e o consumidor, além disso, protegem o produto durante o armazenamento e o transporte. Os rótulos contribuem para que as empresas possam diferenciar produtos e divulgar sua marca.

E para que alimentos secos como cereais, grãos, açúcar, sal, farináceos dentre outros, chegue até o consumidor, os alimentos precisam de embalagens capazes de garantir proteção e preservação. A embalagem precisa ter resistência à perfuração, ao rasgo e à queda para garantir que o transporte e a manipulação do produto no ponto de venda não o

comprometam. Além disso, o filme precisa ter uma alta força de solda a quente para evitar perdas ao longo do processo de empacotamento automático, tanto no enchimento da embalagem como durante o transporte e conformação da carga, também precisa ter rendimento compatível com as altas velocidades de empacotamento.

Este estudo tem como objetivo estudar casos de problemas de solda em filmes de polietileno para envase de açúcar por empacotamento automático e etiqueta de garrafa de água mineral.

2 Referencial Teórico

Inicialmente será apresentado o Referencial Teórico constituído pelos conceitos e fundamentos para compreensão do trabalho e conscientização da sua importância.

2.1 Gestão da Qualidade

Primeiramente, serão citados os conceitos e a importância da Gestão da Qualidade, devido a sua importância no tratamento da qualidade das resinas de polietileno e polipropileno.

2.1.1 Conceito de Qualidade

Para alguns, o conceito de qualidade está relacionado a desempenho e durabilidade, assim um produto mais durável teria mais qualidade que um produto equivalente, porém com uma vida útil menor. Já para outros, qualidade está associada à satisfação dos clientes quanto à adequação ao uso, onde a qualidade seria o grau com que o produto atende satisfatoriamente às necessidades do usuário, durante o uso. A figura 1 representa a relação entre o usuário e o produto (TOLEDO; CARPINETTI, 2000).

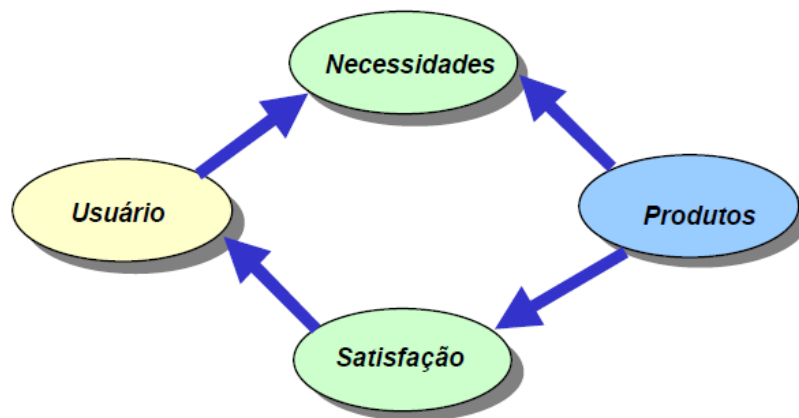


Figura 1- Relação entre produto e usuário.

Fonte: (Toledo; Carpinetti, 2000).

Outro conceito define qualidade como sendo o atendimento das especificações do produto, ou seja, seria avaliada pelo grau de conformidade do produto real com suas especificações de projeto. Além disso, também tem aqueles que associam qualidade ao valor associado ao produto, considerando que um produto de qualidade é aquele que no mercado apresenta o desempenho esperado a um preço aceitável, e internamente à empresa apresenta conformidade a um custo aceitável (TOLEDO; CARPINETTI, 2000).

O conceito de qualidade evoluiu muito ao longo do século XX. Até o início dos anos 50, a qualidade do produto era entendida como sinônimo de perfeição técnica, assim o entendimento da qualidade baseava-se tanto no produto como na produção. Com a divulgação do trabalho de Juran na década de 50, qualidade passou a ser conceituada como satisfação do cliente quanto à adequação do produto ao uso (TOLEDO; CARPINETTI, 2000).

Nas últimas décadas, a definição predominante é a de que qualidade é a satisfação dos clientes, contemplando ao mesmo tempo a adequação ao uso e a conformidade com as especificações do produto. Na definição da norma ISO 8402 (*Quality Management and Quality Assurance - Vocabulary*), qualidade é “a totalidade de características de uma entidade que lhe confere a capacidade de satisfazer as necessidades explícitas e implícitas” (TOLEDO; CARPINETTI, 2000).

2.1.2 Parâmetros da Qualidade de Produto

Um produto pode ter qualidades explícitas e implícitas, e extrínsecas e intrínsecas, de modo que a qualidade global do produto resulta de todas as qualidades parciais, em função disto, existem diferentes parâmetros de qualidade do produto (TOLEDO; CARPINETTI, 2000):

- *Desempenho técnico ou funcional* é o grau com que o produto cumpre a sua missão ou função básica.
- *Facilidade ou conveniência de uso* inclui o grau com que o produto cumpre funções secundárias que suplementam a função básica.
- *Disponibilidade* é o grau com que o produto se encontra disponível para uso quando requisitado (por exemplo, não está “quebrado”, não se encontra em manutenção, etc.).
- *Confiabilidade* é a confiança (medida em probabilidade) que se tem de que o produto, estando disponível, consegue realizar sua função básica sem falhar durante certo tempo e sob determinadas condições de uso.
- *Mantenabilidade (ou manutenibilidade)* é a facilidade de conduzir as atividades de manutenção no produto. É um atributo do projeto do produto.
- *Durabilidade* é a vida média do produto, dos pontos de vista técnico e econômico.
- *Conformidade* é o grau com que o produto se encontra em conformidade com as especificações de projeto.
- *Instalação e orientação de uso* é o conjunto de informações e facilidades para conduzir as atividades de instalação e uso do produto.
- *Assistência técnica* é a qualidade (competência, cortesia, etc.) dos serviços de assistência técnica.
- *Interface com o usuário* é a qualidade do ponto de vista ergonômico, de risco devido e de comunicação do usuário com o produto.
- *Interface com o meio ambiente* é o impacto no meio ambiente, durante a produção, o uso e o descarte do produto.
- *Estética* é como o usuário percebe o produto a partir de seus órgãos sensoriais.

- *Qualidade percebida e imagem da marca* são como o usuário percebe a qualidade do produto a partir da imagem e reputação da marca.

A análise da qualidade do produto deve estar acompanhada da correspondente análise econômica do ponto de vista do usuário. Pois, o usuário tem custos com o produto desde sua aquisição até o descarte. O custo do ciclo de vida do produto pode ser definido como a soma de todos os custos de responsabilidade do usuário, durante a vida útil do produto, que pode ser custos de aquisição; custos de operação; custos de manutenção e reparo; e custos de descarte (TOLEDO; CARPINETTI, 2000).

2.1.3 A Qualidade nas Etapas do Ciclo de Produção

A qualidade final de um produto resulta do conjunto de atividades desenvolvidas durante o seu ciclo de produção e da qualidade de cada uma dessas etapas. Por isso, é necessário que existam atividades ao longo do ciclo produtivo que garantam que os produtos serão livres de defeitos e terão as características desejáveis. A ausência ou inadequação dessas atividades pode comprometer o atendimento das expectativas dos clientes. A Figura 2 ilustra a qualidade nas etapas do ciclo de produção (TOLEDO; CARPINETTI, 2000).

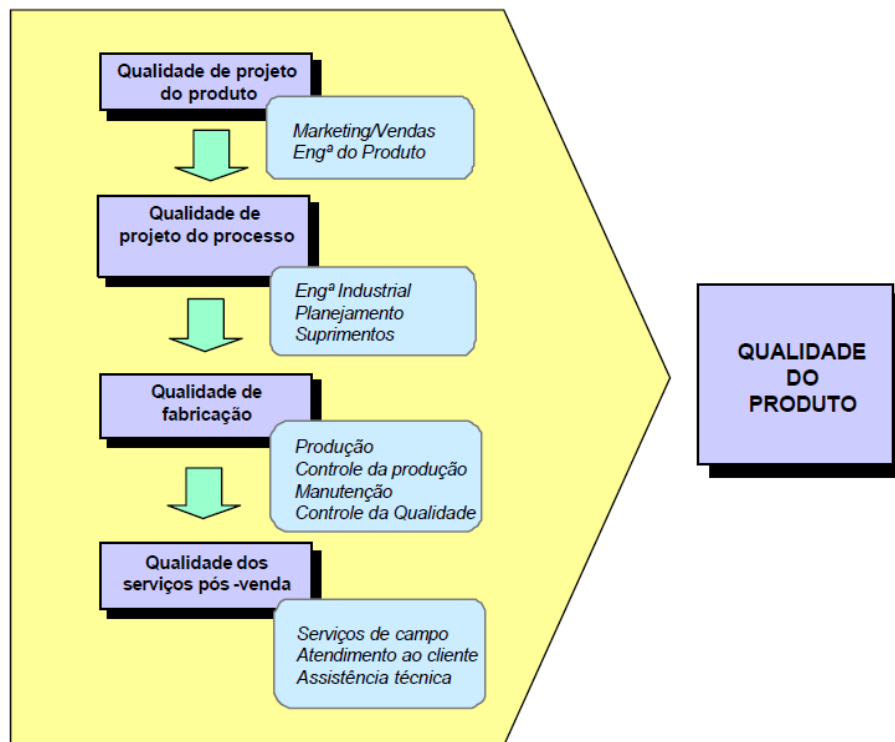


Figura 2 - A qualidade nas etapas do ciclo de produção.
Fonte: (Toledo; Carpinetti, 2000)

Até a primeira metade do século XX, a prática de controle da qualidade era voltada para o controle e inspeção dos resultados dos processos de fabricação, para garantir a conformidade dos resultados com as especificações. Porém, nas últimas décadas, o controle da qualidade evoluiu para as etapas além do ciclo de produção e envolvendo toda a organização (TOLEDO; CARPINETTI, 2000).

2.1.4 Gestão da Qualidade

A NBR ISO 9000 define a gestão da qualidade como um conjunto de “atividades coordenadas para dirigir e controlar uma organização no que diz respeito à qualidade”, sendo fundamentada na visão integrada dos processos, sistemas e recursos disponíveis na organização. Para ser eficiente, uma gestão de qualidade precisa da identificação de requisitos de qualidade do produto ou serviço, estabelecendo um planejamento e objetivando o padrão a ser atingido, buscando melhoria e aperfeiçoamento, visando às necessidades dos clientes (GOBIS; CAMPANATTI, 2012).

No início do século XX até a década de 1920, algumas empresas já empregavam um sistema de controle de qualidade baseados nos princípios tayloristas e fordistas, com o objetivo de detectar defeitos pós-produção. Na década de 1950, W. E. Deming e J. M. Juran utilizaram o controle de qualidade para compreender as causas dos defeitos e as medidas que deveriam ser adotadas para evitá-los. Na década de 1980, o conceito de gestão de qualidade total conquistou o mundo destacando os seguintes aspectos: menos divisão do trabalho, maior diferenciação das atividades, maior conhecimento global dos objetivos da empresa, mais educação e mais participação, nos quais indicadores passaram a ser utilizados como instrumentos gerenciais. Nesse período, foi criada a ISO 9000 (GOBIS; CAMPANATTI, 2012).

A norma ISO 9001/2000 acrescentou novos conceitos e fundamentos à gestão de qualidade, possibilitando uma nova forma de estruturar e gerenciar as atividades/processos e as organizações, estabelecendo uma ligação entre as expectativas dos clientes e a eficácia da organização, de forma sistemática e integrada (GOBIS; CAMPANATTI, 2012).

Como a qualidade do produto depende da qualidade do desempenho das atividades básicas na cadeia de produção de uma organização, assim a qualidade do produto depende da qualidade do gerenciamento da organização produtiva. Podemos considerar a gestão da qualidade como sendo um sistema ou processo de suporte aos processos de negócio primários cujo objetivo é a melhoria da satisfação do cliente quanto ao produto e também quanto a dimensões extrínsecas ao produto, como pontualidade, prazos de entrega e flexibilidade, que também dependem da qualidade do gerenciamento da organização (GOBIS; CAMPANATTI, 2012).

Devido à importância da gestão da qualidade da organização, desenvolveram-se as teorias e práticas da Gestão da Qualidade Total, conhecidas nos países ocidentais como TQM, filosofia de gestão baseada no princípio de melhoria contínua de produtos e processos visando satisfazer as expectativas dos clientes com relação à qualidade, custos, entrega e serviços. As teorias do TQM geraram várias ferramentas e metodologias para melhoria da qualidade, como as Sete ferramentas estatísticas e gerenciais, metodologias como a do Ciclo PDCA, QFD (*Quality Function Deployment*), FMEA (*Failure Mode and Effect Analysis*) Metodologia Taguchi, Metodologia de

Análise e Solução de Problemas (MASP), Benchmarking, e diversas outras ferramentas, auxiliares no processo de identificação de problemas, tomada de decisão e monitoramento do processo de melhoria (TOLEDO; CARPINETTI, 2000).

O principal requisito para a implantação de um sistema de qualidade TQM dentro de uma organização é o estabelecimento de uma correta política de qualidade, onde ocorre a adequação da organização aos meios de colocá-la em prática. As empresas obtêm, através do processo de gestão da qualidade, uma reação em cadeia que resulta em custos mais baixos, melhor posição competitiva, pessoas mais satisfeitas e mais empregos. E diminuem-se os retrabalhos e desperdícios com a melhora da qualidade dos produtos de uma empresa. Dentre os principais fatores que envolvem o bom funcionamento do processo de gestão de qualidade de uma empresa destacam-se: os métodos estatísticos, a padronização, a qualificação e treinamento de pessoal, o *layout*, os estoques, a manutenção dos equipamentos, o tamanho dos lotes, a sincronização da produção, além de fatores ligados diretamente aos funcionários como: participação, indicadores de desempenho, domínio de novas tecnologias, sistema de remuneração, entre outros (GOBIS; CAMPANATTI, 2012).

Como explicitado acima, a Gestão da Qualidade é um item importante para uma empresa. No caso da Petroquímica, não poderia ser diferente.

2.2 Indústria Petroquímica

A petroquímica é derivada da indústria do petróleo e gás natural, sendo um dos ramos industriais de maior desenvolvimento tecnológico. Utiliza matérias-primas como o gás natural, gases liquefeitos de petróleo, gases residuais de refinaria (frações leves), naftas, querosene, resíduos de refino de petróleo e alguns tipos de petróleo cru, além do óleo de xisto. Além disso, também utiliza outras fontes de matéria-prima como o carvão e o álcool etílico, obtido da cana-de-açúcar, de milho, beterraba e de outras culturas (Braskem, 2008).

Podem ser produzidos vários produtos, a partir de processos petroquímicos, por exemplo: insumos para fertilizantes, inseticidas, fungicidas, herbicidas, plásticos, fibras sintéticas, tintas, corantes, adesivos, solventes, detergentes, explosivos, produtos farmacêuticos e outros. Produtos que substituem a madeira, as fibras naturais (como o algodão), o aço, o papel e a borracha natural (Braskem, 2008).

