



**INSTITUTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS  
CETEA – CENTRO DE TECNOLOGIA DE EMBALAGEM**

**ANGELA MEIRELLES MARTINS**

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ERUCAMIDA, DO GLICERIL  
MONOESTEARATO E DO AUMENTO DE TEMPERATURA NO COEFICIENTE  
DE ATRITO (COF) DE FILMES PLÁSTICOS AO LONGO DO TEMPO**

**CAMPINAS  
2020**





**ANGELA MEIRELLES MARTINS**

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ERUCAMIDA E DO GLICERIL  
MONOESTEARATO E DO AUMENTO DE TEMPERATURA NO COEFICIENTE  
DE ATRITO (COF) DE FILMES PLÁSTICOS AO LONGO DO TEMPO**

*Dissertação apresentada ao Instituto de  
Tecnologia de Alimentos para obtenção do  
título de Mestre em Ciência e Tecnologia de  
Alimentos.*

Aluna: Angela Meirelles Martins

Orientador: Marisa Padula

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação defendida pela aluna  
Angela Meirelles Martins e orientada pela Prof<sup>a</sup>. Dra. Marisa Padula

**CAMPINAS**

**2020**

O presente trabalho foi realizado com o seguinte apoio:

Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)  
Brasil (CAPES). Código de Financiamento 001

## FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO ITAL

Elaborada pela Bibliotecária Lucilene Paulina da Silva CRB/8 - 8507  
Biblioteca Central do ITAL- Instituto de Tecnologia de Alimentos

M386e Martins, Angela Meirelles.

Estudo da influência da erucamida, do gliceril monoestearato e do aumento de temperatura no coeficiente de atrito (COF) de filmes plásticos ao longo do tempo. Angela Meirelles Martins / Dissertação de mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Campinas, SP: ITAL – Instituto de Tecnologia de Alimentos, 2020.

94 f.

Profa. Dra. Marisa Padula.

1. COF. 2. PELBD. 3. Erucamida. 4. Temperatura. 5. Filmes plásticos. 6. Envelhecimento acelerado. I. Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL). Centro de Tecnologia de Embalagem (CETEA). II. Martins, Angela Meirelles. III. Título.

**Título em inglês: STUDY OF THE INFLUENCE OF ERUCAMIDE, GLYCERYL MONOESTEARATE AND TEMPERATURE INCREASE ON THE LONG TERM COF OF PLASTIC FILMS**

**Key-words: COF; LLDPE; erucamide; temperature; plastic films; accelerated aging.**

**Titulação: Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos**

**Banca Examinadora: Prof. Dra Marisa Padula, Dr. Angel Visentim Ortiz e Dr. Davidson Lütkenhaus.**

**Data da Defesa: 26 de agosto de 2020**

**Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos**

## **BANCA EXAMINADORA**

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida por Angela Meirelles Martins, aprovada pela Comissão Julgadora em 26 de agosto de 2020.

---

Prof.(a) Dr.(a) Marisa Padula  
CETEA – Presidente

---

Dr. Angel Visentim Ortiz

---

Dr. Davidson Lütkenhaus

A ata de defesa de dissertação de mestrado com as respectivas assinaturas dos membros da banca encontra-se arquivada junto à documentação do aluno.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por prover que tudo acontecesse em Seu tempo.

Ao meu marido Eduardo Roberto Martins, pelo amor, apoio e compreensão nos momentos de ausência.

A minha família igualmente pelo apoio e incentivo desde sempre.

A minha orientadora Profa. Dra. Marisa Padula, pela confiança referente ao presente trabalho e as insistentes orientações.

A pesquisadora Léa Mariza de Oliveira pelo intenso acompanhamento e instruções desde a concepção desse trabalho, pelo carinho e tantas correções que foram necessárias.

Aos profissionais do laboratório de ensaio mecânicos do CETEA, em especial ao Fábio, Raquel, Amanda e Bruno. A Daniela Cassiano, Daniela Fidelis e Fernanda por análises que complementaram esse trabalho.

A DOW pela disponibilidade e incentivo, disponibilizando recursos para o desenvolvimento desta pesquisa e em especial ao Nicolas Mazzola.

A CROMEX que prontamente forneceu os aditivos utilizados.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) que apoiou a realização do presente trabalho - Código de Financiamento 001 e CETEA/ITAL/APTA/SAA.

Ao CETEA pelo suporte e pela infraestrutura disponibilizados para a realização deste trabalho.

À Pós-Graduação do Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL) a aos docentes do programa por todo suporte e conhecimento que me foram passados ao longo desse período.

## RESUMO

O estudo avaliou através de medições do coeficiente de atrito (COF), importante indicador de maquinabilidade, a estabilidade durante 360 dias de filmes monocamadas de PELBD (polietileno linear de baixa densidade) e esses laminados com PET (poli(tereftalato de etileno)), com e sem adição de erucamida (em duas concentrações) e de uma resina com pacote de aditivo para COF estável. Os filmes foram estocados em condições controladas: 23° C/50%UR e duas condições aceleradas (40°C e 60°C). Como a erucamida tem comportamento migratório, foi testado, concomitantemente, a adição de aditivo antiestático, também com comportamento migratório, de modo a avaliar sua interferência no desempenho do deslizante. Durante estocagem foram realizadas periodicamente medições de COF e do teor relativo de erucamida na superfície do PELBD por espectroscopia no infravermelho. O teor de deslizante foi quantificado por cromatografia líquida no início e após 120 dias e 360 dias de estocagem. Todos os dados foram avaliados por ANOVA. O estudo concluiu que os filmes de PELBD aditivados com 1000ppm ou 2500ppm de erucamida e com aditivos de COF estável, acondicionados a 23°C/50%UR, continuam aptos para uso após 360 dias em aplicações que requerem baixo COF. Os resultados mostraram que a avaliação do COF pode ser acelerada com aumento de temperatura (40°C/120 dias e 60°C/28 dias), facilitando a obtenção de resultados mais rápidos para estimar a vida útil de filmes de PELBD com e sem laminação com PET. A adição de agente antiestático não afeta o comportamento do PELBD nos primeiros 14 dias após a extrusão, porém, a partir desse período os valores de COF, principalmente dinâmico, podem aumentar. Entretanto, a adição de maior quantidade do deslizante erucamida pode minimizar a influência do agente antiestático no COF. E por fim, a laminação com filme PET resulta em aumento do coeficiente de atrito de filmes de PELBD, exigindo a adição de maior quantidade de deslizante para manter o desempenho adequado desses filmes em máquinas automáticas. A metodologia para a medida da erucamida na superfície do filme por ATR - Attenuated Total Reflectance se mostrou adequada para avaliar a quantidade da erucamida na superfície. Porém, estudos devem continuar para estabelecer uma correlação com o COF de filmes.

**Palavras-chave: COF; PELBD; erucamida; temperatura; filmes plásticos; envelhecimento acelerado.**

## **ABSTRACT**

The study evaluated through measurements of the coefficient of friction (COF), an important machinability indicator, the stability during 360 days of monolayer films of LLDPE (linear low density polyethylene) and those laminated with PET (polyethylene terephthalate), with and without adding erucamide (in two concentrations) and a resin with an additive for stable COF. The films were stored under controlled conditions: 23°C / 50% RH and two accelerated conditions (40°C and 60°C). As erucamide has a migratory behavior, it was tested, concomitantly, the addition of antistatic additive, also with migratory behavior, in order to assess its interference with the performance of the slip agent. During storage were performed periodically measurements of COF and the relative content of erucamide on the LLDPE surface by infrared spectroscopy. The erucamide content was quantified by liquid chromatography at the beginning, 120 days and 360 days of storage. All data were evaluated by ANOVA. The study concluded that LLDPE films additivated with 1000ppm or 2500ppm of erucamide and with stable COF additives, at 23°C / 50% RH, are still suitable for use after 360 days in applications that require low COF. The results showed that the evaluation of the COF can be accelerated by increasing the temperature (40 °C / 120 days and 60 °C / 28 days), facilitating the achievement of faster results to estimate the useful life of LLDPE films with and without PET lamination. The addition of antistatic agent does not affect the behavior of LLDPE in the first 14 days after extrusion, however, from that period on, COF values, mainly kinetic, may increase. However, the addition of a greater amount of the erucamide can minimize the influence of the antistatic agent on the COF. Finally, the laminating with PET film results in an increase in the friction coefficient of LLDPE films, requiring the addition of a greater amount of slip agent to maintain the adequate performance of these films in automatic machines. The methodology for measuring erucamide on the surface of the film by ATR - Attenuated Total Reflectance proved to be adequate to evaluate the amount of erucamide on the surface. Although, studies must continue to establish a correlation with the COF of films.

**Keywords: COF; LLDPE; erucamide; temperature; plastic films; accelerated aging.**

## SUMÁRIO

RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vii
SUMÁRIO .....	viii
Sumário de Figuras.....	x
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 Embalagens plásticas – Usos de filmes de PE e de PET/PE .....	4
3.2 Polímeros .....	5
3.3 Poliolefinas - PELBD .....	6
3.4 Poli(tereftalato de etileno) – PET .....	10
3.5 Coeficiente de atrito – COF .....	12
3.6 Aditivos de filmes plásticos .....	14
3.7 Aditivos deslizantes.....	15
3.8 Erucamida.....	17
3.8.1 Estudo da cinética da migração da erucamida.....	20
3.9 Antiestáticos.....	23
3.10 Processos produtivos .....	25
3.10.1 Extrusão balão (blow) .....	25
3.10.2 Tratamento corona.....	26
3.10.3 Laminação .....	29
3.11 Adesivos de laminação poliuretânicos.....	29
3.12 Uso de espectroscopia no infravermelho .....	31
3.13 Influência da aditivação na resistência da termossoldagem .....	33
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	34

4.1 Materiais utilizados.....	34
4.1.1 Amostras .....	35
4.1.2 Fabricação dos filmes .....	36
4.1.3 Condições de estocagem.....	37
4.2 Métodos .....	38
4.2.1 Espessura.....	38
4.2.2 Quantificação de erucamida por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).....	39
4.2.3 Resistência da termossoldagem à tração .....	40
4.2.4 COF .....	41
4.2.5 ATR .....	42
4.2.6 Microscopia de Força Atômica .....	44
4.3 Análise estatística .....	45
4.4 Compilação das análises .....	45
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	47
5.1 Espessura .....	47
5.2 Quantificação de Erucamida por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) .....	47
5.3 Resistência da termossoldagem à tração.....	48
5.4 Avaliações do COF .....	49
5.4.1 Estabilidade do COF ao longo do tempo a 23 °C .....	49
5.4.2 Influência da adição do aditivo antiestático (AE) no COF.....	52
5.4.3 Influência do aumento da temperatura de estocagem no COF .....	54
5.4.4 Influência da laminação com filme PET no COF .....	63
5.5 ATR .....	76
5.6 Microscopia de Força Atômica .....	80
6. CONCLUSÕES.....	83

7. REFERÊNCIAS .....	85
8. APÊNDICES .....	90
9. ANEXOS .....	94

## Sumário de Figuras

<b>Figura 1</b> – Formação do polietileno (CANEVAROLO, 2002). .....	7
<b>Figura 2</b> - Estrutura microscópica da resina de polietileno (TEIXEIRA, 2013).....	7
<b>Figura 3</b> - Estruturas da cadeia polimérica do PEAD, PELBD e PEBD (adaptado de Coutinho, 2003). .....	9
<b>Figura 4</b> - Estrutura química do monômero do PET (MANO; MENDES, 1999).....	11
<b>Figura 5</b> - Gráfico de medida de COF estático e dinâmico (Autora). .....	12
<b>Figura 6</b> - Estrutura molecular da Erucamida e da Oleamida (KNACK, 2016).....	16
<b>Figura 7</b> - Estrutura das principais amidas utilizadas como aditivos deslizantes (COELHO, 2015). .....	17
<b>Figura 8</b> – Estrutura molecular da erucamida (Adaptado de MALTBY; MARQUIS, 1998). .....	17
<b>Figura 9</b> - Diagrama esquemático da migração da erucamida para a superfície do filme plástico (Adaptado de MALTBY; MARQUIS, 1998). .....	18
<b>Figura 10</b> - Fórmula estrutural do GMS, agente antiestático. ....	25
<b>Figura 11</b> - Esquema simplificado de uma extrusora balão (KNACK, 2016).....	26
<b>Figura 12</b> - Funcionamento do tratamento corona (KNACK, 2016). .....	27
<b>Figura 13</b> – Reação de polimerização de poliuretano (LE MOS, 2004)..	30
<b>Figura 14</b> – Esquema molecular do processo de solda a quente em plásticos (MAZZOLA, 2012). .....	34
<b>Figura 15</b> – Imagem da seção transversal dos filmes de PELBD monocamada (a) e laminado com PET (b), obtida com microscópio óptico operando com aumento de 200x vezes. (Autora).....	37

<b>Figura 16</b> - Máquina universal de ensaios Instron e detalhe das garras utilizadas no ensaio de resistência da termossoldagem à tração (Autora).....	41
<b>Figura 17</b> - Máquina universal de ensaios Instron com aparato para medição de COF (Autora). .....	42
<b>Figura 18</b> – Representação do sistema óptico de um acessório ATR horizontal (CANEVAROLO, 2004).....	43
<b>Figura 19</b> - Detalhamento das áreas de número de onda de 4000 a 650cm <sup>-1</sup> em absorbância (Autora). .....	44
<b>Figura 20</b> – Esquema do microscópio de força atômica (KNACK, 2016).45	
<b>Figura 21</b> - Resultados de espessura (µm) .....	47
<b>Figura 22</b> - Média de COF estático das diferentes formulações estocadas a 23 °C ao longo de 360 dias. ....	50
<b>Figura 23</b> - Média de COF dinâmico das diferentes formulações estocadas a 23 °C ao longo de 360 dias. ....	50
<b>Figura 24</b> - COF estático ao longo de 360 dias a 23 °C para as formulações ERU 1000, ERU 2500 e PE NÃO MIGRAT. ....	51
<b>Figura 25</b> - COF dinâmico ao longo de 360 dias a 23 °C para as formulações ERU 1000, ERU 2500 e PE NÃO MIGRAT. ....	51
<b>Figura 26</b> - COF estático ao longo de 360 dias a 23 °C para as formulações ERU 1000 e ERU 1000+AE. ....	53
<b>Figura 27</b> - COF dinâmico ao longo de 360 dias a 23 °C para as formulações ERU1000 e ERU 1000+AE. ....	53
<b>Figura 28</b> - COF estático ao longo de 360 dias a 23 °C para as formulações ERU 2500 e ERU 2500+AE. ....	54
<b>Figura 29</b> – COF dinâmico ao longo de 360 dias a 23 °C para as formulações ERU 2500 e ERU 2500+AE. ....	54
<b>Figura 30</b> - COF estático ao longo de 360 dias a 23 °C e a 40 °C e ao longo de 28 dias a 60 °C para a formulação ERU 1000. ....	55
<b>Figura 31</b> - COF dinâmico ao longo de 360 dias a 23 °C e a 40 °C e ao longo de 28 dias a 60 °C para a formulação ERU 1000. ....	56

<b>Figura 32</b> - COF estático ao longo de 360 dias a 23 °C e a 40 °C para a formulação ERU 1000.....	56
<b>Figura 33</b> - COF dinâmico ao longo de 360 dias a 23 °C e a 40 °C para a formulação ERU 1000.....	57
<b>Figura 34</b> - COF estático por 360 dias a 23 °C e a 40 °C e por 28 dias a 60 °C para a formulação ERU 1000+AE.....	57
<b>Figura 35</b> - COF dinâmico ao longo de 360 dias a 23 °C e a 40 °C e ao longo de 28 dias a 60 °C para a formulação ERU 1000+AE.....	58
<b>Figura 36</b> - COF estático por 360 dias a 23 °C e a 40 °C e ao longo de 28 dias a 60 °C para a formulação ERU 2500.....	59
<b>Figura 37</b> - COF dinâmico ao longo de 360 dias a 23 °C e a 40 °C para a formulação ERU 2500 .....	59
<b>Figura 38</b> - COF estático por 360 dias a 23 °C e a 40 °C e ao longo de 28 dias a 60 °C para a formulação ERU 2500+AE.....	60
<b>Figura 39</b> - COF dinâmico por 360 dias a 23 °C e a 40 °C e ao longo de 28 dias a 60 °C para a formulação ERU 2500+AE.....	61
<b>Figura 40</b> - COF estático ao longo de 360 dias a 23 °C e a 40 °C e ao longo de 28 dias a 60 °C para a formulação PE NÃO MIGRAT.....	63
<b>Figura 41</b> – COF dinâmico por 360 dias a 23 °C e a 40 °C e ao longo de 28 dias a 60 °C para a formulação PE NÃO MIGRAT.....	63
<b>Figura 42</b> - COF estático ao longo de 360 dias a 23 °C para a formulação ERU 1000 sem e com laminação com PET.....	64
<b>Figura 43</b> - COF dinâmico ao longo de 360 dias a 23 °C para a formulação ERU 1000 sem e com laminação com PET.....	64
<b>Figura 44</b> - COF estático por 360 dias a 23 °C com e sem laminação com PET para a formulação ERU 2500.....	65
<b>Figura 45</b> - COF dinâmico ao longo de 360 dias a 23 °C com e sem laminação com PET para a formulação ERU 2500.....	66
<b>Figura 46</b> - COF estático por 28 dias a 60 ° e 360 dias a 40 °C com e sem laminação com PET para a formulação ERU 2500.....	66

<b>Figura 47</b> - COF dinâmico por 28 dias a 60 ° e 360 dias a 40 °C com e sem laminação com PET para a formulação ERU 2500.....	67
<b>Figura 48</b> - COF estático por 360 dias a 23 °C, com e sem laminação com PET para a formulação ERU 1000+AE.....	68
<b>Figura 49</b> – COF estático ao longo de 28 dias a 60 °C e 360 dias a 40 °C com e sem laminação com PET para a formulação ERU 1000+AE.....	68
<b>Figura 50</b> – COF dinâmico ao longo de 360 dias a 23 °C, com e sem laminação com PET para a formulação ERU 1000+AE.....	69
<b>Figura 51</b> – COF dinâmico ao longo de 28 dias a 60 °C e 360 dias a 40 °C para a formulação ERU 1000+AE sem e com laminação com PET.....	69
<b>Figura 52</b> - COF estático por 360 dias a 23 °C, com e sem laminação com PET para a formulação ERU 2500+AE.....	70
<b>Figura 53</b> - COF estático ao longo de 28 dias a 60 °C e 360 dias a 40 °C para a formulação ERU 2500+AE sem e com laminação com PET.....	71
<b>Figura 54</b> - COF dinâmico ao longo de 360 dias a 23 °C, com e sem laminação com PET para a formulação ERU 2500+AE.....	71
<b>Figura 55</b> - COF dinâmico ao longo de 28 dias a 60 °C e 360 dias a 40 °C para a formulação ERU 2500+AE sem e com laminação com PET.....	72
<b>Figura 56</b> - COF estático por 360 dias a 23 °C, com e sem laminação com PET para a formulação PE NÃO MIGRAT.....	73
<b>Figura 57</b> - COF estático ao longo de 28 dias a 60 °C e 360 dias a 40 °C para a formulação PE NÃO MIGRAT sem e com laminação com PET.....	73
<b>Figura 58</b> - COF dinâmico ao longo de 360 dias a 23 °C, com e sem laminação com PET para a formulação PE NÃO MIGRAT.....	74
<b>Figura 59</b> - COF dinâmico ao longo de 28 dias a 60 °C e 360 dias a 40 °C para a formulação PE NÃO MIGRAT sem e com laminação com PET.....	74
<b>Figura 60</b> – PAR de filmes ERU 1000, ERU 2500 e PE NÃO MIGRAT em colunas e COF estático, ao longo de 360 dias a 23 °C.....	76
<b>Figura 61</b> - PAR de filmes ERU 1000, ERU 2500 e PE NÃO MIGRAT em colunas e COF dinâmico, ao longo de 360 dias a 23 °C.....	76
<b>Figura 62</b> - PAR para as formulações ERU 1000+AE, ERU 2500+AE e PE AE em colunas e COF estático, por 360 dias a 23 °C.....	78

<b>Figura 63</b> - PAR para as formulações ERU 1000+AE, ERU 2500+AE e PE AE em colunas e COF dinâmico, por 360 dias a 23 °C.....	78
<b>Figura 64</b> – PAR de 360 dias para as formulações ERU 1000 e ERU 2500 a 23 °C, 40 °C e 60 °C. ....	79
<b>Figura 65</b> - Microscopia de Força Atômica dos filmes estudados após 360 dias a 23 °C.....	82

## 1. INTRODUÇÃO

Filmes plásticos são muito utilizados como embalagens nas indústrias de bens de consumo, sejam monocamada ou multicamadas e, como todo insumo, é necessário que seu fabricante defina sua data de validade, informação essa que tem sido cada vez mais solicitada pela indústria usuária de embalagem. Inclusive, em grande parte das indústrias, o controle do estoque é feito com base nessa informação. Os fabricantes de embalagens, por sua vez, não têm uma metodologia para determinar essa vida útil. Assim, por conhecimento prático, a maioria das indústrias define o prazo de validade em seis meses após a fabricação e, algumas, em 12 meses, independentemente da formulação ou da estrutura do material.

Um requisito importante de um filme para embalagens em linhas de alta velocidade é sua maquinabilidade. Particularmente, o nível de atrito entre o filme plástico e as áreas metálicas dos equipamentos de embalagem é um fator chave do desempenho em máquina. Altos níveis de atrito causam travamento na embaladora, prejudicando a qualidade da embalagem. Esta propriedade é expressa pelo coeficiente de atrito (COF) que o filme plástico ou embalagem apresenta.

Para que os filmes plásticos tenham baixo COF - na faixa de 0,15 a 0,20 - que permitam um fácil escoamento nas máquinas embaladoras, os convertedores de embalagens usam principalmente aditivos deslizantes, que reduzem o atrito entre a superfície do filme e da máquina. Dentre os deslizantes disponíveis no mercado, o mais utilizado é a erucamida. Por observação, nota-se que, no decorrer da vida útil dos filmes, o COF tende a subir, sendo o fator limitante do uso de filmes técnicos no longo prazo.

Entre os anos de 1998 e 2005 vários pesquisadores estudaram o comportamento migratório da erucamida, porém o foco sempre foi o comportamento inicial, principalmente nas primeiras 24 horas até sete dias após fabricação do filme, tempo no qual ocorre a migração da erucamida para a superfície do filme, mais intensa nas primeiras 24 horas, sendo menores as alterações com o passar dos dias. (MALTBY, 1998; RAMIREZ, 2005). A partir

de 2011, uma nova linha de pesquisas focou em estudos para controlar a velocidade da migração, usando tratamentos superficiais como plasma e corona (LLOP, 2011) e incluindo novos aditivos (PIVA, 2014; SILVANO, 2018). No entanto, não foram encontrados estudos que avaliaram o COF no longo prazo, por períodos de seis ou 12 meses, prazos esses de garantia praticados pelos fabricantes de filmes plásticos.

Knack (2016), em sua dissertação, estudou a interação do agente deslizante com diferentes aditivos da formulação: antioxidante, antibloqueio, auxiliar de fluxo e branqueador óptico por 90 dias em filmes de polietileno linear de baixa densidade (PELBD). Porém, não foram encontrados na literatura estudos de interação entre aditivos deslizantes e aditivos antiestáticos migratórios, sabendo-se que ambos competem pela superfície do filme, e as consequências que essa interação venha a ter no COF.

Em vista dos poucos resultados publicados que possam auxiliar o estabelecimento da vida útil de filmes plásticos, essa pesquisa avaliou o COF de filmes de PELBD com diversas formulações e concentrações de aditivos deslizantes e a interação do aditivo antiestático no desempenho do filme durante estocagem de até 360 dias e suas alterações com o aumento de temperatura.

## 2. OBJETIVOS

Essa pesquisa teve como objetivo avaliar as interações entre diferentes aditivos deslizantes, um deles em duas concentrações distintas e a influência de aditivo antiestático, por período de até 360 dias a temperatura ambiente e o comportamento durante a estocagem acelerada a temperaturas maiores.

Para isso os objetivos específicos foram:

- Avaliar a estabilidade do COF ao longo do tempo para as diferentes formulações.
- Comparar se as condições aceleradas representam as mudanças de COF que ocorrem com o material durante a estocagem por 360 dias a 23 °C para as formulações utilizadas.
- Avaliar o comportamento do COF em função do aditivo deslizante utilizado: erucamida em duas concentrações e aditivo chamado de não migratório em amostras estocadas em diferentes temperaturas.
- Avaliar a influência do aditivo antiestático (AE) gliceril monoestearato (GMS), que tem comportamento migratório, na migração da erucamida.
- Avaliar a influência do processo de laminação com filme PET no comportamento do COF.
- Avaliar se há uma correlação entre a determinação de COF utilizando máquina universal de ensaios e a quantificação relativa de erucamida por espectroscopia no infravermelho.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 Embalagens plásticas – Usos de filmes de PE e de PET/PE**

A indústria de polímeros sintéticos trouxe grandes benefícios para a sociedade moderna. Por apresentarem propriedades diversas, os polímeros termoplásticos sintéticos são largamente empregados na fabricação de embalagens, peças, em estruturas e até mesmo na medicina na confecção de materiais cirúrgicos e próteses. Uma das maiores contribuições do plástico para o mundo moderno foi na distribuição e conservação de alimentos uma vez que as embalagens rígidas ou flexíveis contribuem para redução de perdas e aumento da vida de prateleira (PIVA, 2014).

Embalagens plásticas flexíveis são aquelas cujo formato depende da forma física do produto acondicionado e cuja espessura é inferior a 250 µm. Os materiais flexíveis destacam-se pela relação otimizada entre a massa de embalagem e a quantidade de produto acondicionado e pela flexibilidade que oferecem ao dimensionamento de suas propriedades, as quais podem variar devido a inúmeros fatores (GARCIA; SARANTOPOULOS; COLTRO, 2017).

Em 2018, o desempenho dos principais mercados que utilizam embalagens plásticas flexíveis foi positivo. Embalagens flexíveis registraram aumento de consumo da ordem de 1,0% em relação a 2014 (ABRE, 2019). De todas as embalagens produzidas em 2017, 49% delas utilizaram o PELBD (polietileno linear de baixa densidade) como matéria-prima. A segunda resina mais consumida no ano pelo setor foi o PEBD (polietileno de baixa densidade) (ABRE, 2018).

Plásticos são polímeros orgânicos de alta massa molecular, podendo ser sintetizados a partir do petróleo ou do gás natural, ou mesmo derivados de compostos naturais obtidos de fonte renováveis, assim chamados de biopolímeros. São macromoléculas com estrutura formada pela repetição de unidades básicas ligadas umas às outras, essas unidades denominadas monômeros.

Filmes monocamadas são aqueles fabricados pela extrusão de apenas um material plástico ou de uma mistura mecânica de dois materiais diferentes,

mas compatíveis, denominada blenda termoplástica. Já filmes flexíveis multicamadas apresentam estrutura composta pela combinação de diferentes materiais (chamados substratos), sendo tal estrutura obtida por meio de processos básicos, como revestimento, laminação ou coextrusão (GARCIA; SARANTOPOULOS; COLTRO, 2017).

Na produção de embalagens flexíveis é muito comum a solicitação de atendimento a propriedades específicas que podem não ser alcançadas com um único tipo de material. Sendo assim, diferentes materiais podem ser combinados, normalmente por laminação ou coextrusão, para que as propriedades finais da estrutura atendam às exigências do produto/mercado.

Existem vários setores de alimentos que utilizam laminados para o acondicionamento direto de produtos. Citando alguns, temos as embalagens de cereais como arroz, feijão, fubá, que usam laminados de PE/PE, também de café torrado e moído que utilizam PET/PE metalizado ou laminado com folha de alumínio, biscoitos que usam BOPP/PE e vegetais minimamente processados que usam PET/PE microperfurado.

O filme laminado PET/PELBD alia as propriedades de barreira a gases do PET à boa selagem do PELBD, tornando-o um filme com várias aplicações, desde alimentos como pós para sobremesas e massas secas, a itens de higiene (lenços umedecidos) e de limpeza doméstica (sabão em pó e em barra) (GARCIA; SARANTOPOULOS; COLTRO, 2017).

### **3.2 Polímeros**

A palavra polímero origina-se do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição). Assim, um polímero é uma macromolécula composta por dezenas de milhares de unidades de repetição denominadas meros, unidos por ligação covalente.