A cadeia petroquímica é formada por empresas de primeira geração, que são as produtoras de insumos básicos petroquímicos e de empresas de segunda geração, sendo as produtoras de intermediários e resinas termoplásticas.

São consideradas como Primeira Geração as empresas produtoras de petroquímicos básicos. Isto é, dos produtos resultantes da primeira transformação de correntes petrolíferas (nafta, gás natural, etano etc.) por processos químicos (craqueamento a vapor, pirólise, reforma a vapor, reforma catalítica etc.). Os produtos primários são as olefinas (eteno, propeno e butadieno) e os aromáticos (benzeno, tolueno e xilenos). E os secundários são, por exemplo, os solventes e combustíveis (GOMES; DVORSACK; HEIL, 2005).

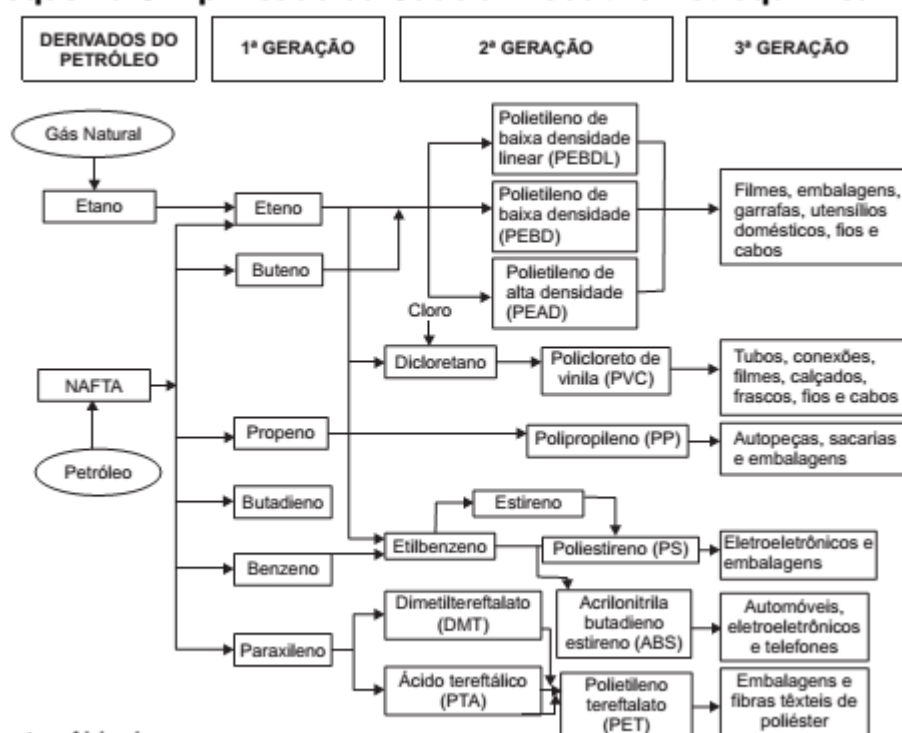
São consideradas como Segunda Geração as produtoras de resinas termoplásticas (polietilenos e polipropilenos) e de intermediários, que resultam do processamento dos produtos primários, como acetato de vinila, óxido de propeno, fenol, caprolactama, acrilonitrila, óxido de eteno, estireno, ácido acrílico etc. E são transformados em PVC (Policloreto de vinila), poliestireno, resinas termoestáveis, polímeros para fibras sintéticas, elastômeros, poliuretanas, bases para detergentes sintéticos e tintas etc. (GOMES; DVORSACK; HEIL, 2005).

Os clientes da indústria petroquímica são considerados como Terceira Geração porque transformam os produtos da segunda geração e intermediários em materiais e artefatos utilizados em vários segmentos, como o de embalagens, construção civil, elétrico, eletrônico e automotivo. São as fornecedoras de embalagens, peças e utensílios para os segmentos de alimentação, construção civil, elétrico, eletrônico, automotivo, entre outros (GOMES; DVORSACK; HEIL, 2005).

Segundo Gomes; Dvorsak; Heil (2005) a indústria petroquímica global assim como a nacional se organizam em polos para aproveitar as sinergias logísticas, de infraestrutura e de integração operacional, e, com isso, minimizar os custos. As unidades que formam um polo petroquímico são, principalmente, as de primeira e segunda geração, podendo estar empresarialmente integradas ou não. Um esquema simplificado da cadeia petroquímica é mostrado na Figura 3. (GOMES; DVORSACK; HEIL, 2005).

O setor petroquímico brasileiro se distribui em três pólos: São Paulo; Camaçari na Bahia; Triunfo no Rio Grande do Sul; e Duque de Caxias no Rio de Janeiro. Os polos da Bahia, do Rio Grande do Sul e de São Paulo utilizam nafta petroquímica como matéria-prima principal, parte produzida pela Petrobras e parte importada diretamente pelas próprias centrais. Além de nafta, no polo do Rio Grande do Sul uma fração do eteno é produzido a partir da cana de açúcar, chamado de eteno verde que originará o polietileno verde. No polo do Rio de Janeiro o gás natural é a matéria-prima para a geração do eteno.

Esquema Simplificado da Cadeia Produtiva Petroquímica



Fonte: Abiquim.

Figura 3 - Esquema simplificado da cadeia produtiva petroquímica.

Fonte: Gomes; Dvorsak; Heil, (2005).

O número n representa o grau de polimerização e pode variar segundo a aplicação a que se destina o polímero (Braskem, 2008).

Existem vários tipos de polimerização: radicalar, por coordenação metálica, aniônica ou catiônica, capazes de formar polietilenos com diferentes propriedades. Nos processos utilizando catalisadores compostos de uma substância organometálica com um metal de transição (Ti, Zr, Hf) ou apenas um óxido metálico (Mo, Cr), a formação das cadeias poliméricas ocorre pela união das moléculas do eteno, ativadas pela reação entre a ligação dupla e o grupo funcional metálico. Os sítios ativos presentes na superfície do catalisador são responsáveis pelo crescimento da cadeia (Braskem, 2008).

Na polimerização à alta pressão pelo processo de radical livre obtém-se o polietileno de baixa densidade (PEBD) e o polietileno de média densidade (PEMD), que possuem alto grau de ramificações longas e curtas ao longo da cadeia principal, distribuídas de maneira heterogênea. Nesse caso não é necessário ter comonômeros para que se tenham as ramificações (Braskem, 2008).

Na polimerização a partir de catalisadores, pode ocorrer à média pressão com catalisadores de óxido de molibdênio ou óxido de cromo. Também pode ocorrer à baixa e média pressão com haletos metálicos e compostos alquilalumínio (catalisador Ziegler-Natta ou metaloceno) (Braskem, 2008).

O processo de baixa pressão utilizando catalisadores Ziegler-Natta produz polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade linear (PELBD) e polietileno de média densidade (PEMD) com menor número de ramificações que o de alta pressão, e o comprimento depende do comonômero empregado. Os comonômeros mais utilizados são 1-propeno, 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno. A distribuição de comonômero ao longo da cadeia ocorre de forma heterogênea, pois o catalisador possui diferentes sítios ativos. Com Ziegler-Natta também são obtidos o polietileno de ultra alto peso (PEUAPM) e o polietileno de ultra baixo peso (PEUBD) (Braskem, 2008).

Nos processos com catalisadores metalocenos, as condições de reação são similares aquelas para os catalisadores Ziegler-Natta, e são usados para produção de PELBD, PEMD e de PEUBD. Essa família de catalisadores apresenta um único tipo de sítio ativo, onde o produto resultante possui

distribuição de massa molar mais estreita que a obtida com os catalisadores Ziegler-Natta e incorporação homogênea de comonômero (Braskem, 2008).

Segundo Coutinho, Mello e De Santa Maria (2003) o polietileno é um polímero parcialmente cristalino, flexível, e suas propriedades são influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina. As lamelas, menores unidades cristalinas, são planares consistindo de cadeias perpendiculares ao plano da cadeia principal e dobradas em zig-zag, para cada 5 a 15nm, mesmo com defeitos pouco freqüentes.

Devido a sua natureza parafínica, alta massa e sua estrutura parcialmente cristalina, o polietileno é inerte à maioria dos produtos químicos comuns e são parcialmente solúveis em todos os solventes, em temperaturas abaixo de 60°C. No caso de interação do polietileno com solventes, dois fenômenos podem ocorrer (COUTINHO; MELLO; DE SANTA MARIA, 2003):

- Interação com solventes, causando inchamento, dissolução parcial, aparecimento de cor ou, até a completa degradação do material.
- Interação com agentes tensoativos, reduzindo a resistência mecânica do material através do efeito de tenso-fissuramento superficial.

Como comentado nos parágrafos acima, existem diferentes tipos de polietilenos que podem ser produzidos por diferentes formas de polimerização. Em função dessa variedade de tipos, o polietileno pode ser classificado principalmente em relação à configuração das cadeias e à densidade. No caso da classificação por densidade, os principais tipos são o polietileno de alta densidade (PEAD), o polietileno de média densidade (PEMD), o polietileno de baixa densidade linear (PELBD) e o polietileno de baixa densidade (PEBD). (Braskem, 2008) (MESQUITA, 2010)

Na figura 5, observam-se as diferentes ramificações que o polietileno pode apresentar. O PEBD apresenta aproximadamente 50% de cristalinidade, enquanto o PEAD possui cerca de 80%. A presença das ramificações grandes no PEBD dificulta o processo de cristalização, tornando o polímero menos cristalino e com cristaltos de menor perfeição, por isso a sua densidade é menor. (MESQUITA, 2010)

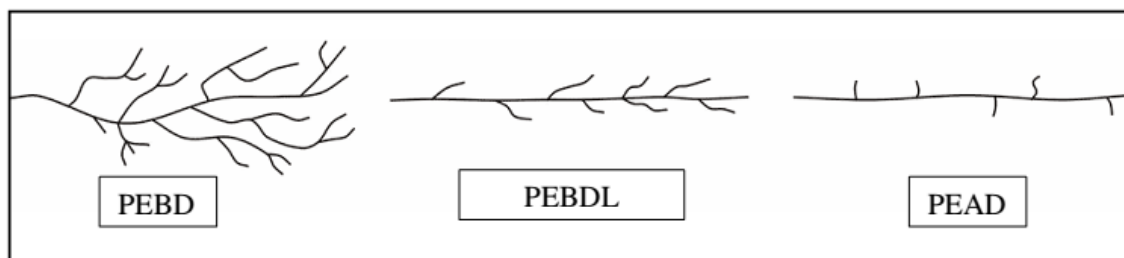


Figura 5 - Diferentes tipos de Polietileno.

Fonte: Mesquita, 2010

2.3.1. Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE)

O processo de polimerização do PEBD utiliza pressões entre 1000 e 3000 atmosferas e temperaturas entre 100 e 300°C. O polímero tende a se degradar em temperaturas acima de 300°C, por isso não se utiliza temperaturas acima disso. O principal iniciador utilizado é o oxigênio, mas vários peróxidos orgânicos também são usados. Uma das principais dificuldades do processo é a remoção do excesso de calor do meio reacional pelo fato da reação ser altamente exotérmica a altas pressões, o que resulta em uma grande quantidade de ramificações de cadeia, tendo uma importante relação com as propriedades do polímero. Existem catalisadores metallocenos que também são capazes de formar ramificações longas na cadeia, mas a estrutura final do polietileno não é igual ao de um PEBD (COUTINHO; MELLO; DE SANTA MARIA, 2003).

O PEBD é um polímero parcialmente cristalino (50 – 60%), cuja temperatura de fusão (T_m) está na região de 110 a 115°C. As principais propriedades do PEBD são a boa tenacidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade, estabilidade e propriedades elétricas notáveis. Pode ser atacado lentamente por agentes oxidantes, mesmo sendo altamente resistente à água e a algumas soluções aquosas, inclusive a altas temperaturas. Em temperatura ambiente, pode sofrer inchamento causado por solventes alifáticos, aromáticos e clorados. Além disso, é pouco solúvel em solventes polares como alcoóis, ésteres e cetonas. Sua permeabilidade à água é baixa em comparação com outros polímeros, e possui permeabilidade a compostos orgânicos polares como álcool ou éster, muito mais baixa do que

aos compostos orgânicos apolares como heptano ou éter dietílico (COUTINHO; MELLO; DE SANTA MARIA, 2003).

O processamento do PEBD pode ser por extrusão, moldagem por sopro e moldagem por injeção, podendo ser aplicado em filmes de embalagens industriais e agrícolas, filmes laminados e plastificados para alimentos, filmes para embalagens de alimentos líquidos e sólidos, brinquedos, embalagens para produtos farmacêuticos e hospitalares, revestimento de fios e cabos, utilidades domésticas, tubos, mangueiras e outras aplicações (COUTINHO; MELLO; DE SANTA MARIA, 2003).

2.3.2 Polietileno de Alta Densidade (PEAD ou HDPE)

O processo de polimerização de etileno para produção de PEAD é realizado sob baixa pressão, utilizando sistemas catalíticos, diferente do processo sob alta pressão que utiliza iniciadores. Por exemplo, com catalisadores Ziegler-Natta, a polimerização é realizada sob pressões de etileno na faixa de 10 a 15 atm e temperaturas na faixa de 20 a 80°C em meio de hidrocarbonetos parafínicos em presença de um composto alquil-alumínio e um sal de Ni, Co, Zr ou Ti. Como esses sistemas catalíticos são ativos o suficiente, a reação pode ocorrer sob pressão atmosférica e temperaturas inferiores a 100°C. Em processos industriais, controla-se a massa do polímero na faixa de 50.000 a 100.000 (Mn) por processo de transferência de cadeia, geralmente com hidrogênio (COUTINHO; MELLO; DE SANTA MARIA, 2003).

No processo Phillips, a polimerização é feita sob baixas pressões, em torno de 50 atm, e temperaturas brandas (inferiores a 100°C). O catalisador utilizado é suportado em alumina constituído de óxido de cromo, ativado por uma base. O produto é menos ramificado em relação ao polietileno obtido com catalisadores Ziegler-Natta, possuindo assim maior densidade devido a mais alta cristalinidade. Pelo baixo teor de ramificações, o polietileno linear é altamente cristalino (acima de 90%). Possui temperatura de fusão cristalina em torno de 132°C e densidade entre 0,95 e 0,97 g/cm³ (COUTINHO; MELLO; DE SANTA MARIA, 2003).

Os filmes produzidos a partir do PEAD (obtido via catalisadores Ziegler-Natta ou Phillips) são translúcidos, menos transparentes do que o PEBD em

função da alta cristalinidade e à diferença de índice de refração entre as fases amorfa e cristalina do PEAD. A densidade e a massa pouco afetam as propriedades elétricas. As propriedades mecânicas são fortemente influenciadas pela massa, teor de ramificações, estrutura morfológica e orientação. A massa influencia nas propriedades do PEAD, principalmente por causa do efeito na cinética de cristalização, cristalinidade final e ao caráter morfológico da amostra, e o efeito do peso molecular é dependente de sua extensão. O PEAD, que possui uma baixa massa, é frágil, quebrando sob baixas deformações, sem desenvolver “pescoço” (*neck*) no ensaio de tração. A formação de “pescoço” sempre ocorre com massa na faixa entre 80.000 e 1.200.000, típica de PEAD comercial. Além disso, resistência ao impacto também é influenciada pela massa. O aumento da massa aumenta a resistência ao impacto (COUTINHO; MELLO; DE SANTA MARIA, 2003).