O polímero é formado pela união de monômeros, isto é, uma molécula com uma unidade de repetição. As propriedades e, conseqüentemente, as aplicações de um polímero dependem da sua natureza química e física, a qual é determinada pela estrutura química dos monômeros, pelo arranjo e massa molecular das cadeias poliméricas e pela forma de interação entre as macromoléculas. Dessa forma, podemos dividir os polímeros em três grandes

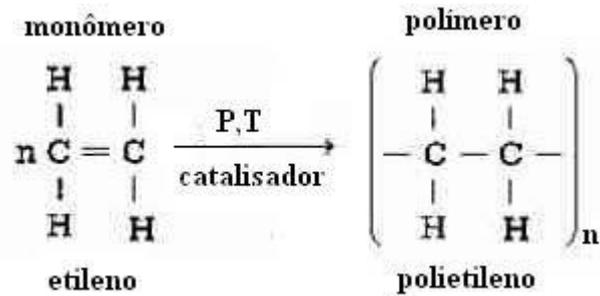
classes: Plásticos, Borrachas e Fibras (CANEVAROLO, 2002; GARCIA; SARANTOPOULOS; COLTRO, 2017).

Entre os plásticos mais utilizados estão as poliolefinas, que agrupam os polietilenos (PE) e os polipropilenos (PP), devido sua grande variedade de propriedades. Isso posto, produz-se comercialmente vários tipos (grades) de polímeros para atender às necessidades particulares de uma aplicação ou processamento. Esses são dois dos plásticos de menor custo. Ambos possuem boas características de resistência e têm uma boa barreira ao vapor de água. Como as propriedades das poliolefinas estão sendo melhoradas continuamente, seu valor na aplicação de embalagens continua a crescer (KNACK, 2016).

### **3.3 Poliolefinas - PELBD**

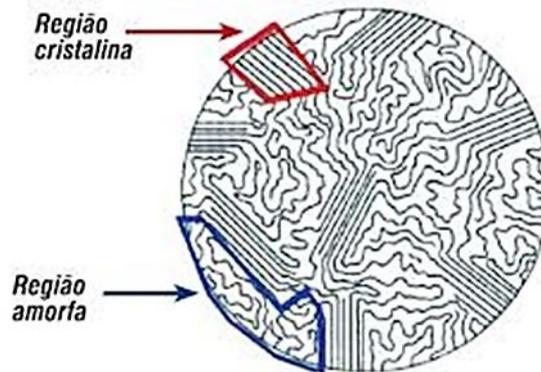
Poliolefinas é o termo tradicionalmente usado na indústria plástica para nomear a família de plásticos baseados na polimerização dos gases etileno e propileno (ROBERTSON, 2013). Esses gases são obtidos do petróleo pela destilação fracionada, que separa a nafta de outras frações, seguida de craqueamento térmico apropriado (pirólise a altas temperaturas e catálise), que gera várias frações gasosas das quais são separadas as moléculas insaturadas (etileno, propileno, butadieno, buteno, etc.) destinadas à síntese de polímeros (CANEVAROLO, 2002).

Os polietilenos, polímeros do etileno, cujo monômero e parte do polímero estão representados na Figura 1, podem ser lineares ou ramificados. São comumente divididos em categorias baseado em sua densidade: PE de alta densidade (PEAD) 940-975 kg m<sup>-3</sup>, PE de baixa densidade (PEBD) 915-940 kg m<sup>-3</sup>, PE linear de baixa densidade (PELBD) 915-925 kg m<sup>-3</sup> e PE de muito baixa densidade (PEMBD) 880-915 kg m<sup>-3</sup> (ROBERTSON, 2013).



**Figura 1** – Formação do polietileno (CANEVAROLO, 2002).

São polímeros semi-cristalinos, flexíveis, cujas propriedades são influenciadas pela quantidade relativa das regiões amorfa e cristalina (SILVANO, 2018) que podem ser vistas na representação da Figura 2.



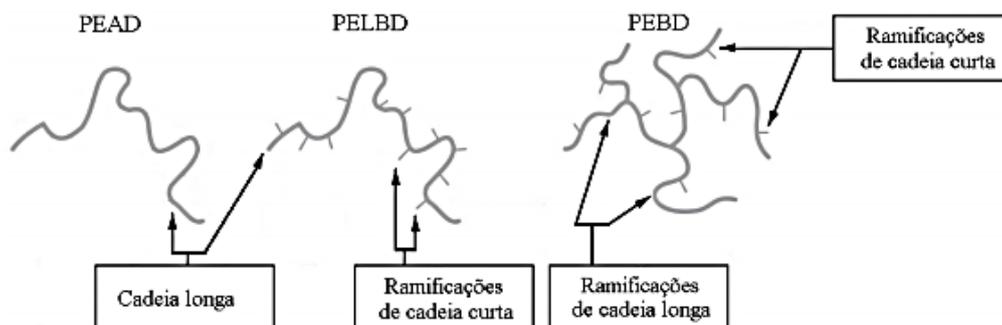
**Figura 2** - Estrutura microscópica da resina de polietileno (TEIXEIRA, 2013).

Como descreve Canevarolo (2002), o polietileno de baixa densidade (PEBD) foi o precursor da família das poliolefinas, tendo sido obtido acidentalmente durante uma experiência do Dr. A. Michels, da ICI (Imperial Chemical Industrial Ltda.), em 1933, quando pressurizava uma bomba de 3.000 atm e ocorreu um vazamento. Tentando retornar à pressão original, ele adicionou mais etileno ao sistema e notou a presença de um pó (polietileno). Foi constatado posteriormente que o oxigênio havia catalisado a reação. A ICI foi a pioneira na produção comercial de PEBD, em 1939, empregando o processo de polimerização na fase gasosa, a altas temperaturas (cerca de 300 °C) e pressões muito elevadas.

O PEBD é obtido em condições de alta pressão e alta temperatura por um processo de polimerização por radicais livres. A polimerização aleatória do etileno nessas condições produz um polímero ramificado que, na realidade, é uma mistura de longas moléculas com cadeia principal de diferentes tamanhos e ramificações primárias e secundárias de comprimentos variados. Assim, esses polietilenos têm menor cristalinidade (entre 40% e 60%) quando comparados aos polietilenos de alta densidade (70% a 90%) e densidade variando de 0,910 a 0,940 g/cm<sup>3</sup> (GARCIA; SARANTOPOULOS; COLTRO, 2017).

Já o PELBD é um polímero linear com teores variados de ramificações de comprimento constante. Ambos, PELBD e o PEBD possuem ramificações, sendo a origem destas totalmente diferentes. Os PELBD são o resultado da copolimerização do etileno com uma quantidade menor de um alceno ( $\alpha$ -olefina), como 1-buteno (C4), 1-hexeno (C6) ou 1-octeno (C8) (ROBERTSON, 2013). Normalmente, a quantidade de comonômero varia de 1% a 10% na massa molar (GARCIA; SARANTOPOULOS; COLTRO, 2017). São copolímeros aleatórios, com a estrutura da cadeia polimérica linear, com ramificações curtas que dependem do comonômero utilizado, distribuídas uniformemente por todo o comprimento da cadeia (CANEVAROLO, 2002).

Como descreve Quental (2005), no PEBD, as ramificações resultam do processo de polimerização via radicais livres, através de reações de transferência de hidrogênio. No PELBD as ramificações são introduzidas nas cadeias por meio da copolimerização de eteno com uma  $\alpha$ -olefina, utilizando-se catalisadores de metais de transição, o que forma ramificações curtas e constantes, ao contrário das ramificações nos PEBD, que podem ter diversos comprimentos, sendo algumas relativamente longas (QUENTAL, 2005), como está representado na Figura 3. Dessa forma, apresenta uma distribuição de massa molar mais estreita quando comparado ao PEBD (COUTINHO, 2003).



**Figura 3** - Estruturas da cadeia polimérica do PEAD, PELBD e PEBD (adaptado de Coutinho, 2003).

Os PELBD podem ser produzidos utilizando-se catalisadores metalocênicos ou utilizando catalisador estereoespecífico organometálico (do tipo Ziegler-Natta) (BRISTON, 1983; ROBERTSON, 2013). Eles são produzidos em um processo de fase gasosa ou em suspensão. Uma vez que a temperatura de ebulição do 1-octeno é elevada para o processo de fase gasosa, o processo em suspensão é preferido (KNACK, 2016). Essa polimerização ocorre à temperatura e à pressão relativamente baixas, o que permite maior controle da massa molecular média e da distribuição de massa molecular do polímero. (GARCIA; SARANTOPOULOS; COLTRO, 2017).

Dependendo do catalisador utilizado, o PELBD pode apresentar diferentes microestruturas, em relação à massa molar e à sua distribuição, bem como ao teor e à distribuição dos comonômeros ao longo da cadeia polimérica (QUENTAL et al., 2005).

A microestrutura da cadeia dos copolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefinas depende do tipo e da distribuição do comonômero usado, do teor de ramificações e do peso molecular dos polímeros. Esses parâmetros influenciam as propriedades físicas do produto final, pois atuam diretamente na cristalinidade e na morfologia semicristalina (KNACK, 2016). Isto leva os PELBD a apresentarem diferentes características físicas e mecânicas entre si (QUENTAL et al., 2005). Os PELBD de octeno e de hexeno superam o copolímero de buteno em resistência ao rasgo e à perfuração, pois apresentam ramificações laterais mais longas que permitem um maior entrelaçamento entre as cadeias.

(GARCIA; SARANTOPOULOS; COLTRO, 2017), porém tem custo mais elevado (ROBERTSON, 2013).

Devido a linearidade de suas moléculas, o PELBD é mais cristalino e, portanto, mais rígido e menos transparente que o PEBD (ROBERTSON, 2013). O PELBD tem elevada capacidade de selagem à quente substituindo o PEBD em várias aplicações, sendo muito utilizado em embalagens de gêneros de primeira necessidade, como filmes para uso industrial. Robertson (2013) cita que as principais vantagens do PELBD sobre o PEBD são a melhor resistência química, melhor performance em baixas temperaturas, melhor resistência de termosselagem e maior resistência ao stress cracking. Em contrapartida, devido a distribuição de massa molecular mais estreita, o uso de PELBD leva a maior dificuldade na extrusão dos filmes (GARCIA; SARANTOPOULOS; COLTRO, 2017).

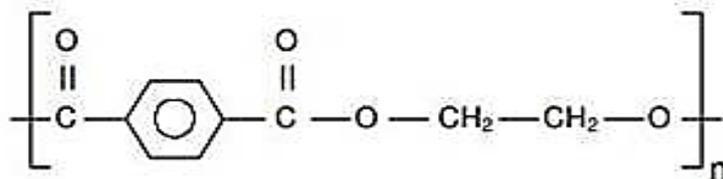
Filmes de poliolefinas têm altos coeficientes de atrito (COF). Quando extrusados sem aditivos deslizantes podem aderir e esticar no contato com os rolos e colarinho da máquina, resultando um produto com rugas e falhas. A incorporação de aditivos deslizantes previne esses problemas e traz melhoria no uso do filme de embalagem (ZWEIFEL, 2009). Como observado no artigo de Maltby e Marquis (1998), a adição de 500 ppm em filme de 35 µm de PEBD é capaz de baixar o COF de faixa de 0,80 de um filme sem aditivação para faixa de 0,10.

### **3.4 Poli(tereftalato de etileno) – PET**

O PET é o polímero formado pela reação do ácido tereftálico e o etilenoglicol. (GARCIA; SARANTOPOULOS; COLTRO, 2017). É um polímero termoplástico linear e transparente, com temperatura de fusão da ordem de 267 °C (ROBERTSON, 2013). É um poliéster saturado aromático que apresenta o grupamento para-fenileno na cadeia principal dando rigidez e gerando um polímero semicristalino (CANEVAROLO, 2002).

O PET representado estruturalmente na Figura 4 foi desenvolvido na década de 40, pelos químicos ingleses John Rex Winfield e James Tennant Dickson, durante a Segunda Guerra Mundial para produção de fibras têxteis.

Somente na década de 60, com o filme de PET biorientado, passou a ter grande aceitação para acondicionamento de alimentos. Em 1973, o processo de injeção e sopro com biorientação, desenvolvido pela DuPont, introduziu o PET na aplicação como garrafa, o que revolucionou o mercado de embalagens, principalmente o de bebidas carbonatadas (TEIXEIRA, 2013).



**Figura 4** - Estrutura química do monômero do PET (MANO; MENDES, 1999).

Pela existência do grupo polar carbonila na macromolécula polimérica, que tende a aproximar mais fortemente as cadeias em si, há o aumento das forças secundárias. Assim, a presença de polaridade aumenta a temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão do PET (CANEVAROLO, 2002).

O filme de PET usado na indústria é biaxialmente orientado (em um processo similar ao BOPP - polipropileno biorientado), dessa forma obtém propriedades como excelente barreira a aromas e a gases, boa resistência química e a óleos e gorduras, boa resistência à tração, boa rigidez e alta estabilidade térmica, no entanto, sua barreira ao vapor d'água é média. (BRISTON, 1983; GARCIA; SARANTOPOULOS; COLTRO, 2017).

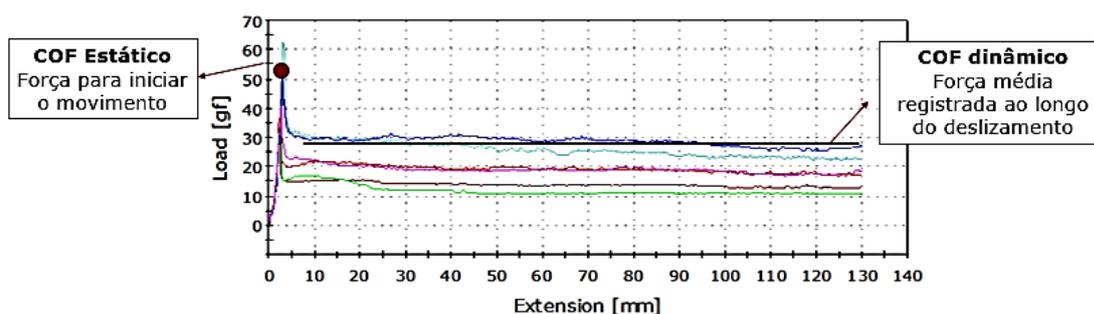
Embora a estrutura molecular do PET favoreça a sua forma cristalina a partir do estado fundido, por ter uma distribuição regular e ter polaridade média, os grupos aromáticos na cadeia principal conferem ao polímero baixa mobilidade tornando lento o processo de cristalização. Conseqüentemente, quando o material é resfriado rapidamente são obtidos produtos amorfos. Isso ocorre na fabricação de pré-formas injetadas utilizadas na confecção de produtos soprados e em chapas e filmes extrudados (BRITO, 2010).

Devido a sua natureza semicristalina, as propriedades da resina são dependentes de fatores estruturais, tais como: o rearranjo das macromoléculas, o tamanho e a perfeição dos cristais, o tamanho e a distribuição das regiões amorfas e cristalinas.