A cristalinidade pode ser reduzida pelo aumento do teor de ramificações, o que também modifica as características mecânicas do polímero pelo fato de aumentar o alongamento na ruptura e reduzir a resistência à tração. As propriedades mecânicas também são influenciadas pela orientação das cadeias poliméricas. Peças finais produzidas com PEAD altamente orientado são aproximadamente dez vezes mais resistentes do que aqueles com polímero não orientado, já que a orientação aumenta o empacotamento das cadeias e também a rigidez do polímero (COUTINHO; MELLO; DE SANTA MARIA, 2003).

O PEAD possui baixa reatividade química, sendo as duplas ligações finais e as ligações CH terciárias em ramificações, as regiões mais reativas das moléculas. Em temperatura ambiente, não é solúvel em nenhum solvente conhecido. Em solventes como xileno, que não causam a solubilização, mas sim um efeito de inchamento. Pode se dissolver em alguns hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos sob altas temperaturas (COUTINHO; MELLO; DE SANTA MARIA, 2003).

Em processos químicos a altas temperaturas, em meio inerte ou no vácuo, rompem e formam ligações cruzadas nas cadeias poliméricas. O oxigênio ataca a macromolécula sob elevadas temperaturas, causando redução na massa. Sob baixas temperaturas, pode ocorrer degradação foto-oxidativa (COUTINHO; MELLO; DE SANTA MARIA, 2003).

O PEAD é ligeiramente permeável a compostos orgânicos, tanto em fase líquida como gasosa, tendo baixa permeabilidade à água e gases inorgânicos. É menos permeável a gases (CO_2 , O_2 , N_2) quando comparado ao PEBD, mas não é um material considerado de boa barreira a gases (COUTINHO; MELLO; DE SANTA MARIA, 2003).

Pode ser utilizado em processamentos de moldagem por sopro, extrusão e moldagem por injeção. Na injeção, é utilizado, por exemplo, para fabricar bandejas para pintura, brinquedos, conta-gotas para bebidas, jarros d'água, baldes e bacias, potes para alimentos, banheiras infantis, assentos sanitários, bandejas, tampas para garrafas, potes, engradados, entre outros. Já no processo de sopro, é utilizado na confecção de bombonas, tanques e tambores de 60 a 250 litros, onde precisa de resistência à queda, ao empilhamento e a produtos químicos, em frascos e bombonas de 1 a 60 litros onde são embalados produtos que necessitam alta resistência ao fissuramento sob tensão superficial. Pelo processo de extrusão, é aplicado em isolamento de fios telefônicos, revestimento de tubulações metálicas, sacos para congelados, tubos para redes de saneamento e de distribuição de gás, emissários de efluentes sanitários e químicos, dutos para mineração e dragagem, barbantes de costura, redes para embalagem de frutas, fitas decorativas, sacos para lixo e sacolas de supermercados (COUTINHO; MELLO; DE SANTA MARIA, 2003).

2.3.3 Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD ou LLDPE)

Para produção de PELBD são utilizados vários catalisadores de metal de transição sob pressão de 145 MPa e temperatura de até 200 °C, com solvente do tipo hidrocarboneto em reatores de diferentes tipos, contendo diferentes α -olefinas, como 1-butenos, 1-hexenos ou 1-octenos, incorporadas na cadeia polimérica como comonômero (COUTINHO; MELLO; DE SANTA MARIA, 2003).

As polimerizações com metais de transição a baixas pressões e temperaturas, ocorrem pelo mecanismo de coordenação aniônica, onde a propagação ocorre pela coordenação e inserção do monômero na ligação metal de transição-carbono, ligações que podem ser geradas por alquilação de um composto de metal de transição usando um alquil-alumínio. A redução do

catalisador $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$ por uma olefina proporciona sítios para polimerização. Também podem atuar como catalisadores, os compostos de metal de transição, até os de baixo número de oxidação, como o TiCl_2 (COUTINHO; MELLO; DE SANTA MARIA, 2003).

A temperatura da reação e a concentração de agente de transferência de cadeia controlam a massa. O agente de transferência de cadeia mais utilizado é o hidrogênio, por ser altamente eficiente com diversos catalisadores. A distribuição das ramificações de cadeias curtas é influenciada pelo tipo de catalisador empregado na polimerização, sendo essa distribuição uma função da estrutura e dos centros ativos do catalisador, e também das condições de polimerização. O catalisador influencia toda molécula de monômero que é inserida na cadeia polimérica. Os metalocênicos proporcionam uma distribuição de ramificações curtas mais homogênea em comparação aos catalisadores de Ziegler–Natta (COUTINHO; MELLO; DE SANTA MARIA, 2003).

O PELBD é um copolímero de etileno com uma α -olefina (1-propeno, 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno). Sua estrutura molecular é constituída de cadeias lineares com ramificações curtas e sua distribuição de massa é estreita em comparação ao PEBD. Esse tipo de copolímero possui a microestrutura da cadeia dependente do tipo e da distribuição do comonômero empregado, do teor de ramificações e da massa dos polímeros, fatores que atuam diretamente na cristalinidade e na morfologia semicristalina, e por isso influenciam as propriedades físicas do produto final (COUTINHO; MELLO; DE SANTA MARIA, 2003).

No PELBD e PEBD, a morfologia e algumas propriedades físicas tais como, rigidez, densidade, dureza e resistência à tração, são influenciadas pelas ramificações de cadeia curta. Isso é devido ao fato de que a estrutura ramificada de algumas regiões das moléculas impede um arranjo perfeitamente ordenado das cadeias. Já no PEBD, as ramificações de cadeia longa têm um efeito maior sobre a reologia do fundido por causa da redução do tamanho molecular e o aumento dos entrelaçamentos (COUTINHO; MELLO; DE SANTA MARIA, 2003).

Devido à maior resistência ao cisalhamento e a maior susceptibilidade à fratura do fundido, o processamento do PELBD é mais difícil do que o do PEBD. Porém, o PELBD possui ótimas propriedades mecânicas de filmes e

boas características óticas. As propriedades de filmes de PELBD são atribuídas a sua linearidade e cristalinidade. Sua estrutura molecular é essencialmente linear por causa do tipo de catalisador. Possui cristalinidade muito menor que a do PEAD, porém maior do que a do PEBD. Essa maior cristalinidade e a linearidade das cadeias poliméricas influenciam positivamente nas propriedades mecânicas dos filmes sem prejudicar as suas características óticas. O PELBD apresenta resistência à tração e dureza mais baixas do que o PEAD, conforme aumenta o teor de ramificações. Comparando os filmes produzidos com PEAD e com PELBD, o produzido com o linear possui maior resistência ao impacto e ao rasgo (COUTINHO; MELLO; DE SANTA MARIA, 2003).

O PELBD possui elevada capacidade de selagem a quente, por isso é aplicado em embalagens de gêneros de primeira necessidade, substituindo o PEBD em várias aplicações. Usados para filmes de uso industrial, fraldas descartáveis e absorventes, artigos farmacêuticos e hospitalares, lonas em geral, brinquedos, revestimento de fios e cabos e outras aplicações. Na moldagem por injeção, é utilizado para injeção de tampas para utilidades domésticas, recipientes, artigos flexíveis e peças de uso geral (COUTINHO; MELLO; DE SANTA MARIA, 2003).

A partir do processo de extrusão de filmes, misturado com PEBD e ou com PEAD, o PELBD é aplicado em embalagem de aves, de pão, sacaria industrial, embalagem para ração animal, filme agrícola, plástico bolha, filme estirável e outros (COUTINHO; MELLO; DE SANTA MARIA, 2003).

2.4 Processo de Produção de Filmes de Polietileno

Como citado anteriormente, há diferentes formas de processar o polietileno para obter bens de consumo. Uma das principais formas é a partir da extrusão de filmes.

A extrusão consiste em um processo contínuo no qual um polímero no estado fundido é forçado através de uma matriz transformando-se em uma peça contínua ou tendo um formato contínuo. É normalmente um processo utilizado para termoplásticos, porém com o emprego de técnicas especiais, os

termofixos também podem ser extrudados. A extrusão serve para converter resinas termoplásticas em chapas, filmes, tubos, varetas, fibras e perfis variados (ANYADIKE, 2009).

Grânulos são alimentados através de um funil para dentro do barril da extrusora, sendo fundidos pelo calor e pela ação mecânica da rosca, que força o plástico fundido através de um orifício conhecido por matriz, cuja forma irá determinar o tipo do produto fabricado (ANYADIKE, 2009).

Segundo Anyadike (2009), no processo de extrusão, qualquer que seja o produto final, a sequência básica dos eventos é a seguinte:

- Plastificação da matéria prima granulada ou na forma de pó.
- Dosagem do produto plastificado por meio de uma matriz, que o converte à forma desejada (filme etc.).
- Solidificação na forma ou tamanho desejados.
- Embobinamento ou corte em unidades.

As duas primeiras etapas são executadas na extrusora, enquanto que a terceira e a quarta são processos auxiliares (ANYADIKE, 2009).

Filmes podem ser definidos como películas de espessuras menores que 0,254 mm, porém é possível produzir filmes soprados com espessuras de 0,5 mm (ANYADIKE, 2009).

Filmes de PE são obtidos em linhas de produção com características apropriadas, formada pelas unidades básicas (Braskem, 2008):

- extrusora
- cabeçote de extrusão (matriz)
- unidade de resfriamento
- unidade de arraste ou transporte
- unidade de bobinamento

A Extrusora é responsável pelo transporte, fusão e homogeneização da resina. Segundo Anyadike (2009), a extrusora em si consiste basicamente em um parafuso de Arquimedes que é rotacionado internamente a um cilindro aquecido e milimetricamente encaixado à rosca. Os grânulos de plástico são fornecidos por meio do funil a uma parte traseira da extrusora e levados adiante pela ação da rosca. Enquanto os grânulos passam ao longo do canhão, eles se fundem ao contato com as paredes quentes e principalmente pela

geração de calor friccional no fundido viscoso. A ação final da rosca é forçar o polímero fundido por intermédio da matriz e, assim, determinar a forma deste.

No cabeçote de extrusão (matriz) ocorre a conformação da resina fundida proveniente da extrusora. O cabeçote é importante na distribuição do fluxo de massa fundida proveniente da extrusora para obter-se homogeneidade no produto final. A matriz deve moldar a massa viscosa de polímero em um tubo de parede fina, sem linhas de solda. No processo de extrusão de filmes, é a geometria do cabeçote de extrusão que o identifica. Quando o processamento é feito com cabeçotes circulares, define-se como extrusão de filme tubular (blown film), pois o material fundido emerge da matriz e é resfriado no formato de um tubo. Pode ser conhecido também como extrusão de filme soprado, pois o tubo é mantido inflado devido à injeção controlada de ar na parte interna do mesmo. Geralmente, o tubo inflado é chamado de balão ou bolha. No processamento com cabeçotes planos é definido como extrusão de filme plano (cast film), pois o material fundido emerge da matriz e é resfriado no formato de uma lâmina cuja largura é levemente inferior à largura da matriz (Braskem, 2008).

A unidade de resfriamento resfria a resina fundida que emerge da matriz para formar o filme. No caso de filme produzido a partir da matriz tubular, o resfriamento é executado utilizando anel de ar. Esse ar, além de resfriar a massa fundida uniformemente, também deve suportá-la, contribuindo para a estabilidade do balão. No caso do processo de matriz plana, o filme é “colado” à superfície de um rolo resfriado, chamado de chillroll (normalmente cromado, resfriado com água) por uma rajada de ar expelido pela face de ar ou caixa de vácuo. O filme sofre um imediato choque térmico que causa sua solidificação e, em seguida, tem suas bordas “refiladas” (cortadas) antes do embobinamento (ANYADIKE, 2009).

A unidade de arraste ou de transporte tem a função de arrastar o filme e transferir o mesmo em condições adequadas para o bobinamento. Essa unidade é formada por uma estrutura metálica chamada de torre, podendo conter mais de um nível e servindo de suporte para os demais elementos da unidade de arraste: os rolos puxadores, as saias e os rolos guias. A torre é muito importante para se obter filmes com boa qualidade. Por exemplo, no caso de filme balão, os rolos puxadores e as saias devem estar corretamente

alinhados com a matriz de modo que o filme tubular corra verticalmente até os rolos. Se a altura da torre for muito grande podem ocorrer dobras na direção da extrusão. Caso contrário elas podem ocorrer transversalmente. No processamento de PEAD é desejável que a altura da torre possa ser ajustada, permitindo assim, que o filme seja achatado ainda quente, o que evita a formação de dobras e vincos. No processamento de PEBD e PELBD são utilizadas torres de altura fixa e dotadas de rolos puxadores com resfriamento interno para evitar a ocorrência de bloqueio do filme (Braskem, 2008).

Na unidade de bobinamento o filme é enrolado em bobinas para permitir seu transporte e armazenamento. Para o bobinamento do filme ser efetuado perfeitamente é necessário, que ele saia dos rolos puxadores isento de dobras porque após a diminuição de sua temperatura, ele acaba ficando rígido e com isso é difícil eliminar as possíveis dobras já existentes. As dobras também podem se formar nos rolos guias, isto é, entre os rolos puxadores e os bobinadores, principalmente se a distância entre os rolos guias for grande. Isso ocorre quando o filme não está devidamente tensionado. Sendo assim, é muito importante que os bobinadores estejam corretamente centrados e alinhados com o conjunto, dispondo de controle de velocidade para fornecer uma tensão ideal para o bobinamento do filme (Braskem, 2008).

Além da forma de extrusão de filme como citada anteriormente, também existe o processo de Coextrusão. Nesse processo dois ou mais fluxos de resinas no estado fundido, provenientes de no mínimo duas extrusoras, são alimentados num único cabeçote de extrusão, que é projetado com canais de fluxo independentes e que convergem para um único canal onde ocorrerá a sobreposição e a soldagem, na interface de contato, dos distintos fluxos de fundido. Antes de emergir do cabeçote esse fluxo único é conformado, gerando uma estrutura multicamadas. O processo de soldagem interfacial dos distintos fluxos de fundido dentro do cabeçote pode ocorrer por causa da afinidade das resinas ou pela utilização de uma camada intermediária de um polímero de adesão, conhecido como adesivo. (Braskem, 2008).

Com a coextrusão é possível obter filmes com propriedades diferenciadas em termos de selagem, deslizamento, propriedades óticas, propriedades mecânicas, de barreira a gases, à umidade, à gordura ou barreira para aromas e sabores (perda ou absorção). (Braskem, 2008)

Segundo Anyadike (2009), muitas vezes, a exigência para propriedades específicas de desempenho do filme não pode ser satisfeita por um polímero individual, ou mesmo por blendas (misturas) de diferentes tipos de polímeros extrudados num filme em monocamada. As blendas podem não ser desejáveis se os tipos de polímeros forem incompatíveis. A Coextrusão permite essa combinação desses produtos em diferentes camadas.

2.5 Termossoldagem: importante propriedade de filmes

A união de pontas das superfícies de filmes de polietileno é importante para gerar as embalagens. Essa união da superfície pode ocorrer de diferentes formas. A forma mais usual é chamada de solda.

O processo de solda consiste na auto adesão originada quando duas superfícies, que estão em contato entre si, se entrelaçam formando uma união forte. Neste processo entre duas lâminas de filme ocorre uma interdifusão dos terminais de cadeia polimérica de uma face do filme na face oposta. Primeiramente os filmes são colocados em contato e o polímero é aquecido através do calor aplicado pelas barras ou fios, ocorrendo uma fusão gradual dos cristalitos, e crescimento da fração amorfa dos filmes. Pode ser aplicada uma leve pressão, aumenta o contato molecular, ou “molhamento” das superfícies fundidas dos filmes. Assim, segmentos de cadeia polimérica dos lados opostos da superfície de contato poderão difundir-se através da interface. Depois do molhamento e difusão, ocorre um emaranhamento das cadeias poliméricas de lados opostos da interface. Posteriormente, com o resfriamento da região de solda, a massa fundida se recristaliza, gerando uma força de adesão entre as superfícies. A ilustração do processo de solda está apresentada na figura 6. A superfície deve ter um emaranhamento suficiente para se comportar como uma camada normal de polímero. A resistência da solda está diretamente relacionada ao grau de cristalinidade do polímero na temperatura de solda. Normalmente, o processo de solda dura menos de 1 segundo. A interdifusão depende da temperatura, e pode ser pouca se a temperatura não for elevada o suficiente, causando a abertura da solda. Mas

se a temperatura for muito elevada, o material pode fluir gerando ruptura do filme na borda da solda. (Braskem, 2008)

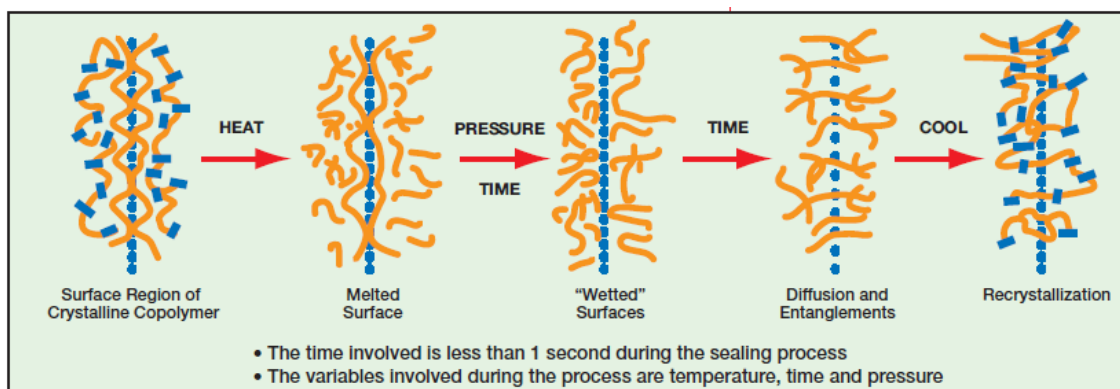


Figura 6 - Ilustração do processo de solda.

Fonte: Berbert; Werlang, 2005

Para que ocorra a difusão dos terminais de cadeias através das superfícies a serem soldadas de forma rápida, uma destas deve conter espaço livre para acomodar os terminais de cadeia da outra camada, sendo que os materiais amorfos ou com menor densidade apresentam esta característica de forma mais acentuada. No caso do PE, a redução da densidade aumenta de forma eficaz a resistência da solda e do intervalo de temperatura no qual o filme pode ser soldado (maior janela de solda). A parte amorfa ou fundida do polímero favorece o molhamento e a difusão, pois possui maior fluidez do que a parte cristalina, e maior quantidade de espaços livres. Conforme, a temperatura de solda é aumentada, também aumenta a fração de polímero no estado amorfo e a resistência da solda, que é máxima quando a temperatura de fusão do polímero na interface é atingida. Por causa da expansão térmica, o aumento da temperatura reduz a densidade do fundido e aumenta o espaço livre entre as cadeias, assim facilita o processo de difusão e como consequência aumenta a resistência da solda. (Braskem, 2008)

Na face interna da estrutura encontra-se a camada de material responsável pela termossoldagem. Após acionar o equipamento, calor e pressão são aplicados à superfície externa, sendo o calor transmitido por condução, principalmente, ou radiação, para o material de embalagem e, a partir daí, por condução até a superfície de selagem. Este calor deve ser

suficiente para fundir as interfaces e promovendo a termossoldagem. A pressão aplicada é fundamental para reduzir de 5Å a distância entre as superfícies a serem fundidas. Uma boa termossoldagem é obtida quando ocorre entrelaçamento molecular entre as duas camadas selantes em quantidade suficiente para destruir a interface e produzir uma camada homogênea (SARANTÓPULUS et al, 2002); (SELKE; CULTER; HERNANDEZ, 2004).

O processo de solda pelo aumento da temperatura do polímero na superfície é chamado de termossoldagem. O tipo de termossoldagem depende do tipo de estrutura, embalagem e produto. Os métodos mais utilizados para embalagens flexíveis são a barra aquecida e o impulso elétrico. Porém, o método de soldagem por fio ou faca quente, também pode ser utilizado. Nesta termossoldagem, o equipamento solda e corta o material. Este tipo de solda é bastante estreita, relativamente fraca, geralmente não é hermética e tem como vantagem a alta velocidade de produção, por isso se aplica em sacarias onde integridade não é relevante (SARANTÓPULUS et al, 2002); (SELKE; CULTER; HERNANDEZ, 2004).

Na termossoldagem por barra aquecida são utilizadas pares de barras mantidas a uma temperatura constante, pré-determinada, durante todo o ciclo de termossoldagem. Quando as barras são pressionadas sobre o material, o calor é transferido por condução através do filme até a camada termosselante, promovendo a fusão. As bordas da barra devem ser arredondadas para evitar a quebra do material de embalagem. Normalmente as duas barras são aquecidas. Senão for assim, é possível substituir uma das barras metálicas por borracha resistente à temperatura, gerando maior homogeneidade de pressão ao longo da superfície a ser termossoldada. Este é o método mais utilizado em máquinas do tipo *form-fill-seal (FFS)*, que são equipamentos do tipo envase automático, onde o processo de corte e solda é realizado numa sequência de etapas incluindo o envase do produto na embalagem. Estes equipamentos podem obter embalagens do tipo “travesseiro” a partir de filmes tubulares, que recebem solda de fundo e de topo, ou a partir de filmes planos, que recebem solda vertical antes das etapas de solda de fundo e de topo. Nos equipamentos para embalagens do tipo *pouch* a solda lateral é executada depois da solda de fundo e antes da solda de topo (Braskem 2008).

Na termossoldagem por impulso elétrico os mordentes estão frios quando começa o ciclo de selagem, diferente do sistema por barra aquecida onde a temperatura é mantida constante. São fixadas fitas metálicas (resistências elétricas) em ambos ou em apenas um dos mordentes de fechamento e quando eles se fecham, são percorridas por um impulso elétrico. Assim, ocorre a transferência do calor para o material plástico que se funde, causando o fechamento. Na etapa de resfriamento, as barras ainda são mantidas pressionadas sobre o material de embalagem. As resistências elétricas costumam ser revestidas por uma fita de teflon para evitar que o material plástico fique ali aderido. Devido ao fato de ser menos larga quando comparada à termossoldagem por barra aquecida, esse método costuma ter melhor aparência. Porém, os custos com manutenção costumam ser maiores que no sistema de barra aquecida, devido à exigência de troca constante da resistência e do teflon. Para o fechamento de materiais com menor temperatura de solda e com tendência a se deformar quando aquecidos, requerendo um resfriamento sob pressão, o impulso elétrico é o mais utilizado (SARANTÓPULUS et al, 2002); (SELKE; CULTER; HERNANDEZ, 2004).

A termossoldagem deve possuir integridade e resistência mecânica. A integridade do fechamento impede a entrada de microorganismos e garante à embalagem que a barreira a gases e ao vapor d'água do material não foi comprometida pelo sistema de fechamento. A resistência mecânica do fechamento deve suportar as solicitações mecânicas oriundas do próprio acondicionamento do produto, transporte, distribuição e manuseio da embalagem. Sua importância se deve ao fato de que além de ser um indicativo da força necessária para abrir a embalagem também é um indicativo da capacidade do processo de fechamento em produzir uma termossoldagem consistente. Pode-se avaliar a resistência mecânica da termossoldagem através de ensaios estático e dinâmico, que medem a força necessária para separar as duas superfícies seladas. O ensaio estático é qualitativo e consiste em fixar um peso conhecido a uma das extremidades da termossoldagem, registrando-se o tempo necessário para ocorrer a falha da termossoldagem. O ensaio dinâmico é quantitativo e mede a força necessária para separar as duas camadas termossoldadas, onde a termossoldagem ainda está quente, com o material ainda não solidificado (*hot tack*), ou à temperatura ambiente (*ultimate*

ou tração na solda) (SARANTÓPULUS et al, 2002); (SELKE; CULTER; HERNANDEZ, 2004).

A solda possui diferentes propriedades, quando realizada a temperaturas diferentes. As mais importantes são a temperatura de início de solda (T_{si}) e a temperatura de início de platô (T_{pi}). A temperatura de início de solda consiste na temperatura mínima para que a solda adquira resistência mensurável (0,5 N). Enquanto que a temperatura de início de platô é uma temperatura adequada para o processo de solda, sendo aquela na qual a resistência de solda atinge patamar máximo, com menor gasto energético (menor temperatura). Não é aconselhável, o uso de temperaturas acima do platô. (BERBERT; WERLANG, 2005).

A resina polimérica a ser soldada deve ter uma alta resistência de solda no platô e baixa temperatura de início do platô (T_{pi}), mas isso é muito difícil de atingir. O PEAD, por exemplo, apresenta uma alta resistência da solda no platô, mas a temperatura necessária para o início do platô (T_{pi}) é muito alta, o que pode ser reduzida com a adição de um comonômero para reduzir o ponto de fusão final do polímero. Mas se for um buteno ou ácido acrílico causa um aumento na fração amorfa a temperatura ambiente, uma diminuição na tensão de escoamento e um consequente decréscimo na resistência da solda (BERBERT; WERLANG, 2005).

2.5.1 Parâmetros que influenciam a resistência da solda

O processo de solda acontece entre superfícies, então tudo que pode afetar a superfície do filme pode influenciar na solda.

Os principais parâmetros para controle do processo de solda são a temperatura das barras de solda (e sua geometria) e o tempo de contato com as barras aquecidas (*Dwell Time*) (BERBERT; WERLANG, 2005).

A pressão das barras não tem muita influência sobre a resistência da solda, mas deve ser elevada o suficiente para que a superfície do filme fique o mais plana possível, para maximizar o contato entre as mesmas, facilitando assim, o processo de interdifusão dos terminais de cadeia. Para materiais mais

rígidos é necessário aplicar maior pressão para deixar as superfícies a serem soldadas o mais planas possível (BERBERT; WERLANG, 2005).

O desempenho da solda também pode ser influenciado pelo tempo entre a realização da solda e o teste da mesma, por causa de variações estruturais que o material pode sofrer ao longo do tempo. Por isso, o tempo entre a extrusão do filme e a realização da solda também influencia (BERBERT; WERLANG, 2005).

Quando as temperaturas de solda são muito baixas e afastadas do ponto de fusão do polímero, os entrelaçamentos moleculares são menos freqüentes, causando uma solda de menor resistência, que pode se abrir. Já, quando as temperaturas são muito elevadas, acima da temperatura de fusão da resina, não é observado um aumento significativo na resistência e um aumento em excesso da temperatura pode degradar o polímero, diminuindo a resistência da solda (BERBERT; WERLANG, 2005).

A temperatura das barras tem forte influência na resistência da solda, enquanto que o tempo de contato com as barras de solda (*Dwell Time*) apresenta uma influência menor. Em tempos de contato em faixas entre 0,25 a 1,5 s, a temperatura interfacial praticamente já atingiu o equilíbrio estando próxima da temperatura das barras de solda (BERBERT; WERLANG, 2005).

A espessura do filme também afeta na qualidade da solda. Nas barras com a mesma temperatura, uma maior espessura do filme torna mais lento o processo de aquecimento da interface, sendo o tempo que a temperatura do filme leva para atingir o equilíbrio e ser semelhante ao da barra de solda é maior. E para filme mais espesso, um maior tempo de contato com as barras é necessário. Com barras com temperatura mais elevada, também é maior o tempo para alcançar o equilíbrio. Por isso, filmes mais espessos irão apresentar menor resistência da solda quando forem submetidos às mesmas condições de solda de que filmes mais finos e com o tempo de contato (*dwell time*) estiver próximo do valor crítico. O desempenho do filme mais espesso é pior com o aumento na temperatura de solda, para os mesmos parâmetros de solda. Filmes com baixa espessura vão proporcionar a rápida difusão de calor e dependendo da temperatura das barras, podem transferir muito calor ao filme causando a degradação (oxidação) das moléculas. A degradação das cadeias torna a solda fraca. Em função dessa influência da espessura, é importante que

o filme tenha uma espessura mais homogênea possível (BERBERT; WERLANG, 2005).

O tratamento por descarga corona (*CDT- Corona Discharge Treatment*) é empregado em filmes poliméricos para melhorar a adesão de tinta e adesão a substratos polares em aplicações multicamadas. É desejado um aumento na tensão de molhamento do filme. Porém, o tratamento corona tem efeito negativo na resistência e na temperatura da solda, porque provoca a formação de ligações cruzadas (*crosslinking*) formando emaranhamentos de alta massa molar, dificultando muito a difusão. Por isso, em filmes que serão soldados, não se deve realizar este tratamento. Entretanto, pode acontecer um tratamento accidental do verso dos filmes, quando ar fica preso entre o filme e o rolo, expondo a camada soldada a algum nível de tratamento. O primeiro efeito do tratamento corona em poliolefinas é a oxidação da superfície, e o segundo, sendo o mais importante na resistência de solda, é a formação de ligações cruzadas e a ocorrência de quebras de cadeia, por causa da presença de radicais livres. Com o aumento da potência do tratamento, também aumenta a incidência de ligações cruzadas em polietilenos. Para o PELBD, ocorre um decréscimo na resistência de solda com o aumento da potência do tratamento corona. Os filmes tratados possuem maior temperatura de início de solda (T_{si}), e isso é indesejável. Com o aumento da potência do tratamento corona, pode ocorrer a auto adesão, ou aumentar a resistência da solda a baixas temperaturas (BERBERT; WERLANG, 2005).