Devido à alta temperatura de fusão, para que seja possível a selagem por calor o PET deve receber uma cobertura (coating) ou ser laminado, por exemplo, com PEBD ou PELBD.

### 3.5 Coeficiente de atrito – COF

O Coeficiente de atrito (COF) é um número adimensional, dado pela razão entre a força de atrito e a força perpendicular normal entre duas superfícies em contato. Essa propriedade do material expressa a resistência relativa ao deslizamento entre duas superfícies do mesmo material ou não. Quanto maior essa resistência, maior é o COF (ZAHEDI, 2006). Em outras palavras, o COF indica o grau de facilidade com que um filme desliza sobre uma superfície. A medida da força resistiva entre dois filmes para o início do movimento é denominada de COF estático; já a força para a continuidade do movimento, denomina-se COF dinâmico, como representado na Figura 5. (TEIXEIRA; COLTRO; BORGES et al., 2017).



**Figura 5** - Gráfico de medição de COF estático e dinâmico (Autora).

Os filmes de poliolefinas sem a devida aditivação têm valores de COF acima de 0,6, o que causa uma tendência de aderência com o próprio filme, e entre filme e superfícies de metal e impede seu uso em máquinas automáticas. A obtenção e manutenção de filmes com valores adequados de COF é importante para linhas de envase, principalmente aquelas de alta velocidade, onde o desempenho do filme, em grande parte, está relacionado às

características de tração entre o filme e os cilindros transportadores, o colarinho e as correias tracionadoras (JANORKAR, HIRT, 2004).

Para aplicações como embalagens flexíveis em equipamentos de embalagem (form/fill/seal), são exigidos níveis de COF da face interna do filme (que tem contato com as partes da metálicas da máquina de envase) geralmente entre 0,10 e 0,30 (PIVA, 2014; ZWEIFEL, 2009). Entretanto, tais valores não são recomendados para a face externa de embalagens que necessitam ser empilhados durante o seu armazenamento (SILVANO, 2018). A face externa requer COF mais elevado, entre 0,30 e 0,50. Esses valores são necessários para evitar escorregamento das pilhas durante seu armazenamento e transporte (PIVA, 2014).

A fabricação de uma embalagem demanda diversas etapas de manufatura e com elevada velocidade de produção. A fabricação inicia-se pela etapa de extrusão dos filmes poliméricos na forma de bobinas, passa pela impressão da arte, laminação com outro material (opcional), corte e soldagem das embalagens (caso a embalagem seja pré-formada) ou refilamento final para filmes enviados em bobinas, para embaladoras automáticas.

O coeficiente de atrito é um fator que influencia as tensões de estiramento durante estes processos (SILVANO, 2018). Quando alto, ou seja, acima de 0,50, pode ocasionar falhas, rugas ou até rompimento do filme durante o processo. Com valores excessivamente baixos, abaixo de 0,10, segundo PIVA (2014), não há a tensão adequada do filme e as bobinas são produzidas com irregularidades e com falhas na operação de corte, solda e de impressão da arte.

A instabilidade e alterações do COF são problemas comumente encontrados nas indústrias de produção de embalagens plásticas flexíveis, respondendo por volumes significativos de rejeições durante o processo de conversão, e até mesmo devoluções de indústria usuárias por dificuldade de utilização (PIVA, 2014).

Assim, o coeficiente de atrito de superfícies poliméricas é um fator determinante para a seleção dos materiais, para a concepção e projeto dos produtos e para a definição da sua aplicação. De modo que o COF é um parâmetro que deve ser monitorado constantemente para garantir os valores

dentro do estipulado a que o filme se destina, evitando esses problemas (SHULER et al., 2004; HAR-EVEN et al., 2015).

O COF exigido dos filmes é comumente alcançado com o uso dos aditivos deslizantes. Esses aditivos são adicionados à matriz polimérica no estágio fundido e migram para a superfície do filme, quando este se solidifica. A falta de compatibilidade entre o deslizante e a matriz polimérica é a razão da sua migração para a superfície (LLOP, 2011).

O valor do COF depende de diversos fatores, principalmente em filmes laminados com adesivos, em função da interação dos aditivos deslizantes com o adesivo de laminação. Além disso, esses aditivos podem interagir com outros aditivos presentes no polímero, como antiestáticos, e com as tintas de impressão (KNACK, 2016).

### **3.6 Aditivos de filmes plásticos**

Normalmente, as formulações dos filmes plásticos são compostas de polímeros, aditivos, pigmentos e cargas. Os aditivos são ingredientes auxiliares que melhoram as propriedades do polímero, sem alterar apreciavelmente sua estrutura química. Podem ser divididos em duas grandes classes, dependendo de sua função específica: aditivos de processamento e aditivos de desempenho. Os aditivos de processamento são empregados com a finalidade de melhorar as condições de extrusão dos polímeros. Já os aditivos de desempenho são usados para melhorar as propriedades dos polímeros durante a fase de uso do material plástico (COLTRO, 2017). Nessa categoria estão os deslizantes e os aditivos antiestáticos.

Segundo Rabelo (2011 apud SILVANO, 2018), todas as resinas plásticas comerciais recebem aditivos, seja na sua síntese, durante o seu processamento ou em etapa de mistura. No mesmo trabalho, afirma que os agentes deslizantes são aditivos muito empregados nos materiais poliméricos e, em conjunto com os plastificantes, estabilizantes e pigmentos, são praticamente indispensáveis para auxiliar o processamento e a utilização dos filmes.

Os aditivos podem ser adicionados diretamente na resina, mas são normalmente adicionados na indústria transformadora via *masterbatches* no

intuito de customizar os níveis de aditivos para produtos específicos (SILVANO, 2018).

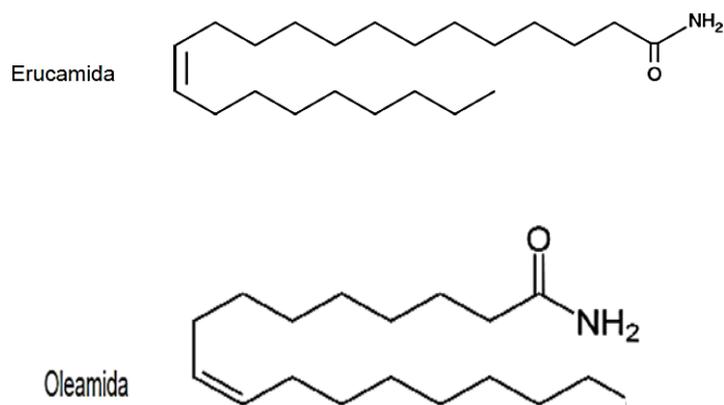
### 3.7 Aditivos deslizantes

Os aditivos deslizantes atuam como modificadores das propriedades superficiais do filme plástico, agindo em dois efeitos: no fenômeno do atrito e no bloqueio devido à adesão desses materiais a eles mesmos ou partes das máquinas (RABELO, 2011 apud SILVANO, 2018). A redução do atrito e da adesão ocorre através da introdução de um revestimento fino e de baixa fricção entre os materiais em contato (KNACK, 2016), que são as camadas do aditivo deslizante que se formam com sua migração para a superfície do filme.

Atualmente, há uma grande variedade de aditivos deslizantes que apresentam diferentes resultados após sua aplicação para o ajuste dos valores de COF de filmes plásticos. As amidas, silicones e cera de polietileno são os compostos mais utilizados para esta finalidade (SILVANO, 2018). Os aditivos de deslizamento tradicionais são baseados em amidas de ácidos graxos, incluindo amidas primárias (como erucamida e oleamida) e amidas secundárias (bisamidas).

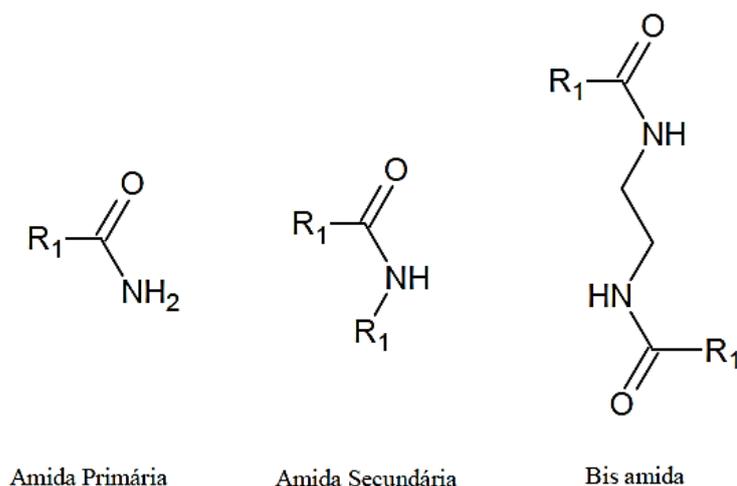
Os deslizantes podem ser classificados como:

- **Deslizantes Primários:** Os deslizantes mais usados são oleamidas e erucamidas, amidas primárias insaturadas com moléculas relativamente pequenas que migram rapidamente através do filme plástico, e são relativamente baratas. Estruturas com cadeias menores, como as oleamidas (com 18 carbonos em sua cadeia), tem a migração para a superfície de forma mais rápida do que as erucamidas (com 22 carbonos em sua cadeia), como mostra a Figura 6. Entretanto, a erucamida apresenta maior estabilidade ao calor, menor volatilidade e resulta em COF final mais baixo (MALTBY; MARQUIS, 1998). Por essas vantagens, a erucamida substituiu o uso de oleamida (ROSATO, 2008).



**Figura 6** - Estrutura molecular da Erucamida e da Oleamida (KNACK, 2016).

- **Deslizantes Secundários:** Amidas de moléculas maiores que os deslizantes primários, têm taxas de migração mais lentas que as amidas primárias, facilitando o controle do COF e podem ser usadas em filmes multicamadas. As bisamidas são também menos voláteis e termicamente mais estáveis que as amidas primárias, tornando-as úteis na produção de plásticos de engenharia. Também interferem menos em operações secundárias, como impressão e selagem (ROSATO, 2008). A Figura 7 traz o esquema da fórmula estrutural da amida primária e da secundária, além da bisamida.

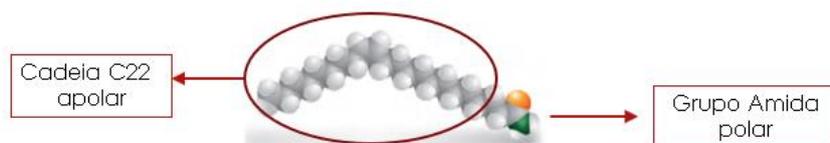


**Figura 7** - Estrutura das principais amidas utilizadas como aditivos deslizantes (COELHO, 2015).

### 3.8 Erucamida

A indústria da manufatura e o mercado de filmes plásticos são de grande escala de volume e consomem grandes quantidades de agentes deslizantes, da ordem de dezenas de milhares de toneladas anualmente. Neste cenário, as erucamidas se destacam nesta aplicação, mesmo com os problemas gerados por sua elevada mobilidade, pois, além de atribuírem largos espectros de valores de COF, podem ser utilizadas em praticamente todos os polímeros poliolefinicos (MORIOKA, TSUCHIYA e SHIOYA, 2015).

A molécula de erucamida, representada na Figura 8, consiste em um grupo amida (polar) em sua extremidade e uma cadeia carbônica (apolar).



**Figura 8** – Estrutura molecular da erucamida (Adaptado de MALTBY; MARQUIS, 1998).

Durante o processamento, as amidas de ácidos graxos são misturadas a massa fundida. Após a extrusão, as moléculas de erucamida ficam dispersas por toda a espessura do filme e, conforme o polímero resfria e começa a cristalizar, se difundem para a superfície do filme, devido ao grupo polar, incompatível com a matriz polimérica apolar. Quando atinge a superfície, a erucamida forma camadas ordenadas que reduzem o COF e efetivamente separam a camada de filme adjacente, esquema na Figura 9 (ZWEIFEL, 2009; MALTBY; MARQUIS, 1998). A formação de camadas ordenadas decorre da formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas. Na medida em que ocorre a deposição das primeiras moléculas de amidas na superfície do filme, as moléculas seguintes são coordenadas pelo grupo -NH que se situa na superfície, formando as pontes de hidrogênio (COELHO, 2015).

Em razão do comportamento migratório, o efeito dos deslizantes não é atingido de imediato. É necessária sua migração pela matriz polimérica.



**Figura 9** - Diagrama esquemático da migração da erucamida para a superfície do filme plástico (Adaptado de MALTBY; MARQUIS, 1998).

A erucamida tem grande mobilidade, se difundindo nas matrizes poliméricas, o que proporciona rapidez na definição do COF na superfície e permite que o equilíbrio seja atingido em tempos inferiores a 24 h (SILVANO, 2018). A velocidade de migração dos aditivos a base de amidas é, contudo, afetada por diversos fatores: temperatura durante o processamento, velocidade de processo, condição de resfriamento do filme, temperatura do ambiente de estocagem e tempo de armazenamento (COELHO, 2015).

Wakabayashi et al (2007), avaliaram um modelo de difusão de erucamida em filmes de polipropileno em pressão atmosférica com temperaturas entre 40 °C e 70 °C. No estudo verificaram-se dois modelos de transporte, um entre as regiões cristalinas e outro nas regiões amorfas do polipropileno. O estudo considerou que uma quantidade de aditivo em excesso fica restrita às regiões cristalinas e migra lentamente. O restante de aditivo em excesso, situado nas regiões amorfas, migra em velocidade superior. O grau de restrição dentro das regiões cristalinas aumenta de acordo com a concentração inicial de aditivo. Rawls et al. (2012) demonstraram que a erucamida não migra completamente para a superfície do filme, ficando uma quantidade dispersa no interior do filme, como um reservatório, em função da quantidade inicial adicionada.

Os deslizantes primários (erucamida e oleamida) são normalmente usados em concentrações que variam de 500 ppm a 1500 ppm (COLTRO, 2017). A concentração adequada depende de diversos fatores:

- Tipo de polímero: a velocidade de migração do deslizante é mais lenta em polímeros com maior cristalinidade, tais como o PP e o PEAD, comparativamente ao PEBD (MALTBY; MARQUIS, 1998).
- Espessura do filme: os deslizantes levam mais tempo para atingir o equilíbrio em filmes mais espessos, pois o caminho de migração é mais longo. Por outro lado, os filmes mais finos precisam de uma dosagem maior de deslizante, uma vez que a área superficial, para uma mesma quantidade de massa (kg), é maior para os filmes mais finos (COLTRO, 2017).
- Outros aditivos: a presença de aditivos inorgânicos antibloqueio, antiestático, etc. interferem na migração dos deslizantes (COLTRO, 2017). Maltby e Marquis (1998) publicaram um estudo que evidenciou que aditivos antibloqueio podem ter efeitos sinérgicos (no uso de talco) ou antagônicos (no uso da sílica).
- Tensão de embobinamento: Os deslizantes migram mais lentamente em filmes com maior tensão de embobinamento do que em rolos com menor tensão (ROSATO, 2008).
- Processos posteriores: processos de conversão do filme, como, por exemplo, tratamento corona da superfície (COLTRO, 2017).