A resistência da solda pode diminuir devido ao aumento do teor de aditivos que migram para a superfície da resina do filme a ser soldado. Os aditivos deslizantes possuem a função de modificar o coeficiente de fricção (COF) dos filmes, melhorando o seu manuseio. Para que isso ocorra é necessário que os aditivos migrem para a superfície, mas a sua presença em superfícies de filmes causa problemas relacionados à molhabilidade e à adesão. Estudos comprovam que a presença do aditivo deslizante erucamida não influencia significativamente na resistência de solda de filmes não-tratados. Isso se deve ao baixo ponto de fusão deste aditivo, que na temperatura de solda apresenta baixa viscosidade e migra para fora da região de solda, não interferindo na sua realização. Entretanto, em filmes com tratamento corona, o aditivo teve influência. O agente deslizante pode migrar para a superfície,

formando uma camada que reduz a auto adesão nos filmes tratados, causando menor resistência da solda quando a temperatura for baixa. Esse efeito é para temperaturas abaixo das quais ocorre a fusão completa do polímero, ou seja, à alta temperatura, o aditivo funde-se e sai da região de solda, sem causar prejuízos. O aditivo deslizando também diminui o efeito do tratamento corona, e por isso são necessárias maiores potências de descarga para que os filmes aditivados apresentem determinada tensão superficial (BERBERT; WERLANG, 2005).

Outro efeito que enfraquece a solda é a distorção. A distorção térmica da solda é a razão entre a espessura inicial dos filmes e a espessura final da solda. Isto ocorre quando a solda está sob condições severas, fazendo com que o polímero fundido seja forçado para fora da região entre as barras diminuindo a espessura nesta região. A distorção aumenta com o aumento da temperatura das barras e tempo de contato com elas (BERBERT; WERLANG, 2005).

3. Metodologia

3.1 Amostras

Para este estudo foram utilizadas amostras de filmes fabricados com resinas da Braskem por um cliente que produz filmes para empacotamento automático para envase de açúcar e estava apresentando problemas de solda a quente, e de outro que produz diversos tipos de filmes, entre eles há um usado para etiqueta em garrafas de água mineral e que algumas vezes, apresenta baixa resistência na solda. As amostras de pellets das resinas utilizadas na formulação dos filmes para envase de açúcar foram fornecidas pela planta industrial da Braskem.

Por serem produtos comerciais, existe certa limitação quanto ao fornecimento de informações, como nome das resinas, processo de polimerização e também do processo de produção dos filmes.

O filme para envase de açúcar é um bilaminado de dois filmes de PE com espessura de 30 micra cada um. A formulação do filme de PE é monocamada.

Tabela 1- Formulação dos filmes para envase de açúcar.

	Filme para açúcar 2 kg	Filme para açúcar 5 kg
PEBD A	25%	25%
PELBD A	74%	74%
Master antiestático	1%	1%
Master antibloqueio	1%	1%

Tabela 2- Especificação das resinas utilizadas na formulação do filme para açúcar.

	Antioxidante (ppm)	Deslizante (ppm)	Antibloqueio (ppm)	Índice de Fluidez (g/10 min)	Densidade (g/cm³)
PEBD A	-	-	-	0,27	0,922
PELBD A	1100 - 1500	680 - 920	1500 - 1900	0,70	0,921

O filme para rótulo de garrafa de água mineral é um coex 3 camadas.

Tabela 3- Formulação do filme coex 3 camadas para etiqueta de garrafas água mineral.

Camada 1 30% - camada de solda	Camada 2 40%	Camada 3 30%
30% PELBD B	30% PELBD D	30% PELBD B
30% PELBD C	40% PEBD A	69% PEBD A
40% PEBD A	30% PELBD C	1% máster

Tabela 4- Especificação das resinas utilizadas na formulação do filme para rótulo de garrafa de água mineral.

	Antioxidante (ppm)	Deslizante (ppm)	Antibloqueio (ppm)	Índice de Fluidez (g/10 min)	Densidade (g/cm³)
PELBD B	1100-1500	1020-1380	1700-2300	0,75	0,922
PELBD C	1100-1500	850-1150	1550-2050	1,0	0,917
PEBD A	-	-	-	0,27	0,922
PELBD D	1700-2300	850-1150	3000-3600	1,0	0,918

3.2 Caracterização das amostras

Neste estudo, as amostras caracterizadas são dois filmes para envase de açúcar, sendo uma amostra de filme para 2 kg e uma para 5 kg; pellets da

resina PELBD A; e seis filmes para rótulo de garrafa mineral, sendo um filme com a solda boa para comparar com um que estava com a solda ruim, e também dois filmes com tratamento corona e dois sem tratamento corona.

As amostras foram caracterizadas para verificar se os filmes estavam realmente com a solda ruim, os teores de aditivos para entender se realmente há problema e onde estaria o problema e se a resina está especificada. As análises foram feitas no Centro de Tecnologia e Inovação da Braskem.

Tabela 5- Técnicas de caracterização e objetivos.

Amostra	Análises
Filme para açúcar 2kg; Filme para açúcar 5kg	-HPLC: antioxidante ativo/oxidado; deslizante - FTIR caracterização (para verificar se há resina degradada) - DSC caracterização (para verificar se há resina degradada) - Hot tack (solda a quente antes e após limpeza com acetato) - Teor de sílica
Pellets PEBDL A	- HPLC Antioxidante ativo/oxidado; deslizante - Teor de sílica
Filme com solda boa; Filme com solda ruim	- Hot tack (solda a quente, solda a frio, temperatura inicial de selagem) e tração na solda.
Filme 1 sem tratamento corona; Filme 2 sem tratamento corona; Filme 1 tratamento corona; Filme 2 tratamento corona	-Hot tack (solda quente, solda a frio, temperatura inicial de selagem). -HPLC (antioxidante ativo e oxidado) -Tratamento corona (intensidade do tratamento corona na superfície interna e externa).

3.2.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica FTIR foi usada para caracterizar os filmes para açúcar de 2kg e 5kg. As amostras em filmes foram analisadas no equipamento da ThermoNicolet, Modelo Nexus 470. Os filmes foram obtidos após três

prensagens, em prensa hidráulica com aquecimento da Marconi modelo MA 098/A, a 175 °C, por 30 s, para garantir a homogeneidade da amostra para análise. O equipamento estava com temperatura e a umidade em torno de 23°C e 50%. O equipamento é mantido com corrente de nitrogênio, pressão em aproximadamente 40 psi e o fluxímetro em aproximadamente 50 psi, todos posicionados na parte posterior do mesmo. A corrente de nitrogênio tem a função de preservar o sistema ótico do equipamento, minimizando a presença de umidade e CO₂ em seu interior e melhorando a qualidade dos espectros obtidos. Os espectros foram obtidos com 32 scans e 4 cm⁻¹ de resolução e adquiridos de 4700 a 400 cm⁻¹.

3.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O DSC foi realizado nos filmes para açúcar de 2 kg e 5 kg. As amostras com massa de 5 a 7 mg foram analisadas no equipamento da TA Instruments, modelo DSC Discovery. Os filmes foram obtidos após três prensagens, em prensa hidráulica com aquecimento da Marconi modelo MA 098/A, a 175 °C, por 30 s, para garantir a homogeneidade da amostra para análise. A amostra, previamente pesada e acondicionada em uma panela apropriada, foi colocada na célula do DSC, no platô frontal e a referência no platô posterior (panela vazia). A célula estava fechada e um fluxo de gás de purga de aproximadamente 50 mL/min foi imposto.

O procedimento utilizado foi: equilibrar -20°C; isoterma por 5 min; rampa 10°C/min para 200°C; isoterma por 5 min; rampa 10°C para -20°C, isoterma por 1 min, rampa 10°C/min para 200°C. No aquecimento inicial, a amostra permanece em uma isoterma de 5 min na temperatura de 200°C para eliminar a histórica térmica do material.

3.2.3 Teor de Sílica por Método Gravimétrico

Na análise de sílica, cerca de 5g da amostra foram adicionadas a um cadinho de platina previamente tarado e em seguida calcinado em forno micro-ondas a 1000°C. Após a queima, o cadinho foi pesado novamente. Com a adição de ácido fluorídrico, ocorreu a formação de compostos voláteis (a Sílica

volatiliza na forma de SiF_4) que após a segunda queima, deram por diferença, o teor de sílica da amostra.

Teor de Sílica (ppm) = [(Peso do cadinho + resíduo queima – peso do cadinho + resíduo após ataque com HF) x 1000000] / Peso da amostra

3.2.4 Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

As análises foram realizadas em Cromatógrafo Líquido Alta Performance (HPLC) Z-7747 Waters modular. Para a análise de antioxidantes, as amostras foram moídas em um moinho de facas com peneira de aproximadamente 20 mesh. Em seguida, acrescentou-se aproximadamente 5g de amostra, em duplicata, em um balão de fundo chato de 250 mL. Adicionou-se com auxílio de uma pipeta, 50 ml de solvente Clorofórmio. O aditivo foi extraído por 1 hora, via reator de micro-ondas Discover.

Para a análise de deslizantes, as amostras foram moídas em moinho de facas aproximadamente 20g por aproximadamente 2 minutos em peneira de 20 mesh. Acrescentou-se aproximadamente 1g de amostra em um tubo de extração de 35 mL. Adicionou-se 10 ml de isopropanol com o auxílio de pipeta volumétrica. A extração foi realizada no micro-ondas Discover, selecionando método Amidas. E a solução foi filtrada em um filtro de 0,22 ou 0,45 μm para um vial de 2,0 mL.

O cálculo da concentração dos padrões de antioxidantes e deslizantes pode ser realizado mediante a seguinte equação matemática:

$$C_p = m_c \times P_z \times F_d \times 100$$

Onde:

C_p = concentração do componente no padrão em partes por milhão (ppm).

m_c = massa pesada do componente do padrão em gramas (g).

P_z = pureza do componente do padrão em percentual (%).

F_d = fator de diluição da amostra.

O fator de diluição da amostra pode ser calculado com auxílio da seguinte expressão:

$$F_d = \frac{V}{m}$$

Onde:

F_d = fator de diluição da amostra.

V = volume no qual a amostra foi diluída para a extração em mililitros (ml).

m = massa teórica de amostra pesada em gramas (g).

3.2.5 Análises de soldabilidade

As análises de solda a quente foram realizadas no equipamento J&B Hot Tack. As amostras foram cortadas na direção da máquina (DM) com largura de 25,4 mm utilizando o cortador de filmes padrão. Cortaram-se tiras de poliéster nas mesmas dimensões do corpo de prova (necessário para que as amostras não grudassem nas barras de solda). Cada uma das amostras foram fixadas nas garras do equipamento e submetidas à selagem, sendo imediatamente tracionada com a solda ainda aquecida. Para a amostra de filme de 2 kg realizou-se o teste antes e após a limpeza da superfície com acetato.

Os parâmetros utilizados foram: pressão de selagem: 0,304 N/mm², tempo de selagem: 1s, tempo de resfriamento: 0,2s e velocidade de tração: 200 mm/s.

A temperatura de teste foi inicialmente de 95 °C, variando de 5°C em 5°C até o máximo de 160°C (caso não ocorra solda da amostra testada nas temperaturas anteriores). O teste foi repetido três vezes na temperatura de solda obtida e mais duas leituras, em temperaturas de 5 °C e 10 °C acima desta temperatura. Os resultados foram expressos em um gráfico de temperatura de solda versus força de selagem.

A análise de solda a frio foi realizada em Equipamento Theller, em temperatura ambiente de 23°C ± 2°C e umidade de 50% ± 5. As amostras

foram cortadas no cortador de amostras de filmes em tiras de 25,4mm $\pm$ 1,5mm de largura e comprimento tal para poder ser fixado nas garras do equipamento. Cortou-se tiras de poliéster nas mesmas dimensões do corpo de prova (são necessários para todos os corpos de prova, para que as amostras não grudarem nas barras de solda).

Fixou-se a amostra em garras que a deslocaram fazendo com que o corpo de prova fosse soldado. Após o resfriamento foi realizada a tração, possibilitando a verificação da qualidade da solda anteriormente realizada.

Analizou-se os corpos de prova com tempo de selagem de 1000 ms. A pressão estava entre 22 e 44 PSI, e o tempo de resfriamento foi o suficiente para a temperatura da solda atingir a temperatura ambiente, sendo de 20 segundos.

Iniciou-se a análise de solda a frio na temperatura de 95°C, variando de 5°C e 5°C até o máximo de 160°C.

A análise de Temperatura Inicial de Selagem foi realizada em 95°C, variando de 1°C em 1°C até se obter a força de referência de 0,50N.

3.2.6 Tração na solda

O Ensaio foi realizado na Máquina Universal de Ensaio – Dinamômetro Instron, com Célula de Carga 1 KN e Garras de Tração por Pressão. Cortou-se as amostras na direção da máquina (DM) com 25,4mm $\pm$ 5% de largura e comprimento cerca de 200 mm para que pudesse ser fixada nas garras do equipamento, utilizando o cortador de filmes padrão.

3.2.7 Tratamento Corona

O ensaio foi realizado segundo a norma ASTM D-2578. A amostra foi retirada ao longo de toda a largura do filme, a fim de se obter um valor de tratamento superficial representativo ou identificar regiões com tratamento desigual. Colocou-se a amostra a ser analisada em uma superfície plana; um cotonete foi umedecido numa das soluções com o mínimo de solução, pois um excesso poderia afetar o resultado. Iniciou-se pela solução de menor tensão; Passou-se a solução levemente na amostra no sentido transversal (DT), como

se estivesse fazendo um risco, por aproximadamente 10 cm, tendo o cuidado de acionar o cronômetro ao mesmo tempo em que iniciar o espalhamento da solução no filme; Verificou-se o tempo necessário para que o filme contínuo da solução começasse a formar gotículas. Procedeu-se com esses passos até observar que a solução aplicada comece a formar gotículas após 2 segundos, quando isso acontece significa que a tensão apresentada na amostra é referente à tensão da solução utilizada.

O preparo das soluções foi realizado em capela com o seguinte procedimento: Colaram-se as etiquetas de identificação das soluções nos frascos âmbar; Colocou-se as duas buretas na capela num suporte duplo; as buretas foram ambientadas, uma com cada reagente; Preparou-se 25mL das soluções com tensão de molhamento de 30, 32, 34, 36, 38, 40, 42, 44 e 46 dinas/cm, conforme indicado na Tabela 7, colocando as quantidades especificadas dos reagentes para determinado valor de tensão, diretamente no frasco âmbar; Após o preparo de todas as soluções, adicionou-se uma pequena quantidade de azul de metileno em cada frasco, a fim de colorir a solução e facilitar no momento da leitura (concentração máxima de 0,03%).

Tabela 6- Quantidade de reagentes utilizados no preparo de soluções.