Além dos fatores descritos acima, o desempenho do aditivo deslizante adicionado também é afetada pela concentração desse na matriz (COLTRO, 2017).

Ramirez (2005) estudou dois filmes de PELBD DOWLEX® 2045 com espessura de 50  $\mu\text{m}$ : 1) sem deslizante e 2) 5000 ppm de erucamida, e os submeteu a diferentes tempos de envelhecimento a 25 °C por até 7 dias e também a banhos com solvente (éter etílico), obtendo assim, concentrações superficiais variando de 0  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  a 2,23  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  e concluiu que, independente da técnica utilizada para variar a concentração superficial, existe uma concentração crítica de erucamida de aproximadamente 0,5  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ , acima da qual um aumento tem efeito desprezível no COF, porém abaixo desse valor, um pequeno decréscimo causa aumento no COF. Essa concentração superficial foi atingida, no estudo citado, com a adição de 1010 ppm de erucamida em filme de 50  $\mu\text{m}$ , após 7 dias a temperatura ambiente.

### ***3.8.1 Estudo da cinética da migração da erucamida***

Há diversos estudos da cinética da difusão da erucamida que demonstram o decaimento do COF após a extrusão. Maltby e Marquis (1998) acompanharam filmes de PELBD com espessura de 35  $\mu\text{m}$  e 1000 ppm de erucamida e verificaram uma acentuada queda do COF nas primeiras horas após a extrusão (da ordem de 0,55 para 0,35 em 10 horas), seguido de queda suave do valor até 25 dias, chegando a faixa de 0,15.

Rawls et al. (2002), apontaram que a concentração superficial de erucamida atinge equilíbrio após 24 horas em filme de PELBD DOWLEX® 2045 com espessura 27  $\mu\text{m}$  e concentrações de erucamida variando de 600 ppm a 2500 ppm. Ramirez (2005) ao usar 1010 ppm de erucamida em um filme com 50  $\mu\text{m}$  descreve que a erucamida teria cessado seu movimento após 7 dias. Dessa forma, temos que a espessura influencia o tempo até o equilíbrio da concentração superficial de erucamida.

De acordo com Har-Even; Brown e Meletis (2015), a eficiência da erucamida depende da sua migração, e essa está condicionada a fatores como:

- os compostos polares na massa polimérica podem interagir com as amidas e reduzir a taxa de migração;
- outros compostos presentes na massa polimérica podem apresentar uma ação contrária, acelerando o processo de migração;
- alguns aditivos, cuja ação depende do mecanismo de difusão (caráter migratório), como antiestáticos, competem com as moléculas dos agentes deslizantes por uma região na superfície e pelos caminhos para chegar até a superfície.

Por causa do aumento da mobilidade molecular, o fator predominante na migração das amidas é a temperatura. Na prática, temperaturas acima de 30 °C proporcionam aumento significativo na velocidade de migração, gerando alta migração da erucamida que pode levar a problemas de qualidade como: baixa tensão superficial (que impede a ancoragem de tintas de impressão e adesivos de laminação), baixa resistência à selagem e algumas vezes até o coeficiente de atrito pode ser comprometido, ficando excessivamente baixo. (COELHO, 2015).

Na primeira década desse século, muito foi estudado sobre o comportamento migratório da erucamida. Rawls et al. (2002), em seu estudo tentou acelerar a migração da erucamida em filme de PELBD de 27 µm e medir essa migração removendo a erucamida da superfície com um banho superficial de solvente dietiléter, seguido de análise por cromatografia gasosa. Nesse estudo, também foi estudado a perda da erucamida, medida através de perda de peso, e foi apontada uma perda quando o filme foi exposto a 60 °C por 7 dias, enquanto a perda durante mesmo tempo a temperatura ambiente foi desprezível.

Maltby e Read (2002 apud Shuler et al., 2004) sugerem que a erucamida pode ser oxidada pelo oxigênio atmosférico (auto-oxidação), formando derivados de hidroperóxido, que podem se decompor subsequentemente em vários produtos. Essas reações podem ser aceleradas por calor, luz e catalisadores metálicos.

Janorkar e Hirt (2004) analisaram o COF e a topografia de filmes coextrusado em extrusora balão (blow) com três camadas: POP (plastômero de

poliolefina)/PELBD/PELBD, sendo o POP Affinity® DPF1162 e o PELBD DOWLEX® 2045A contendo 1250 ppm, 2500 ppm e 3750 ppm de erucamida e verificou que a erucamida pode se desprender do filme pelo contato com partes das máquinas. Como o contato entre o filme e os rolos dos equipamentos provoca desgaste, a erucamida pode ficar aderida nas superfícies dos rolos. Através de análises do COF e das imagens por microscopia de força atômica identificou que em todas as concentrações analisadas, a erucamida passa da superfície para a placa de metal.

Em 2004, o estudo conduzido por Shuler focou no que acontece com a erucamida quando o filme é exposto a altas temperaturas. Foram usados filmes coextrusados em extrusora balão (blow) com três camadas: POP/PELBD/PELBD, sendo o POP Affinity® DPF1162 e o PELBD DOWLEX® 2045A contendo 1250 ppm, 2500 ppm e 3750 ppm de erucamida e 5000 ppm de aditivo antibloqueio dióxido de silício. Nesse estudo foi verificada a diminuição da concentração superficial de erucamida após exposição do filme a 55 °C por 7 dias. Diferente do estudo de Rawls et al. (2002), a queda foi justificada, em maior parte, pela migração contrária da erucamida, de volta para o interior do filme, enquanto um pequeno decaimento deve-se a degradação da erucamida.

Segundo Shuler et al., (2004), dois mecanismos podem ser propostos para explicar a degradação de compostos de cadeia aberta insaturados, como a cadeia da erucamida, similares às oxidações de ácidos graxos:

- O mecanismo A envolve a oxidação de um dos átomos de carbono insaturados (carbono número 13) seguido da ruptura da ligação O-O do grupo amida, levando a formação de uma hidroxila (-OH).
- O mecanismo B também envolve a oxidação no C<sub>13</sub>, porém seguida pela separação do hidrogênio, levando à formação de um hidroperóxido secundário, o qual pode sofrer rearranjo e se degradar em dois compostos: nonanal (um aldeído com 9 carbonos) e uma amida com 13 carbonos.

Knack (2016) estudou filmes de PELBD com erucamida e variou combinações entre os aditivos: antioxidante, antibloqueio, auxiliar de fluxo e branqueador óptico. Observou, em todas as amostras avaliadas, após 90 dias a

temperatura ambiente, uma redução no teor de agente deslizante, que variou de 18 a 30%, medida por meio de extração com refluxo de isopropanol e quantificação por HPLC.

Uma outra linha de pesquisa, mais recente, tem focado em aspectos para controlar o comportamento migratório, buscando evitar mudanças bruscas no COF e reduzir as perdas acima citadas.

Llop et al. (2011) conseguiram uma interessante redução do comportamento migratório da erucamida em filme com 50  $\mu\text{m}$  de espessura coextrusado em extrusora balão (blow) com três camadas: POP/PELBD/PELBD, sendo o POP Affinity® PL 1880G e o PELBD DOWLEX® NG 5056 contendo 750 ppm de erucamida, ao incluir aditivos como co-oligômeros de polietileno e óxidos de polietileno, que funcionam alterando o equilíbrio hidrofílico-hidrofóbico do filme, reduzindo assim a velocidade de migração da erucamida.

Piva (2014) produziu e analisou filmes de PELBD obtidos por extrusora balão, aditivados com erucamida com e sem acréscimo de agente de reticulação, aditivo que promove ligações cruzadas no interior do filme, e dificulta a migração de aditivos migratórios. Concluiu que a utilização do agente reticulante permitiu controlar o COF pela restrição da mobilidade da erucamida, tendo como consequência maior controle do COF. Isso deve-se a formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas durante seu processamento, criando assim uma barreira física para retardar o afloramento do aditivo para a superfície.

### **3.9 Antiestáticos**

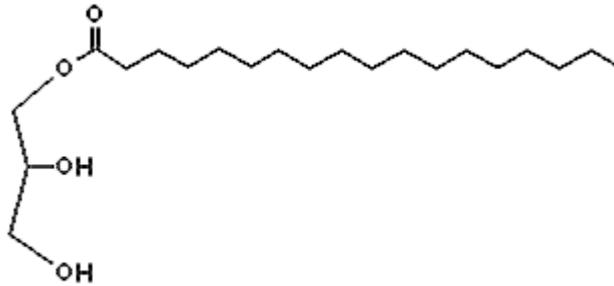
A maioria dos plásticos são isolantes elétricos, o que significa que eles são materiais cujas cargas elétricas internas não fluem livremente. Como resultado, os polímeros têm uma forte tendência para acumular cargas eletrostáticas de superfície. Essas cargas podem causar diversos problemas, tais como dificuldades no manuseio, contaminação por deposição de pó, riscos de choques elétricos nas máquinas e riscos de descarga elétrica, podendo gerar fogo ou explosão (ZWEIFEL, 2009).

Os aditivos antiestáticos são usados com o objetivo de evitar o acúmulo de cargas elétricas nos filmes plásticos. Esses aditivos migram para a superfície dos filmes e formam uma camada condutora, a qual permite a descarga dos elétrons, devido à absorção de umidade da atmosfera (ROBERTSON, 2013).

Os aditivos antiestáticos internos são incorporados na matriz polimérica e migram para a superfície do polímero, onde formam uma camada uniforme. A parte apolar do aditivo permanece ancorada no polímero, enquanto a parte polar é projetada para fora do polímero (COLTRO, 2017). Essa parte polar absorve a umidade e produz uma rota para conduzir o acúmulo eletrostático para o ambiente. Como os aditivos internos antiestáticos dependem da umidade para a funcionalidade, quanto maior a umidade na atmosfera, melhores serão as propriedades antiestáticas (ZWEIFEL, 2009).

Da mesma forma que se observa para as amidas utilizadas como aditivos deslizantes, a taxa de migração é principalmente determinada pela compatibilidade do antiestático com o polímero. Se o antiestático for muito compatível com o polímero, não ocorre migração e não é obtido o efeito desejado. Se o antiestático for extremamente incompatível com o polímero, há a excessiva migração, que resulta em uma superfície engordurada. A taxa de migração também é afetada pela cristalinidade do polímero. O aditivo antiestático migra com mais facilidade através da fase amorfa do polímero (ROBERTSON, 2013).

O gliceril monoestearato (GMS) é um éster de ácido graxo (Figura 10) frequentemente usado em poliolefinas como aditivo antiestático. Como não é compatível com as poliolefinas, ele migra para a superfície do polímero, de modo que o efeito antiestático é observado muito rapidamente. A concentração normalmente utilizada varia de 0,1% a 1% em PEBD ou PELBD (COLTRO, 2017).



**Figura 10** - Fórmula estrutural do GMS, agente antiestático.

### 3.10 Processos produtivos

#### 3.10.1 Extrusão balão (blow)

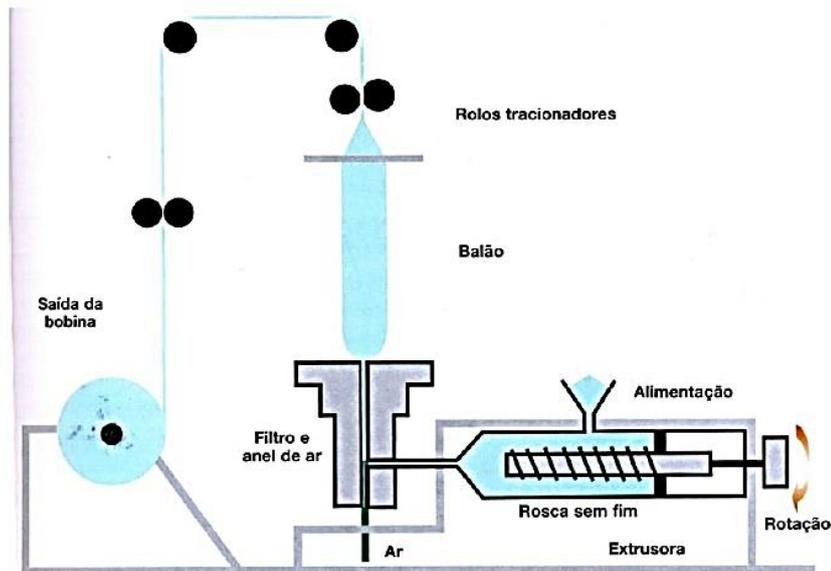
Um dos processos de conformação de filmes plásticos é extrusão balão.

“Uma extrusora balão é constituída basicamente de um eixo com um fuso helicoidal, também chamado de rosca de extrusão, responsável pelo transporte, mistura e plastificação do material polimérico, e um cilindro metálico aquecido por resistências elétricas. A rosca é movimentada por um conjunto mecânico e elétrico, constituído por um motor de alta potência e uma caixa de redução conectada a extremidade traseira do equipamento, e uma matriz conectada na parte dianteira do equipamento, o qual é responsável pela conformação do material”. (PIVA, 2014).

O material plástico é alimentado em uma das extremidades da extrusora que funde e transporta o material até a matriz para conformação. A massa fundida é forçada a passar por uma matriz de formato circular, onde ocorre a formação de um balão, pois o filme é pressurizado com ar injetado no seu interior, havendo estiramento do filme na direção axial à medida que o material emerge da matriz (CALLISTER JR., 2008). A Figura 11 mostra o balão e os rolos tracionadores que puxam o filme.

Quando é necessária a utilização de filmes com várias camadas, utiliza-se o processo de conformação conhecido como coextrusão. Esse processo

caracteriza-se pela utilização de mais de uma rosca no processo de extrusão convergindo para uma única matriz. Em cada rosca utiliza-se um material polimérico com uma característica específica ou uma mistura de materiais que formarão as camadas dos filmes (PIVA, 2014).