Formamida	Etileno glicol monoetil éter	Tensão de Molhamento (dinas / cm)	Formamida	Etileno glicol monoetil éter
% em volume	% em volume		Quantidade em 25mL	Quantidade em 25mL
0	100	30	0	25
2,5	97,5	31		
10,5	89,5	32	2,6	22,4
19,5	81	33		
26,5	73,5	34	6,6	18,4
35	65	35		
42,5	57,5	36	10,6	14,4
48,5	51,5	37		
54	46	38	13,5	11,5
59	41	39		
63,5	36,5	40	15,9	9,1
67,5	32,5	41		
71,5	28,5	42	17,9	7,1
74,7	25,3	43		
78	22	44	19,5	5,5
80,3	19,7	45		
83	17	46	20,8	4,2
87	13	48		
90,7	9,3	50	22,7	2,3
93,7	6,3	52		
96,5	3,5	54	24,1	0,9
99	1	56		

3.2.8 Espessura

A espessura de filmes foi medida utilizando o espessímetro. A espessura da amostra foi dada pela média aritmética de 20 leituras ao longo do corpo de prova, com o filme medido na direção transversal.

4 Resultados e discussão

4.1 Resultados para os filmes de açúcar

Primeiramente, será discutido os resultados da caracterização das amostras de filme para envase de açúcar. Neste caso, como as amostras estavam com sérios problemas de solda a quente, o objetivo era verificar se a resina estava degradada através de caracterização FTIR e DSC, analisar a solda a quente antes e após a limpeza da superfície com acetato e avaliar o teor de aditivos antioxidante, deslizante e antibloqueio dos filmes e também dos pellets da resina de maior quantidade usada na formulação, para verificar se ela estava atendendo à especificação.

4.1.1 Caracterização- FTIR

As amostras foram analisadas por FTIR após a confecção de um filme. Os espectros obtidos apresentaram bandas características de polietileno, uma banda em 770 cm^{-1} correspondente a ligação de buteno. As reações de oxidação (degradação) levam a formação de diferentes grupos químicos ligados à cadeia polimérica, os principais são os hidroperóxidos e as cetonas (C=O) observadas em 1700 cm^{-1} .

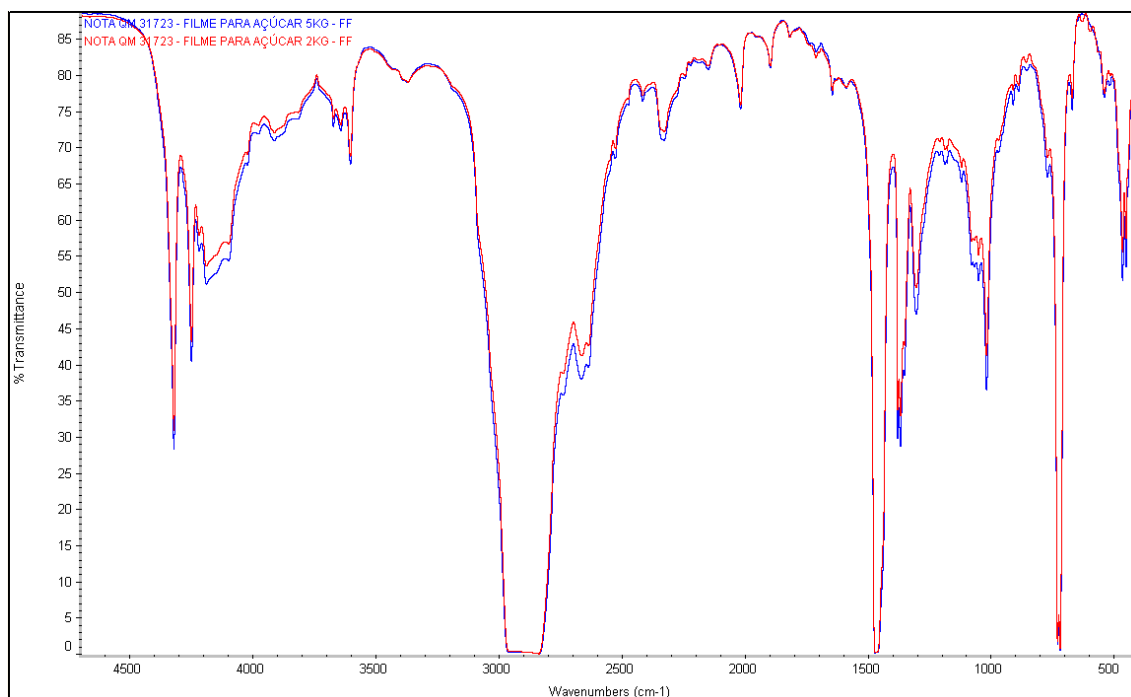


Figura 7- Gráfico FTIR de sobreposição das amostras de filme para açúcar 2 kg e 5 kg.

4.1.2 Caracterização- DSC

A curva DSC relativa ao segundo aquecimento (T_{m2}) da amostra de filme para açúcar 2 kg apresentou picos de fusão a 109 °C e 122 °C correspondentes às temperaturas de fusão do PEBD e do PELBD, respectivamente, associados a uma entalpia de 129 J/g, podendo tratar-se de PEBD+PELBD (com teor ~25 % de PEBD).

Sample: Filme 2kg para açúcar
Size: 5.7000 mg

açúcar

Directory: E:\31723
Run Date: 06-May-2015 13:28

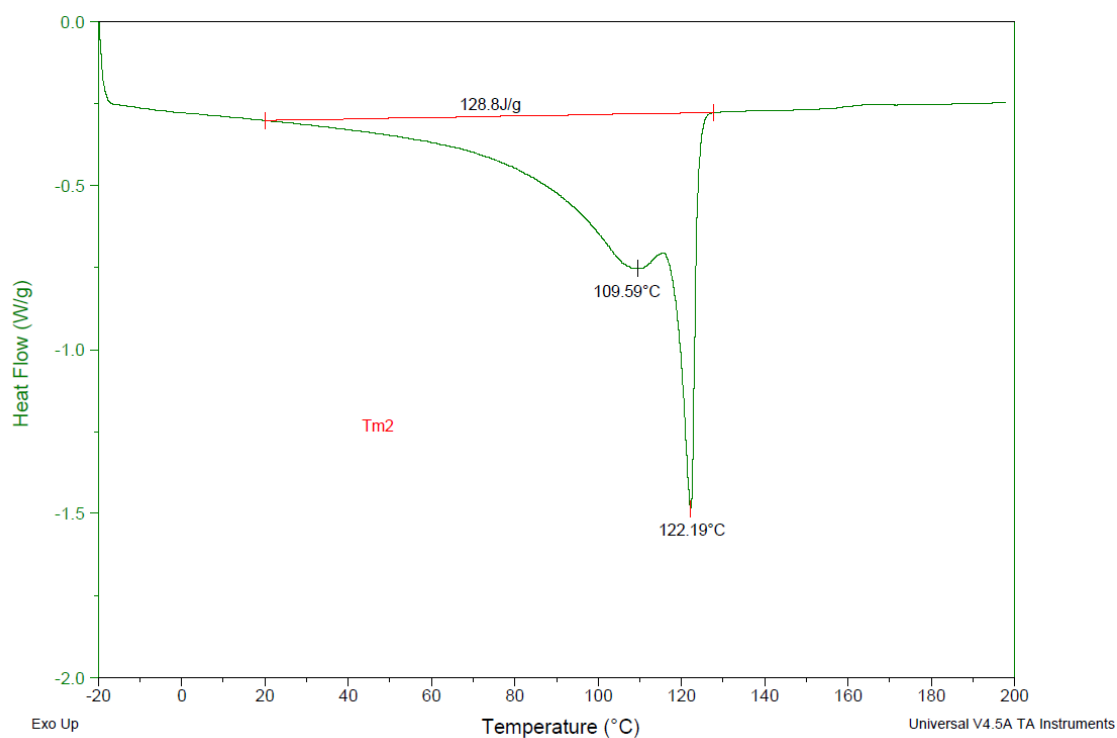


Figura 8- Gráfico DSC do filme para açúcar 2 kg.

E a de Filme para açúcar 5 kg apresentou, na Tm2, picos de fusão a 108 °C e 122 °C correspondentes às temperaturas de fusão do PEBD e do PELBD, respectivamente associados a uma entalpia de 126 J/g, podendo tratar-se de PEBD+PELBD (com teor ~25 % de PEBD).

Sample: Filme 5kg para açúcar
Size: 6.0000 mg

açúcar

Directory: E:\31723
Run Date: 06-May-2015 16:22

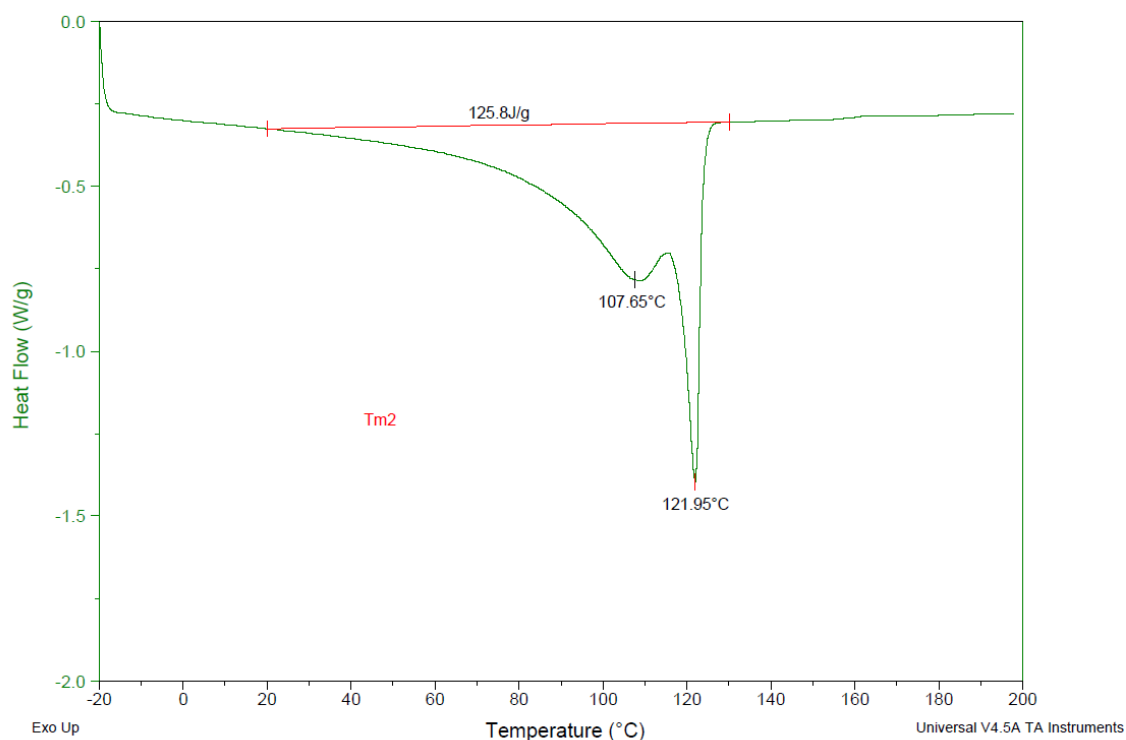


Figura 9- Gráfico DSC do filme para açúcar 5 kg.

4.1.3 HPLC

4.1.3.1 Teor de Antioxidantes

Os resultados do teor de antioxidantes através da técnica de HPLC, podem ser verificados na tabela abaixo.

Tabela 7- Resultados de Teor de Antioxidantes.

Antioxidantes (ppm)			
Amostra	AOP2 (antioxidante fenólico primário)	AOS1 (antioxidante secundário)	Oxidado
Filme para açúcar 2 kg	Não detectado	<50	953
Filme para açúcar 5 kg	Não detectado	155	789
Reserva Técnica PEBDL	Não detectado	1109	190

O mecanismo de degradação da maioria dos polímeros se inicia com a formação de radicais livres, que reagem com o oxigênio formando hidroperóxidos. Os estabilizantes que atuam na eliminação de radicais livres são os antioxidantes primários e os que atuam na desativação de hidroperóxidos são os antioxidantes secundários. Assim, os antioxidantes existentes no mercado possuem uma combinação de um primário e um secundário.

Os resultados da tabela 7 mostram que, as análises de antioxidante nos filmes apresentaram valores ativos muito baixos com alta quantidade oxidada. A amostra de filme de 5 kg ainda continha uma parcela de antioxidante ativo (155 ppm de AOS1) um pouco maior quando comparada a quantidade do filme de 2 kg que continha menos que 50 ppm. Essa diferença pode estar garantindo um melhor desempenho da solda do filme de 5 kg quando comparado ao filme de 2 kg. E a amostra de pellets da reserva técnica ainda possui 1109 ppm, totalmente dentro da faixa de especificação que seria 1100 a 1500 ppm.

Quanto a quantidade oxidada, o filme de 5 kg apresenta 789 ppm enquanto o filme para 2 kg está um pouco acima, com 953 ppm. E a reserva técnica tem somente 190 ppm.

Calcula-se o consumo de antioxidante fosfito através da equação:

$$\% \text{ Antioxidante consumido} = [\text{Oxidado} / (\text{AOS1} + \text{oxidado})] * 100\%$$

Tabela 8- Porcentagem de antioxidante consumido.

Amostra	Antioxidante consumido (%)
Filme para açúcar 2 kg	95%
Filme para açúcar 5 kg	84%
Reserva Técnica PEBDL	15%

A tabela 8 mostra a porcentagem de antioxidante consumido. Verifica-se que o filme de 2 kg apresenta 95%, enquanto que o de 5 kg está com 84% e os pellets da reserva técnica com apenas 15%. Consumos aceitáveis durante o processo são abaixo de 40%. Valores acima disso, como verificado nos filmes analisados geram problemas de solda.

4.1.3.2 Teor de Deslizantes

A tabela 9 apresenta os resultados do teor de deslizantes através da técnica de HPLC.

Tabela 9- Resultados de Teor de Deslizantes.

Deslizantes (ppm)		
Amostra	Oleamida	Erucamida
Filme para açúcar 2 kg	Não detectado	1005
Filme para açúcar 5 kg	Não detectado	758
Reserva Técnica PEBDL	Não detectado	751

Os aditivos deslizantes reduzem a fricção dos filmes, criando uma película superficial que elimina o atrito e facilita o deslizamento. Porém, a resistência da solda pode diminuir devido ao aumento do teor de aditivos que migram para a superfície. Observa-se na tabela 9, que as amostras possuem apenas o aditivo deslizante erucamida. O filme de 2 kg está com uma quantidade maior que o filme de 5 kg que apresentou 758 ppm, estando bem próximo do resultado para a reserva técnica que tem 751 ppm, que está dentro da faixa de especificação que é de 680 a 920 ppm.

Essa quantidade de deslizante maior para o filme de 2 kg, pode estar contribuindo para diminuir a resistência da solda.

4.1.4 Teor de Sílica por Método Gravimétrico

A tabela abaixo mostra os resultados do teor de aditivo antibloqueio (sílica) obtidos através da análise por método gravimétrico.

Tabela 10- Resultados de Teor de Sílica.

Amostra	Sílica (ppm)
Filme para açúcar 2kg	*Amostra insuficiente
Filme para açúcar 5kg	4400
Reserva Técnica PEBDL	1610

O aditivo antibloqueio se concentra na superfície dos filmes causando irregularidades que minimizam o contato íntimo e, portanto a adesão entre as duas superfícies e isso poderia gerar certa resistência em sua separação.

Os resultados de sílica da tabela 10 mostraram que o filme de 5kg continha uma quantidade bem acima de sílica, certamente em função da adição do máster de antibloqueio. E a amostra da reserva técnica estava dentro da especificação, cuja faixa é 1500 a 1900 ppm. Não foi possível analisar a amostra de filme de 2 kg porque a amostra não foi suficiente para todos os ensaios, então foi aplicada a priorização de ensaios. A presença de antibloqueio também pode afetar o desempenho da solda e da impressão de um filme, por isso é recomendado usar somente o necessário, evitando excessos.

4.1.5 Solda a quente

Os resultados de solda a quente para os filmes de açúcar estão representados na tabela 11, figura 10.

Tabela 11- Resultados de solda a quente.

Amostra	Força de selagem (N)	Temperatura de selagem (°C)	Observação
Filme para açúcar 2 kg - ANTES da limpeza da superfície com acetato	-	-	Amostra não soldou até a temperatura de 160°C.
Filme para açúcar 2 kg – APÓS limpeza da superfície com acetato	-	-	Amostra não soldou até a temperatura de 160°C.
Filme para açúcar 5 kg	3,65	120	Amostra soldou mesmo sem limpeza com acetato.

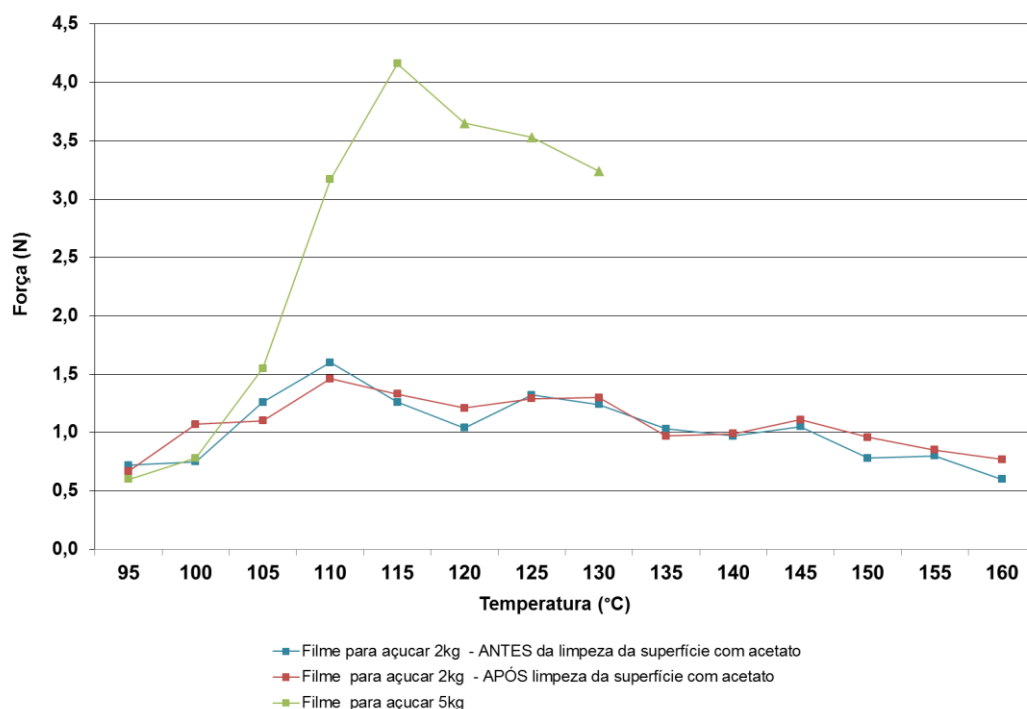


Figura 10- Gráfico de solda a quente para os filmes de açúcar.

Com a análise de solda a quente (tabela 11; figura 10) é possível identificar a temperatura na qual houve selagem e a força necessária para rompê-la, sem o resfriamento da solda. No gráfico, os pontos da curva de triângulos indicam a formação de uma solda eficiente e os de quadrados

indicam uma solda não eficiente. Observa-se que a amostra de filme de 2 kg não soldou antes e nem após a limpeza da superfície com acetato, evidenciando que realmente há um problema no filme. Enquanto que a amostra de filme de 5 kg soldou a uma temperatura inicial de 120°C, apresentando um desempenho melhor de solda quando comparada à amostra de filme para 2 kg. Entretanto, mesmo o filme de 5 kg está com desempenho abaixo do esperado. Isto porque mesmo ainda tendo um pouco de antioxidante ativo, houve um consumo excessivo deste aditivo, que pode ter acontecido por causa de temperaturas elevadas no processamento dos filmes, e isso pode ter degradado a resina durante a extrusão.

4.2 Resultados para o filme de etiqueta de garrafa de água mineral

4.2.1 Solda a quente

Os resultados da análise de solda a quente para os filmes para rótulo de garrafa de água mineral da amostra com solda boa e com solda ruim estão ilustrados na tabela 12, figura 11.

Tabela 12- Resultados de solda a quente para o filme com solda boa e o filme com solda ruim.

Amostra	Força selagem (N)	Temperatura selagem (°C)
Filme com solda boa	3,83	120
Filme com solda ruim	3,67	125

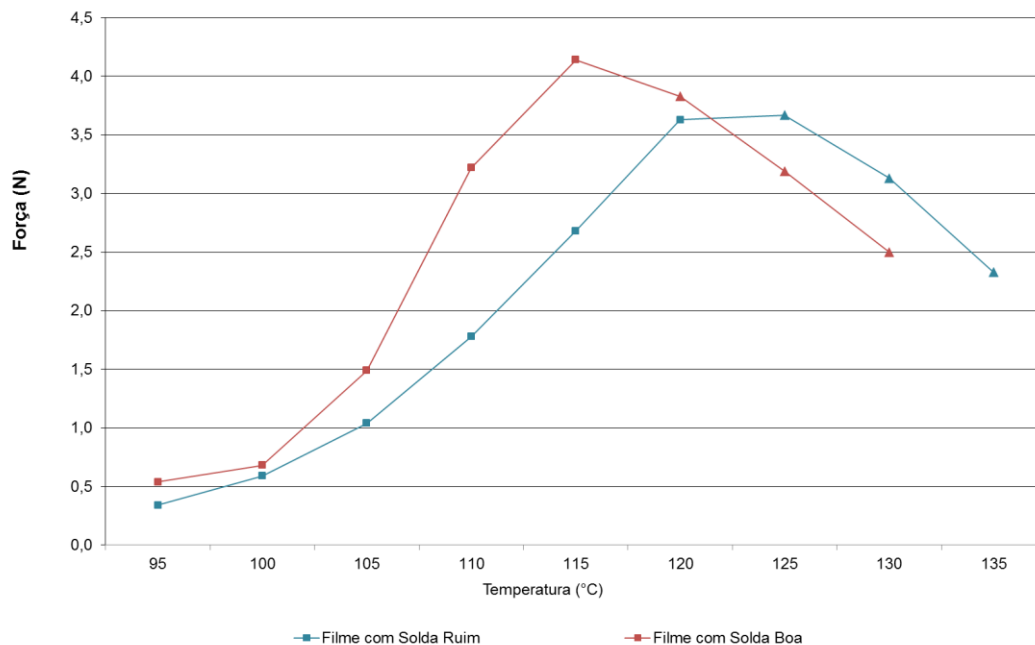


Figura 11- Gráfico de solda a quente para o filme com solda boa e o filme com solda ruim.

Na análise de solda a quente, da figura 11e tabela 12 observa-se que os filmes apresentaram valores próximos. No entanto, o filme ruim teve uma grande variação de valores e sua capacidade de solda não foi homogênea. Observa-se que o filme com solda boa apresenta maior força de solda e apresentou temperatura inicial de selagem de 120°C enquanto que a amostra de filme com solda ruim soldou a uma temperatura inicial de 125°C.

A seguir, estão os resultados de solda a quente para os filmes com e sem tratamento corona na tabela 13 e na figura 12.

Tabela 13- Resultados de solda a quente para os filmes com e sem tratamento corona.

Amostra	Força selagem (N)	Temperatura selagem (°C)
Filme 1 sem tratamento corona	3,61	120
Filme 2 sem tratamento corona	3,89	120
Filme 1 tratamento corona	4,27	115
Filme 2 tratamento corona	4,26	115

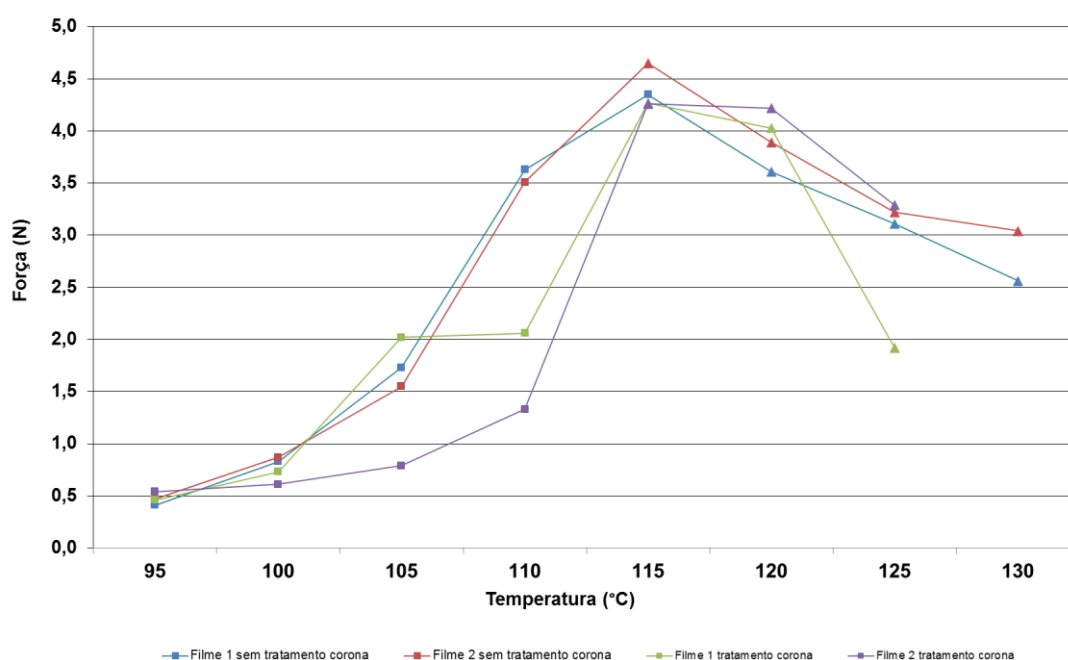


Figura 12- Gráfico de solda a quente para os filmes com e sem tratamento corona.

Nos resultados da tabela 13 e figura 12, observa-se que as duas amostras com tratamento corona soldaram a uma temperatura de 115°C enquanto que as amostras sem o tratamento soldaram em 120°C. Além disso, as amostras com tratamento corona possuem maior força de selagem.

4.2.2 Solda a frio

Com a análise de solda a frio é possível identificar a temperatura a partir da qual houve selagem da amostra e a força necessária para rompê-la, após o resfriamento da solda. A solda só é tracionada, para medir sua resistência após o seu resfriamento, ao contrário da solda a quente, que é medido após a selagem. Sendo assim, ao fazer uma comparação dos resultados, podem ocorrer algumas diferenças. No gráfico de solda a frio, assim como no gráfico de solda a quente, os pontos da curva de triângulos indicam a formação de uma solda eficiente e os de quadrados indicam uma solda não eficiente.

Tabela 14- Resultados de solda a frio para os filmes com solda boa e ruim.

Amostra	Força média (N)	Força máx (N)	Temperatura selagem (°C)
Filme com solda boa	19,7	20,9	120
Filme com solda ruim	20,1	21,7	120

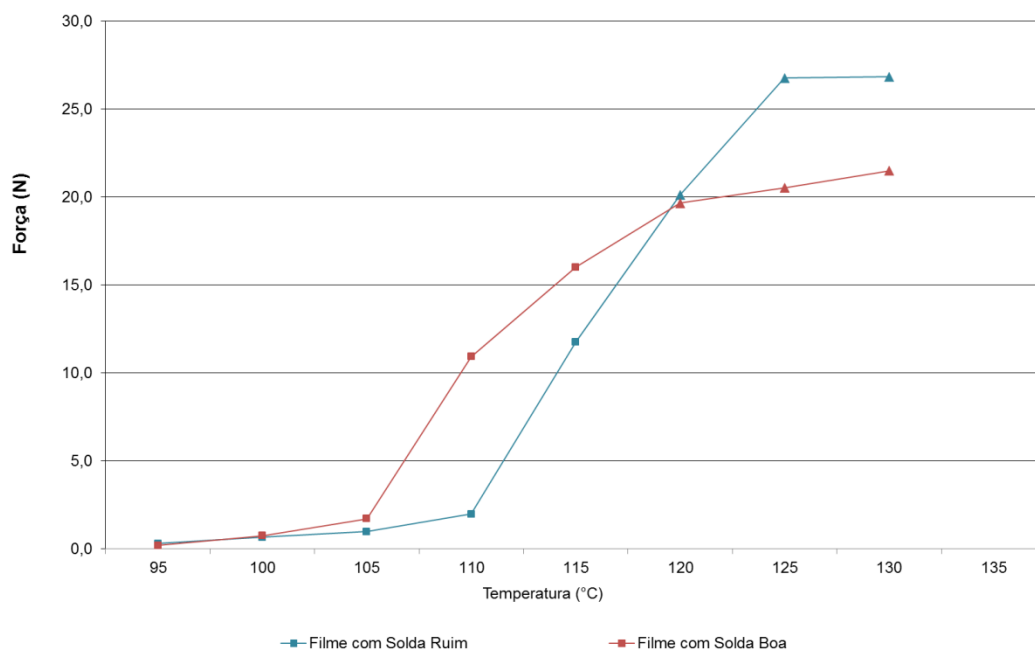


Figura 13- Gráfico de solda a frio para as amostras de filmes com solda boa e solda ruim

A análise de solda a frio (tabela 14, figura 13) dos filmes com solda boa e ruim apresentou valores médios muito próximos. Observa-se na figura 13, que

a amostra de filme com solda boa apresenta maior força de solda a menor temperatura.

Para os filmes com e sem tratamento corona, os resultados estão ilustrados na tabela 15 e na figura 14.

Tabela 15- Resultados de solda a frio para os filmes com e sem tratamento corona.