**Figura 11** - Esquema simplificado de uma extrusora balão (KNACK, 2016).

### **3.10.2 Tratamento corona**

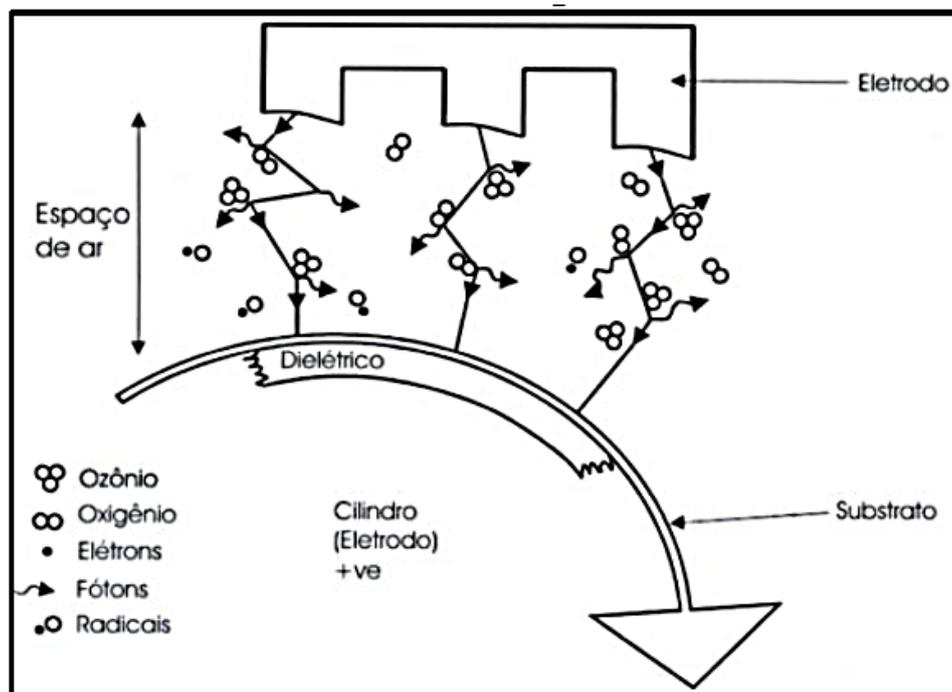
Para que um filme possa ser utilizado na confecção de embalagens flexíveis, ele deve ser capaz de ancorar a tinta no processo de impressão e o adesivo no processo de laminação. Devido à característica apolar, o PE apresenta dificuldade para ancoragem das tintas e adesivos (KNACK, 2016).

Essa propriedade é chamada de tensão superficial ou energia superficial ou ainda tensão de umectação. É possível alterar a tensão superficial do filme a fim de atingir a molhabilidade e a adesividade requeridos para conversão por meio de tratamentos superficiais (TEIXEIRA; COLTRO; BORGES et al., 2017). Várias tecnologias de tratamentos superficiais estão disponíveis, porém a mais utilizada em indústrias convertedoras é a descarga corona (MAZZOLA, 2012).

O tratamento corona ou descarga corona é uma descarga elétrica contínua que ocorre quando uma diferença de potencial suficientemente alta é aplicada entre dois eletrodos, um altamente pontiagudo e um constituído por uma superfície plana, como uma placa ou cilindro. Por causa do alto campo elétrico próximo ao eletrodo de emissão o ar é ionizado e os íons resultantes são levados ao eletrodo de menor potencial, no qual o filme a ser tratado está apoiado (SUN et al.,1999).

No tratamento, o filme passa por esse cilindro metálico aterrado e é submetido a uma descarga elétrica. O tratamento consiste em uma descarga de alta voltagem (10 kV a 40 kV) e baixa frequência (10 kHz a 20 kHz) na superfície do filme (KNACK, 2016). Tal descarga produz ozônio e radicais livres que são fortes oxidantes, de odor característico, que, ao entrar em contato com a superfície do filme a polariza, resultando em um aumento da tensão superficial (ROBERTSON, 2013).

A Figura 12 representa um substrato sendo submetido ao tratamento corona.



**Figura 12** - Funcionamento do tratamento corona (KNACK, 2016).

Vários estudos comprovaram que os aditivos antioxidantes não alteram a energia superficial, mas os aditivos deslizantes como a erucamida e a oleamida afetam o tratamento corona, diminuindo a molhabilidade do filme com o tempo (SUN et al. 1999; SELLIN, 2002). Estudos indicam que para uma mesma potência de tratamento, quanto maior a concentração de aditivo deslizante na composição do filme, maior a concentração de aditivo que migrará para a superfície e, portanto, menor será a tensão superficial (SELLIN, 2002).

Llop et al. (2011) em seu estudo interpretaram que, em um filme de PELBD com 750 ppm de erucamida, o tratamento corona causa uma redução na quantidade de erucamida na superfície (medido através de FTIR-ATR). Segundo os autores, essa redução é justificada pela geração de grupos polares na superfície devido ao tratamento corona, o que aumenta a polaridade dessa superfície, levando a uma diminuição da tendência do deslizante a migrar. Porém, o estudo não deixa claro quanto tempo após o tratamento corona essa medição foi realizada.

Já o estudo de Mazzola (2012) teve como resultado do aumento de polaridade superficial, após o tratamento corona, a migração dos aditivos polares presentes no filme em direção às superfícies, reduzindo assim a sua tensão superficial. Segundo o autor, isso se deve ao fato que quando aditivos polares, como a erucamida, estão presentes no filme, tendem a migrar para a superfície promovendo a diminuição da energia superficial. Através das análises por microscopia de força atômica, Knack (2016) também, verificou que existe diferença na quantidade de erucamida que migra com o tratamento corona. A autora justifica que o tratamento corona favorece a migração da erucamida, já que se formam regiões de maior polaridade que contribuem para a cinética de migração desta.

Essa aparente contradição é explicada por Manrich (2013 apud SILVANO, 2018) que observou essa variação na migração, e afirma: “O tratamento corona, que é uma modificação química e eletrônica superficial pode remover parte do aditivo da superfície, mas, após o tratamento, mais agente deslizante pode aflorar, e por isso, é importante conhecer o tempo de exsudação total desse aditivo”.

### **3.10.3 Laminação**

Laminados poliméricos são materiais constituídos por camadas de dois ou mais tipos de polímeros, unidas por um adesivo adicionado na etapa de laminação dos filmes, visando ganhos na capacidade de barreira, propriedades físicas e visuais do material final. O processo consiste na aplicação do adesivo em uma das lâminas e um sistema de calandra pressiona as duas lâminas de filme flexível uma contra a outra, e os filmes unidos são embobinados no final da linha de laminação (PIVA, 2014).

Um dos parâmetros de controle crítico para o sucesso de uma estrutura laminada no processo é a quantidade de adesivo aplicado, que é comandada por um equipamento denominado dosador. Além dos controles com o equipamento, a limpeza e avaliação das condições do bico misturador garantem melhor força de adesão no filme laminado. O controle da gramatura de adesivo é essencial para atingir os resultados esperados. Quando fora dos padrões recomendados, tanto no limite superior quanto no inferior, pode haver problemas no laminado. A gramatura do adesivo abaixo da recomendada pode resultar em perda de resistência à delaminação, química e térmica, assim como o espalhamento inadequado. Já aquela acima do limite superior, além de acarretar alto custo, impacta em maior tempo de cura, alterações no coeficiente de atrito, na rigidez da embalagem e em defeitos estéticos (SILVEIRA, 2015).

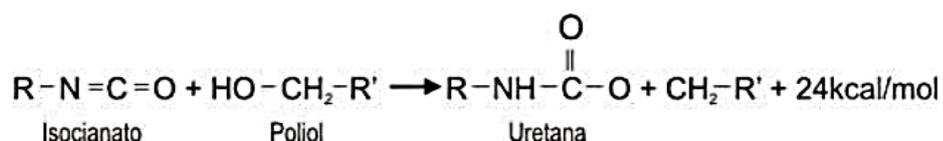
Por observação em processos industriais, após a laminação com PET, o COF das camadas de PE e de PET tendem a se equilibrar. Normalmente o lado com PE tem um aumento no COF e o lado com PET um decaimento.

### **3.11 Adesivos de laminação poliuretânicos**

Adesivo é qualquer substância capaz de unir duas partes de um mesmo material ou de materiais distintos, sendo estes plásticos, papéis, vidro ou metais. O principal mecanismo utilizado para unir dois plásticos constitui-se nas forças intermoleculares e interações físicas. Os adesivos podem ser utilizados em processos de laminação ou de coextrusão (CRIPPA, 2006).

Uma das classes de adesivos mais utilizados na produção de embalagens flexíveis são os poliuretanos (PU) (LEMOS, 2004). O processo de laminação com adesivos poliuretânicos sem solventes (em inglês, solventless) foi desenvolvido como uma alternativa ao método convencional. As vantagens vão desde o baixo consumo de energia até a redução na emissão de VOCs (do inglês, Compostos Orgânicos Voláteis) e dos solventes residuais na embalagem.

Os adesivos poliuretânicos bicomponentes contam com dois componentes, o isocianato e o polioli. Os componentes são mantidos separados até o momento da aplicação e reagem rapidamente quando misturados. (LEMOS; COLTRO, 2017). Os grupos uretanos são formados através da reação entre grupos hidroxilas (R-OH) do polioli e isocianatos (R-NCO), conforme Figura 13.



**Figura 13** – Reação de polimerização de poliuretano (LEMOS, 2004).

Os adesivos de PU polimerizam para formar ligações resistentes, sem a necessidade de altas temperaturas. As elevadas forças de ligação interfacial obtidas são derivadas não somente das forças físicas resultantes do contato íntimo, mas também da habilidade do adesivo de PU formar ligações de pontes de hidrogênio, ou ligações covalentes, com diferentes substratos, como na reação com grupos aminas ou amidas. Tais ligações têm excelente durabilidade, especialmente quando os adesivos de PU são feitos com polióis hidrofóbicos como os polióis de poliéter (SIQUEIRA, DUTRA, DINIZ, 2008).

A diferença básica entre um adesivo à base de solvente e um sem solvente é a sua massa molecular, ou seja, os adesivos sem solvente possuem massa molecular menor e, conseqüentemente, uma viscosidade mais baixa, quando comparados aos adesivos à base de solvente. Outra diferença é o tipo de aplicação: adesivos sem solvente necessitam de máquinas laminadoras especiais com sistema de rolos aplicadores diferenciados. (LEMOS e COLTRO, 2017). Um requisito importante para todos os adesivos no processo de

laminação é que eles sejam líquidos quando da etapa da aplicação e que sejam capazes de molhar a superfície do substrato (CRIPPA, 2006).

Pela presença da carbonila, o adesivo de PU apresenta polaridade. A polaridade do meio influencia a migração da erucamida, atraindo a parte polar de sua molécula, o que interfere na sua migração através do filme de PELBD.

### **3.12 Uso de espectroscopia no infravermelho**

A espectroscopia de infravermelho é a técnica analítica mais comumente utilizada para a identificação de materiais poliméricos constituintes de embalagens plásticas rígidas e flexíveis, monocamada ou com múltiplas camadas. O mecanismo de detecção desse recurso analítico baseia-se no fato de que diferentes grupos funcionais que compõem as moléculas orgânicas absorvem a radiação na região do infravermelho do espectro eletromagnético, em comprimentos de onda característicos, dependentes da natureza particular das ligações químicas envolvidas entre os átomos que compõem os grupos químicos funcionais (SOUZA, 2009). Um espectro de infravermelho é comumente obtido passando a radiação infravermelha através de uma amostra e determinando qual a fração da radiação incidente é absorvida com uma energia particular (Lei de Beer) (SKOOG, 2002).

A técnica de refletância total atenuada (ATR) baseia-se na reflexão total do feixe de radiação infravermelha que incide sobre o cristal (elemento de reflexão interna) a um determinado ângulo, propagação da radiação nesse meio, incidência sobre o corpo de prova e, por fim, a penetração em alguns micrometros no corpo de prova. Parte dessa radiação é absorvida pelo material em análise, o que resulta em uma atenuação do feixe nos comprimentos de onda correspondentes a essa absorção, originando-se o espectro de absorção no infravermelho. Uma modificação nessa técnica permite reflexões múltiplas ao longo da superfície do material (EWING, 1972; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006; KAWANO, 2004 apud OLIVEIRA et al., 2017).

Shuler et al. (2004) usaram espectroscopia no infravermelho, técnica de ATR, para medir a quantidade de erucamida na superfície de filmes de PELBD com 75 µm de espessura. A quantificação foi feita considerando a área do pico característico de erucamida a 1645 cm<sup>-1</sup> (tomado de 1580 cm<sup>-1</sup> a 1700 cm<sup>-1</sup>),

estiramento – C=O na amida, dividido pela área do pico característico de PE a  $1465\text{ cm}^{-1}$  (tomado de  $1390\text{ cm}^{-1}$  a  $1510\text{ cm}^{-1}$ ), estiramento –CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- em poliolefinas. Obteve dessa forma o *peak area ratio (PAR)*, ou razão das áreas dos picos, que é uma das formas de medir a concentração de erucamida na superfície do filme.

O estudo identificou que em filmes que haviam sido estocados por 10 meses a temperatura ambiente antes do início do estudo, a concentração superficial de erucamida não se alterou nos primeiros 14 dias de análise. E quando esses filmes foram submetidos a  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$  a concentração superficial de erucamida apresentou uma suave queda para as adições de 2500 ppm e 3750 ppm, e nenhuma queda para 1250 ppm.

Para elucidar essa questão, Shuler et al. (2004) prosseguiram realizando extração e quantificação da erucamida por cromatografia. Os resultados demonstraram que a evaporação da erucamida da superfície do filme foi insignificante. A maior redução na concentração de erucamida na superfície do filme foi explicada devido a uma migração contrária da erucamida, ou seja, da superfície para o centro (*back migration*) ao expor o filme já equilibrado (10 meses após fabricação) a temperatura elevada, enquanto somente uma pequena redução deve-se a alterações químicas na erucamida.

Janorkar e Hirt (2004) analisaram o COF e a topografia de filmes coextrusados em extrusora balão (blow) com três camadas: POP/PELBD/PELBD, sendo o POP Affinity® DPF1162 e o PELBD DOWLEX® 2045A contendo 1250 ppm, 2500 ppm e 3750 ppm de erucamida e 5000 ppm de antibloqueio e mediram também a razão das áreas dos picos característicos de PE e de erucamida por ATR. Utilizaram esses dados para definir o tempo após o qual não haveria mais alterações na concentração de erucamida na superfície, após uma amostra ser cortada da bobina. Foi identificado que filmes de  $75\text{ }\mu\text{m}$  de espessura não tiveram alteração significativa na concentração superficial de erucamida a partir de 5 horas após ser retirado da bobina. Nesse estudo a razão entre os picos estabilizou próxima a 0,62.