Amostra	Força média (N)	Força máx (N)	Temp selagem (°C)
Filme 1 sem tratamento corona	22,50	23,97	120
Filme 2 sem tratamento corona	20,48	21,79	120
Filme 1 tratamento corona	11,49	12,94	120
Filme 2 tratamento corona	20,19	21,40	120

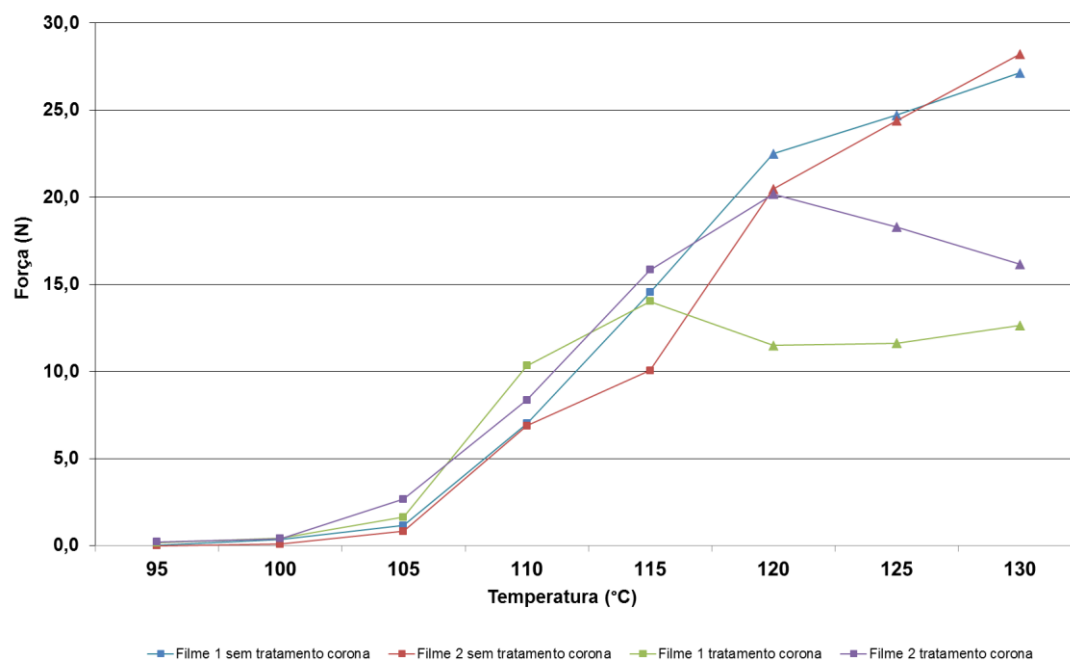


Figura 14- Gráfico de solda a frio para filme com e sem tratamento corona.

Observa-se na tabela 15 e figura 14 que tanto as amostras de filmes sem tratamento corona como as amostras com tratamento corona, apresentaram temperatura de selagem de 120°C.

Não foi possível comprovar através das análises de soldabilidade, que o tratamento corona afeta a qualidade da solda, assim como mostra na literatura. Em algumas análises, as amostras com tratamento corona chegaram a apresentar melhores resultados quando comparadas as amostras sem o tratamento.

4.2.3 Temperatura Inicial de selagem

A seguir, estão os resultados de temperatura inicial de selagem para os filmes com solda boa e ruim (tabela 16) e para os filmes com e sem tratamento corona (tabela 17). O objetivo deste ensaio é obter a temperatura na qual o filme inicia uma força inicial de selagem, à uma dada temperatura. Comercialmente, é a temperatura divulgada para fins de selagem do material.

Tabela 16- Resultados de Temperatura inicial de selagem para os filmes com solda boa e ruim.

Amostra	Temperatura inicial selagem (°C)	Força inicial selagem (N)
Filme com solda boa	96	0,56
Filme com solda ruim	A temperatura inicial de selagem encontra-se entre 98°C e 99°C	98°C (0,43N/ 0,38N/ 0,38N) 99°C (0,62N/ 0,70N/ 0,65N)

Nos resultados da tabela 16, verificou-se que a temperatura inicial de selagem também apresentou grande variação de resultados no filme com solda ruim. E os filmes com tratamento corona (tabela 17) apresentaram menor temperatura inicial de selagem, porém apresentaram valores variados para a força inicial.

Tabela 17- Resultados de Temperatura inicial de selagem para os filmes com e sem tratamento corona.

Amostra	Temperatura inicial selagem (°C)	Força inicial selagem (N)
Filme 1 sem tratamento corona	101	0,58
Filme 2 sem tratamento corona	102	0,48
Filme 1 tratamento corona	99	0,45
Filme 2 tratamento corona	99	0,56

4.2.4 Tração na solda

Os resultados de tração na solda para a amostra de filme com solda boa estão ilustrados na figura 15 e na tabela 18. E para a amostra de filme com solda ruim, os resultados estão na figura 16 e tabela 19.

Este ensaio tem como objetivo avaliar a força requerida para separar as faces de um filme que apresenta solda.

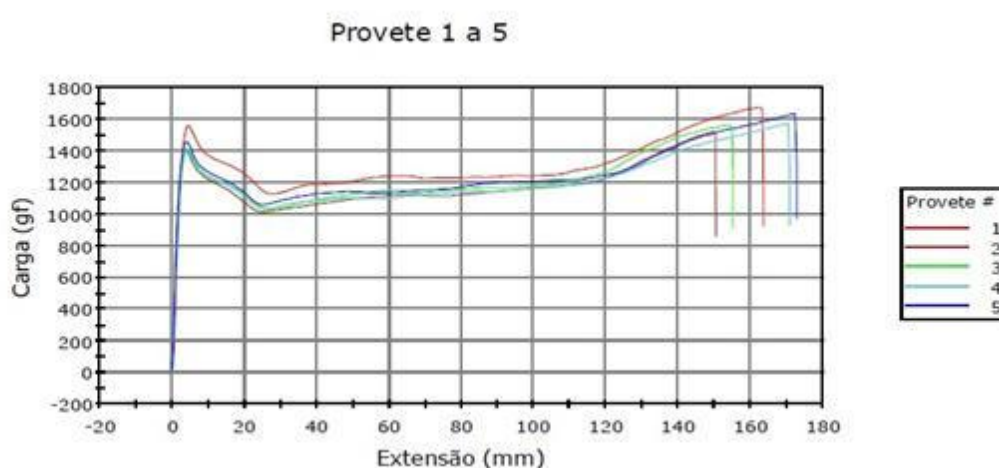


Figura 15- Gráfico de tração na solda da amostra de filme com solda boa.

Tabela 18- Resultados de tração na solda da amostra de filme com solda boa.

	Força máxima (gf)	Força mínima (gf)	Força média
1	1.671,641	1.525,909	1.598,78
2	1.495,949	1.306,651	1.401,30
3	1.553,714	1.318,219	1.435,97
4	1.561,571	1.338,872	1.450,22
5	1.597,730	1.368,733	1.483,23
Média	1.576,121	1.371,677	1.473,90
DP	64,7	89,4	75,7
CV	4,10	6,52	5,14

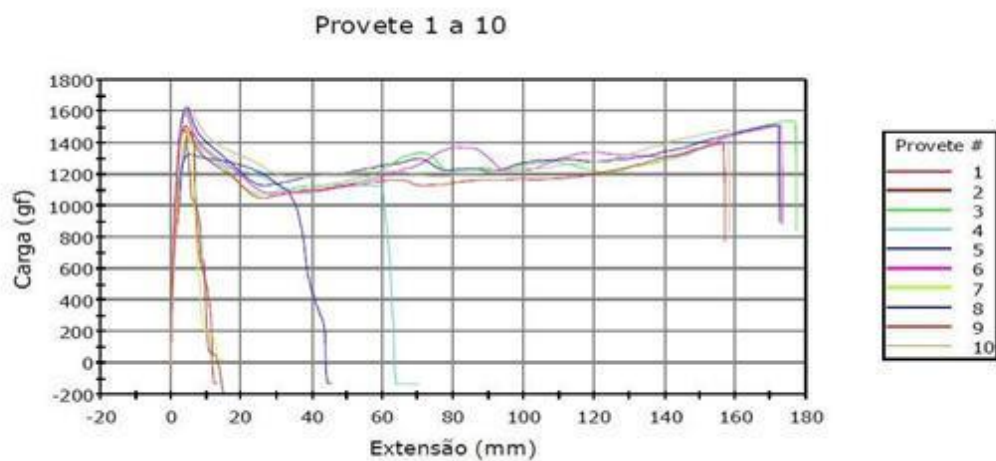


Figura 16- Tração na solda da amostra Filme com solda ruim.

Tabela 19- Resultados de tração na solda da amostra de filme com solda ruim.

	Força máxima (gf)	Força mínima (gf)	Força média
1	1.468,1	285,5	876,7
2	1.482,6	187,7	835,2
3	1.578,5	1.538,9	1.558,7
4	1.426,2	1.087,8	1.257,0
5	1.323,9	199,2	761,6
6	1.599,4	1.506,8	1.553,1
7	1.459,9	111,3	785,6
8	1.625,4	1.507,8	1.566,6
9	1.506,6	1.394,8	1.450,7
10	1.631,0	1.481,7	1.556,3
Média	1.510,2	930,1	1.220,2
DP	98,5	645,8	361,8
CV	6,52	69,43	29,66

O ensaio para o filme com solda boa (figura 15, tabela 18) foi realizado com a média de 5 amostras do mesmo filme e o ensaio da amostra de filme com solda ruim (figura 16, tabela 19) com a média de 10 amostras. Comparando a tração na solda dos dois filmes, é possível observar que o filme com solda ruim tem realmente uma solda mais deficiente. Algumas vezes, a amostra se rompe antes do previsto.

4.2.5 Tratamento Corona

Tabela 20- Resultados da intensidade de tratamento corona

Amostra	Trat corona ext (din/cm)	Trat corona int (din/cm)
Filme 1 sem tratamento corona	30	30
Filme 2 sem tratamento corona	30	30
Filme 1 tratamento corona	34	<30
Filme 2 tratamento corona	34	<30

A análise de tratamento corona foi realizada para investigar a influencia do tratamento na tensão superficial, o que poderia estar causando o problema de solda. Sabe-se que as áreas que necessita imprimir não devem ser tratadas pois o tratamento muda a superfície e reduz a capacidade de solda, principalmente quando há aditivos como deslizante na formulação, que é o caso dos filmes de etiquetas. Na análise (tabela 20), não foi possível detectar diferença de intensidade de tensão superficial na superfície não tratada, evidenciando que o problema não foi tratamento corona. Mas o que poderia acontecer seria o tratamento estar passando para a superfície de solda.

E então seria possível observar valores diferentes na superfície interna para o filme tratado e não tratado. Aparecia mais tensão superficial e com isso poderia ser presumido que o tratamento influenciou na solda, porém isso não foi evidenciado.

4.2.6 HPLC

Tabela 21- Resultados do Teor de antioxidante.

Antioxidante (ppm)					
Amostra	AOS1	Oxidado	Nonilfenol	Fosfito	Fosfato
Filme 1 sem tratamento corona	274	182	ND	381	152
Filme 2 sem tratamento corona	278	183	ND	390	151
Filme 1 tratamento corona	294	235	ND	348	181
Filme 2 tratamento corona	282	232	ND	309	164

Tabela 22- Resultados da % Antioxidante consumido.

Amostra	% Antioxidante consumido
Filme 1 sem tratamento corona	39,9 %
Filme 2 sem tratamento corona	39,69%
Filme 1 tratamento corona	44,42%
Filme 2 tratamento corona	45,13%

Na análise de antioxidante para os filmes com e sem tratamento corona (tabela 21) é possível observar que os filmes com o tratamento corona apresentaram maior degradação do aditivo com maior porcentagem de antioxidante consumido (tabela 22), o que poderia causar o problema na solda, já que estão acima de 40%.

4.2.7 Espessura

Tabela 23- Resultados de espessura média.

Amostra	Espessura med filme (µm)
Filme 1 sem tratamento corona	45,3
Filme 2 sem tratamento corona	48,7
Filme 1 tratamento corona	48,2
Filme 2 tratamento corona	45,0

Observa-se que os resultados de espessura da tabela 23, estão todos muito parecidos, mas essa variação é normal no processamento. E não é capaz de afetar a solda.

5 Conclusão

Através do estudo da falha de solda por diferentes técnicas e análises de amostras de filmes diferentes pôde-se constatar que o problema estava no processamento dos filmes. No caso dos filmes para envase de açúcar, foi verificado que a resina estava dentro da especificação não constatando nenhum desvio que pudesse ter gerado o problema de solda. Também se verificou que ocorreu excessivo consumo de antioxidantes nos filmes, mostrando que o processamento foi demasiado rigoroso para a resina. Essa condição rigorosa pode ter ocorrido em função, por exemplo, de excesso de temperatura na extrusora ou excesso de cisalhamento da resina por desgaste na rosca ou no barril. Para o caso do filme de etiqueta de água mineral, os ensaios mostraram que realmente o filme com solda boa tem mais estabilidade na capacidade de solda. E a causa do problema pode ser o excesso de tratamento corona ou degradação da resina durante a extrusão. Por isso, foi necessário analisar amostras de filmes com e sem o tratamento corona, mas não foi possível evidenciar que o tratamento corona estivesse causando problemas de solda, já que a intensidade foi baixa para considerar degradado. Sendo assim, é possível supor que como a formulação do filme possui diferentes resinas com diferentes comonômeros, algum deles podem estar protegendo o filme da degradação causada pela quantidade de antioxidante consumida e por isso ainda solda em uma temperatura considerada razoável.

Referências

Catálogo técnico da Braskem. **Extrusão de Filme: Polietileno e Polipropileno**, 2008.

ANYADIKE, Nhamdi. **Embalagens flexíveis**. São Paulo: Blucher, 2009.127p.

SELKE, Susan E.M.; CULTER, John D.; HERNANDEZ, Ruben J. **Plastics Packaging Properties, Processing, Applications and Regulations**. 2. ed. Munich: Hanser, 2004. 448p.

COUTINHO,F.M. B.; MELLO, I.L.; DE SANTA MARIA, L. C. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: ciência e tecnologia**. V. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.

MESQUITA, Fábio Agnelli. **Modificação das propriedades do Polietileno de Alta densidade por diferentes condições de extrusão**. 2010. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia)-Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

GOMES, Gabriel; DVORSAK, Peter; HEIL, Tatiana. **INDÚSTRIA PETROQUÍMICA BRASILEIRA: SITUAÇÃO ATUAL E PERSPECTIVAS**. BNDES, 2005

SARANTÓPULUS, Claire I.G.L et al. **Embalagens Plásticas Flexíveis: Principais polímeros e Avaliação de propriedades**. 1. ed. Campinas: Cetea/Ital, 2002. 267p.

BERBERT, Luiz Gustavo; WERLANG, Moisés. **Relatório Técnico: DEPROP005-05/ Ipiranga Petroquímica**. 2005. 9p.

GOBIS, Marcelo Aparecido; CAMPANATTI, Reynaldo. Os benefícios da aplicação de ferramentas de gestão de qualidade dentro das indústrias do setor alimentício. **Revista Hórus** [da] Faculdade Estácio de Sá, vol. 6, n.1, p. 26-39, jan./mar. 2012.

TOLEDO, José Carlos; CARPINETTI, Luiz C.R. Gestão da qualidade: a fábrica do futuro. In: _____. **Fábrica do Futuro**. São Paulo: Banas, 2000.