A mesma técnica de avaliação das áreas dos picos característicos por ATR, seguido de análise de sua razão, havia sido utilizada por Joshi e Hirt (1999) em seu estudo com filmes de PELBD e foi utilizada por Knack (2016)

também com filmes de PELBD, que consideraram esse método efetivo para determinar a quantidade de erucamida na superfície de um filme e estudar suas variações.

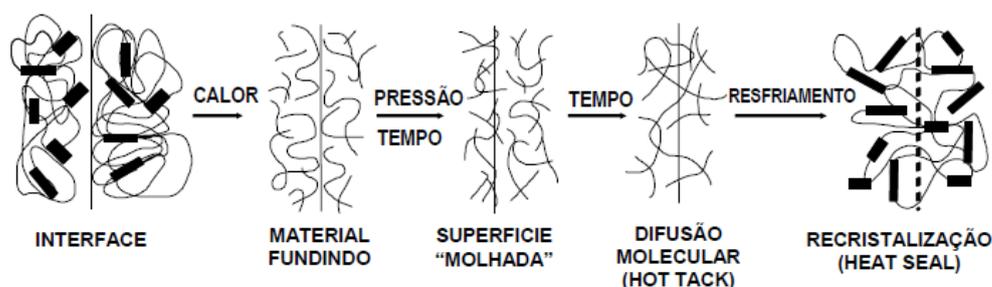
Knack (2016) analisou os dois lados do filme (interno e externo) e, em ambos os lados observou a migração da amida, já que a relação entre as áreas aumentou ao longo do tempo. Esse comportamento era esperado, já que se sabe que a amida migra para as superfícies com o passar do tempo.

### **3.13 Influência da aditivação na resistência da termossoldagem**

Uma importante propriedade que pode ser influenciada pela adição de aditivos deslizantes é a resistência da termossoldagem, o tipo de fechamento mais utilizado em embalagens plásticas flexíveis. Dessa forma, a capacidade de termossoldar é uma das mais importantes propriedades dos materiais utilizados em embalagens plásticas e é fundamental para a integridade da embalagem e a preservação da qualidade e da segurança do produto (OLIVEIRA, 2016).

Para promover a selagem, várias técnicas são utilizadas, como a barra aquecida, o impulso elétrico, soldadoras rotativas etc. A selagem pode ser conceituada como o processo onde duas estruturas contendo pelo menos uma camada de um termoplástico na interface são unidas pela ação combinada de calor e pressão. Em equipamentos comerciais, o tempo de contato entre as superfícies a serem seladas é muito curto, geralmente 0,5 s (MAZZOLA, 2012; OLIVEIRA; TEIXEIRA, GARCIA et al., 2017).

Quando aquecidas, as superfícies plásticas se fundem e sob pressão, ocorre a difusão de cadeias entre os dois lados criando-se “enrosocos moleculares”. A difusão de cadeias é devida principalmente a movimentos brownianos das moléculas. Com o resfriamento ocorre recristalização de segmentos e a interação entre as superfícies (MAZZOLA, 2012). A Figura 14 ilustra esse processo.



**Figura 14** – Esquema molecular do processo de solda a quente em plásticos (MAZZOLA, 2012).

Farley e Meka (1994) estudaram filmes poliolefinicos, entre os quais filmes de PELBD, aditivados ou não com erucamida (0 ppm, 600 ppm e 1200 ppm), com superfícies tratadas por tratamento corona. Os filmes com e sem o aditivo apresentaram desempenho distinto no que se refere à temperatura de início de solda (TIS). Filmes produzidos sem erucamida apresentaram menor TIS devido às fortes interações de grupos polares, do tipo pontes de hidrogênio, formadas a partir da descarga corona. Já em filmes com o aditivo deslizante, a interação entre grupos polares é alterada pela presença de moléculas de erucamida na superfície do polímero. Nesse caso, a TIS aumentou de 5 °C para 17 °C, dependendo do tipo de material analisado.

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Materiais utilizados

Nesse estudo foi utilizado o PELBD DOWLEX® NG 2045B, como base para seis diferentes formulações, um copolímero de etileno e 1-octeno, destinado ao segmento de filme, com índice de fluidez (IF) de 1,0 g/10min e densidade (d) de 0,920 g/cm<sup>3</sup>, sem adição de deslizantes, antibloqueio ou auxiliar de processamento, de acordo com a ficha técnica da resina. Um sétimo filme foi produzido com uma resina com aditivos para aumentar o controle do COF, o PELBD DOWLEX® GM 8085, com índice de fluidez de 0,9 g/10min e densidade de 0,919 g/cm<sup>3</sup>, recebendo durante a sua fabricação 1000 ppm de

deslizante e 2500 ppm de antibloqueio e sem adição de auxiliar de processamento, de acordo com a ficha técnica da resina. Ambas as resinas plásticas foram fornecidas pela DOW.

O deslizante usado nos filmes formulados foi a erucamida, a partir de um *masterbatch* fornecido pela Cromex, com teor de 2,7% de ativo em resina base PE com índice de fluidez nominal de 20 g/10min, codificado como PE-DL 50017. O antiestático também foi fornecido pela Cromex, teor de 5% de ativo GMS (gliceril monoestearato) em resina base PE com índice de fluidez nominal de 30 g/10min, codificado como PE-AE 50026.

#### **4.1.1 Amostras**

Foram avaliadas sete formulações diferentes, conforme descrito abaixo, variando a concentração de erucamida e de antiestático, as quais foram definidas com base nos trabalhos de Ramirez (2005), Shuler et al. (2004) e Zweifel (2009). Os filmes, exceto o PE AE, foram posteriormente refilados e parte deles submetido a tratamento corona e laminação com filme PET.

As amostras foram codificadas como:

**PE PURO:** PELBD DOWLEX® 2045B PURO

**PE AE:** PELBD DOWLEX® 2045B com adição de 1000 ppm de antiestático (2% de PE-AE50026)

**ERU 1000:** PELBD DOWLEX® 2045B com adição de 1000 ppm de erucamida (3,6 % de PE-DL 50017)

**ERU 2500:** PELBD DOWLEX® 2045B com adição de 2500 ppm de erucamida (9,0 % de PE-DL 50017)

**ERU 1000+AE:** PELBD DOWLEX® 2045B com adição de 1000 ppm de erucamida (3,6 % de PE-DL 50017) e de 1000 ppm de antiestático (2% de PE-AE50026)

**ERU 2500+AE:** PELBD DOWLEX® 2045B com adição de 2.500 ppm de erucamida (9,0 % de PE-DL 50017) e 1000 ppm de antiestático (2% de PE-AE50026)

**PE NÃO MIGRAT:** PELBD DOWLEX® GM 8085 com 2500ppm de antibloqueio e 1000ppm de deslizante.

As formulações PE PURO e PE AE foram produzidas para serem amostras referência do estudo, mas não tem uso comercial. O filme PE AE teve por objetivo avaliar isoladamente se a característica migratória desse aditivo influenciaria os resultados de COF e de teor de erucamida na superfície por ATR, portanto esse filme foi avaliado nesses quesitos e pela microscopia de força atômica. Como foi produzido após as demais amostras, suas análises se encerram em 120 dias de estocagem.

#### **4.1.2 Fabricação dos filmes**

Os filmes foram fabricados no PackStudios da Dow em Jundiaí-SP, em co-extrusora balão Collin de cinco camadas. A dispersão dos aditivos no PELBD foi de forma manual, pelo pequeno volume, e abastecido nos canhões da extrusora. A extrusora utilizada possui cinco canhões de fusão. Como o projeto previa um filme monocamada, todos os canhões foram abastecidos com a mesma mistura de PE com aditivos ou não, conforme formulações descritas, no item 4.1.1, de modo que o filme não tivesse falhas de preenchimento ou bolhas internas. Foi mantido o blow-up ratio em 2,5 e a abertura do die em 1,8 mm. A velocidade de extrusão foi mantida em 7 metros/minuto.

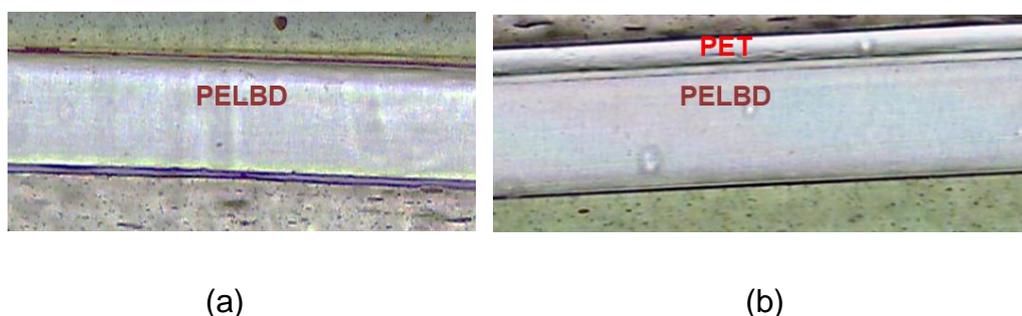
A espessura dos filmes, fixada em 50  $\mu\text{m}$ , foi checada durante toda a produção com espessímetro Mitutoyo 547-401. Foram produzidas bobinas com largura de 330 mm de filme duplo (tubular) que foram refiledas no dia seguinte, separando as folhas. Das formulações estudadas uma das folhas do filme foi identificada como filme monocamada e a outra folha foi submetida a tratamento corona para posterior laminação com o filme de PET, com exceção do filme com antiestático (PE AE) que, conforme mencionado anteriormente, foi avaliado somente como monocamada.

O tratamento corona foi realizado no mesmo dia da extrusão, com o uso de um eletrodo cerâmico em um equipamento de tratamento dinâmico do fabricante Corona Brasil, para que a tensão superficial do filme alcançasse o valor de 42 dynas.

Sete dias após a extrusão, os seis filmes foram laminados com filme de PET de 12 µm de espessura da fabricante Terphane, especificação 10.51. Filme biorientado, com tratamento químico em uma das faces, COF estático na faixa de 0,5 e COF dinâmico na faixa de 0,4.

A laminação ocorreu também no PackStudios, em um equipamento piloto de laminação. O adesivo usado na laminação foi o Mor-Free L75-191 com catalisador CR85, ambos fabricados pela DOW, na proporção 2:1. Trata-se de um adesivo poliuretânico bicomponente, sem solvente e manuseio a temperatura ambiente. O adesivo foi depositado no PET. A laminação com os filmes de PE foi feita a uma velocidade de 2,0 metros/minuto.

Para o atingimento da cura, os filmes foram transportados para o Cetea/Ital em Campinas-SP somente cerca de 24 horas após a laminação. A Figura 15 ilustra a seção transversal de uma das amostras antes e após a laminação do PET com o PELBD.



**Figura 15** – Imagem da seção transversal dos filmes de PELBD monocamada (a) e laminado com PET (b), obtida com microscópio óptico operando com aumento de 200x vezes. (Autora).

#### **4.1.3 Condições de estocagem**

Os filmes foram estocados em bobinas, para manter o tensionamento usual, na posição vertical em ambiente controlado. Para avaliar o efeito do tempo e da temperatura nos filmes, as amostras foram estocadas em três condições:

- **Condição 60 °C:** condicionamento em estufa Eletrolab a 60 °C ± 1 °C por 28 dias.

- **Condição 40 °C:** condicionamento em câmara a 40 °C ± 2 °C, com umidade relativa monitorada (25 ± 5)% por 120 dias, seguidos de mais 240 dias\*
- **Condição 23 °C:** condicionamento em sala climatizada a 23 °C ± 2 °C e umidade relativa controlada (50 ± 5)% por 360 dias.

*\*Após os 120 dias as amostras a 40 °C foram estocadas a 23 °C por 30 dias e em seguida retornaram ao ambiente de 40 °C até completarem 360 dias nessa condição.*

Os períodos de tempo em cada temperatura de estocagem foram definidos de acordo com a norma ASTM F1980 (2016) Standard Guide for Accelerated Aging of Sterile Barrier Systems for Medical Devices (Guia para envelhecimento acelerado de sistemas de barreira estéril para dispositivos médicos), que vincula a redução do tempo de estocagem ou envelhecimento com o aumento de temperatura a que o material plástico é submetido. A norma foi formulada para dispositivos médicos, e foi usada neste estudo por tratar de materiais plásticos.

## **4.2 Métodos**

### **4.2.1 Espessura**

A espessura é a distância perpendicular entre as duas superfícies principais de um material. Este parâmetro é utilizado como referência na área de embalagens plásticas para obter informações teóricas sobre as propriedades mecânicas e de barreira a gases e ao vapor d'água (KNACK, 2016).

Por meio da determinação da espessura é possível avaliar a homogeneidade de um filme quanto a esse parâmetro. Variações na espessura de um material comprometem o desempenho da embalagem.

No presente estudo, a espessura foi determinada com sistema de medição de espessura composto por base plana de granito e relógio comparador com resolução de 0,5 µm, ambos da Mitutoyo. O ensaio foi

realizado com base na norma ISO 4593 (1993). A espessura da amostra foi a média aritmética de 25 leituras ao longo da direção transversal à de fabricação do material. Foram determinadas as espessuras para os filmes monocamada.

#### **4.2.2 Quantificação de erucamida por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)**

Cromatografia é um método físico-químico de separação de componentes de uma mistura, realizada através da distribuição destes componentes entre duas fases, que estão em contato íntimo. Uma das fases permanece estacionária enquanto a outra se move através dela. Durante a passagem da fase móvel (FM) sobre a fase estacionária (FE), os componentes da mistura são distribuídos entre as duas fases, de tal forma que cada um dos componentes é seletivamente retido pela FE, resultando em migrações diferenciais entre os componentes (KNACK, 2016).

A técnica de HPLC usa colunas metálicas e FM pressurizada, obtida com bombas de alta pressão, para permitir uma vazão mais rápida da FM. É uma técnica poderosa para a separação de uma mistura em seus componentes e tem tido aplicações ilimitadas em todos os ramos da ciência. A técnica se baseia na capacidade de uma coluna cromatográfica, recheada com a FE, em separar os componentes da amostra, que se encontram dissolvidos na FM e passam através da coluna. Pode ser utilizada qualitativamente para determinar o número de componentes de uma mistura, ou quantitativamente, que além de separar, determina a concentração dos componentes. A fase móvel, normalmente é uma mistura de solventes, a fim de se obter a seletividade desejada e ela deve ter alto grau de pureza (CANEVAROLO, 2002).

Amostras de 40 g dos filmes foram retiradas, após o descarte das três primeiras voltas, e moídas. A quantificação de erucamida foi realizada em 2 g do filme moído e foi realizada com base na norma ASTM D6953 (2011). A extração dos aditivos foi feita com isopropanol em refluxo por 2 horas, sob agitação com barra magnética. Os extratos foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência, utilizando-se um cromatógrafo líquido Agilent modelo HP1100, com detector de arranjo de diodos (HPLC/DAD), operando com coluna

cromatográfica de RP-18 da Agilent de 25,4 cm de comprimento, 4,6 mm de diâmetro e tamanho de partícula de 5 µm, mantida a 40 °C. O fluxo da fase móvel foi mantido constante em 1,5 mL/min de acetonitrila/água (95:5) e o volume injetado de extrato foi de 10 µL, realizado em triplicata.

A quantificação foi realizada através de curva padrão de concentração versus área do pico do aditivo, utilizando-se padronização externa, curva de calibração com soluções de concentrações conhecidas entre 100 ppm e 3000 ppm de erucamida em isopropanol. A quantificação foi realizada para todas as formulações dos filmes monocamadas, exceto a PE AE, no início do estudo e no final de cada condição de estocagem, conforme Tabela 01.

#### **4.2.3 Resistência da termossoldagem à tração**

De modo a verificar se as formulações estudadas não comprometeriam a resistência da termossoldagem à tração, essa propriedade foi analisada no início e no final da estocagem nas diferentes temperaturas.

Amostras foram termossoldadas em um equipamento Bruger com duas barras aquecidas, perfil liso revestido com teflon, largura de 10 mm, na condição pré-estabelecida: 130°C, 0,5 segundo e 4 bar de pressão. As soldas foram realizadas transversalmente a direção de fabricação.

A resistência da termossoldagem à tração foi determinada de acordo com a norma ASTM F88/F88M (2015). Corpos de prova com 25,4 mm de largura foram tracionados em máquina universal de ensaios Instron, modelo 5966-E2, operando com célula de carga de 1 kN, a uma velocidade de 300 mm/min. A distância entre as garras de fixação do corpo de prova foi de 10 mm. O equipamento e as garras de fixação estão na Figura 16. O ensaio foi realizado em ambiente a 23 °C ± 2 °C e umidade relativa de (50 ± 5)% após condicionamento dos corpos de prova nesse mesmo ambiente por 24 horas. As análises foram realizadas em quintuplicata. Os dados foram analisados via software Bluehill 3.

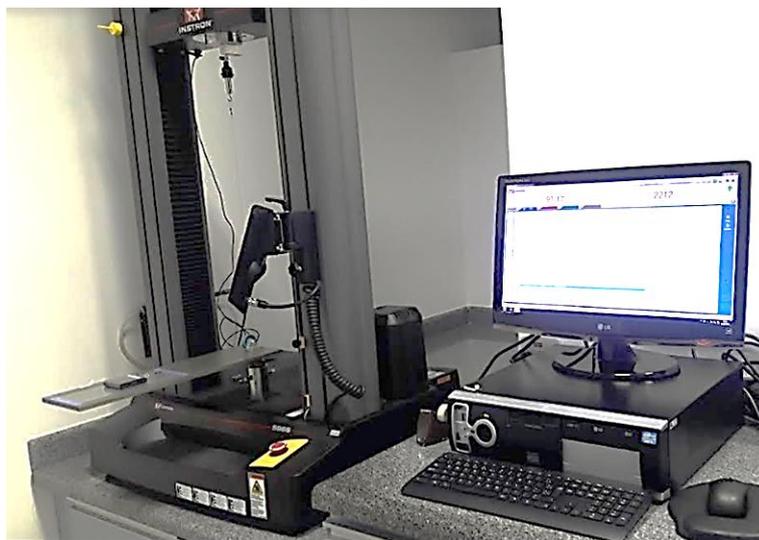


**Figura 16** - Máquina universal de ensaios Instron e detalhe das garras utilizadas no ensaio de resistência da termossoldagem à tração (Autora).

#### **4.2.4 COF**

Os coeficientes de atrito estático e dinâmico foram determinados conforme ASTM D1894 (2014). O ensaio foi realizado em máquina universal de ensaios Instron, modelo 5966-E2 operando com célula de carga de 10 N, dotada de acessório para determinação de COF que consiste basicamente de um plano horizontal metálico com 150 mm x 300 mm x 10 mm, sobre o qual desliza um bloco metálico com dimensões de 63,5 mm x 63,5 mm x 6 mm e massa de 200 g  $\pm$  5g, recoberto por borracha de média densidade com espessura de 3,2 mm que podem ser vistos na Figura 17. A velocidade do ensaio foi de 150 mm/min.

As medições foram realizadas na direção de fabricação do material, contato filme x filme, sendo face interna x face interna, em cinco corpos de prova de cada amostra, em ambiente a 23 °C  $\pm$  2 °C e umidade relativa de (50  $\pm$  5)% após condicionamento dos corpos de prova nesse mesmo ambiente por pelo menos 24 horas. Com o objetivo de avaliar o COF ao longo do tempo, as medições foram realizadas em tempos pré-determinados desde o tempo zero (dia seguinte à fabricação do filme, ou seja, após as 24h de condicionamento) até 360 dias. Os dados foram analisados via software Bluehill 3.



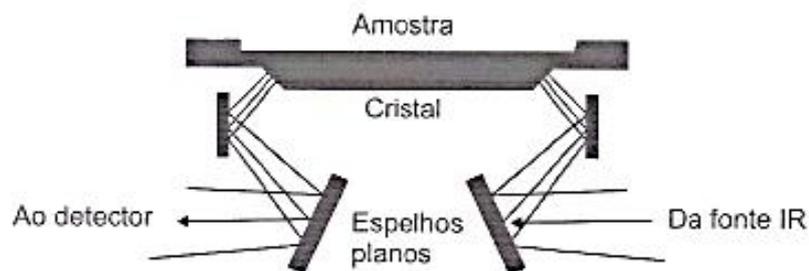
**Figura 17** - Máquina universal de ensaios Instron com aparato para medição de COF (Autora).

#### **4.2.5 ATR**

Para analisar a superfície das amostras estocadas nas condições descritas, utilizou-se espectroscopia no infravermelho, técnica de Refletância Total Atenuada (ATR - Attenuated Total Reflectance). A espectroscopia no infravermelho se baseia nas frequências de vibração específicas de diferentes ligações químicas. Através da análise de absorção da radiação infravermelha é possível inferir quais ligações estão presentes na amostra (CANEVAROLO, 2004). O uso de ATR é baseado no fato de que embora a reflexão interna ocorra na interface cristal/amostra, a radiação penetra uma curta distância dentro da amostra o que permite o registro do seu espectro (COLEMAN, 1993 apud MAZZOLA, 2012). A intensidade das bandas de ATR é função da concentração de espécies presentes (MAZZOLA, 2012).

O acessório foi montado no compartimento de amostra do espectrômetro. O elemento principal do acessório é o cristal, cujo material deve ser transparente à radiação infravermelha, apresentar alto índice de refração na faixa do infravermelho e um determinado ângulo de incidência da radiação. Além do cristal, o acessório possui dois espelhos planos, um que orienta o feixe

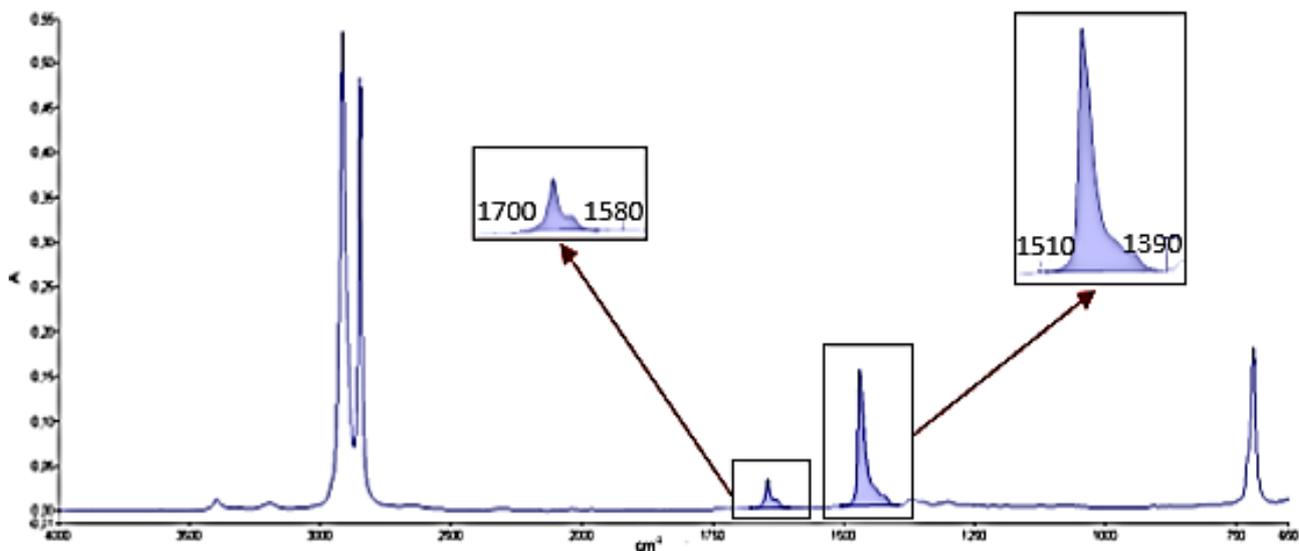
infravermelho da fonte ao cristal e o outro que orienta o feixe que sai do cristal até o detector conforme a Figura 18 (CANEVAROLO, 2004).



**Figura 18** – Representação do sistema óptico de um acessório ATR horizontal (CANEVAROLO, 2004).

O monitoramento da migração de erucamida para a superfície das amostras ao longo do tempo foi realizado em espectrofotômetro Perkin Elmer com transformada de Fourier, modelo Spectrum 100, com acessório de ATR com cristal de ZnSe, ângulo de incidência de  $45^\circ$ . Foram feitas 16 varreduras, na faixa de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $620\text{ cm}^{-1}$  e resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Os dados de absorbância foram analisados via software Spectrum versão 10.4.00.0190.

Para a quantificação relativa da erucamida na superfície do filme, foram consideradas as bandas em  $1645\text{ cm}^{-1}$  (estiramento – C=O na amida) e em  $1465\text{ cm}^{-1}$  (estiramento –CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- em poliolefinas), que estão destacados na Figura 19. A relação de áreas foi calculada dividindo-se a área obtida em  $1645\text{ cm}^{-1}$  (intervalo de  $1580\text{ cm}^{-1}$  a  $1700\text{ cm}^{-1}$ ) pela obtida em  $1465\text{ cm}^{-1}$  (intervalo  $1390\text{ cm}^{-1}$  a  $1510\text{ cm}^{-1}$ ). Os filmes avaliados foram submetidos ao mesmo condicionamento prévio feito para a análise de COF: em ambiente a  $23\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$  e umidade relativa de  $(50 \pm 5)\%$  por pelo menos 24 horas. As medições foram realizadas em tempos pré-determinados desde o tempo zero (dia seguinte à fabricação do filme após as 24h de condicionamento) até 360 dias. Até 180 dias foram feitas medições em três pontos na face interna e três pontos na face externa. A partir de então as medições foram realizadas em cinco pontos. Nas amostras laminadas, a face PET do filme laminado não foi avaliada, pois a banda referente à poliolefina não é encontrada e o estiramento –C=O também está presente no monômero do PET, não sendo possível usá-lo para destacar a erucamida.

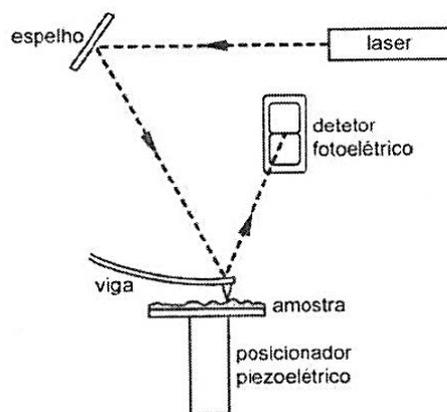


**Figura 19** - Detalhamento das áreas de número de onda de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$  em absorvância (Autora).

#### **4.2.6 Microscopia de Força Atômica**

A microscopia de força atômica (AFM) tem sido amplamente utilizada no estudo de polímeros, pois apresenta várias vantagens em relação à microscopia eletrônica quanto à preparação das amostras e obtenção de imagens. Essa técnica permite conseguir informações sobre as superfícies dos materiais: I) possibilidade de se realizar medidas e a obtenção de imagens de polímeros em seu estado funcional; II) obtenção de imagens com resolução centenas de vezes superior às da microscopia eletrônica; III) custo operacional inferior ao dos microscópios eletrônicos existentes no mercado.

O funcionamento de um microscópio de força atômica baseia-se em uma microviga que varre a superfície da amostra (Figura 20), e sofre deflexão que é medida por um sistema de laser e diodos sensíveis à posição, que pode ter sensibilidade inferior a 1 nm.



**Figura 20** – Esquema do microscópio de força atômica (KNACK, 2016).

As amostras de filme após 360 dias na condição de 23 °C foram caracterizadas por AFM utilizando microscópio de força atômica Nanoscope Multimode IIIa (Digital Instruments/Veeco Metrology, Inc., Santa Barbara, CA). O modo de varredura utilizado foi contato intermitente ou tapping mode (TMAFM), em ar, empregando o modo quantitativo e sonda modelo TAP525A de silício dopada com antimônio. Foram avaliadas três diferentes regiões de cada amostra, com áreas de varredura 20 µm x 20 µm. A caracterização dos filmes foi realizada à temperatura ambiente, a fim de avaliar o efeito do tempo sobre a cinética de migração da amida e a rugosidade do filme envelhecido.

#### 4.3 Análise estatística

Foi feito o modelo linear geral de planejamento de experimento (DoE) com três fatores: formulação, tempo e temperatura com níveis diferentes para cada um para colher os dados. A análise do DoE foi feita utilizando ANOVA e Tukey, empregando o software Minitab versão 16.1.0. A existência de diferença significativa entre os dados foi avaliada pelo Teste de Tukey com intervalo de confiança para diferenças significativas de 95%.

#### 4.4 Compilação das análises

A compilação das análises realizadas está na Tabela 01, para os filmes sem laminação e na Tabela 02 para os filmes laminados.

**Tabela 01** - Análises efetuadas durante o estudo nos filmes monocamada.

Análise	Época de análise (Temperatura)	Filme monocamada						
		PE PURO	PE AE	ERU 1000	ERU 2500	ERU 1000+AE	ERU 2500+AE	PE NÃO MIGRAT
<b>Espessura</b>	1 dia	X	X	X	X	X	X	X
<b>Quantificação erucamica por HPLC e Resistência da termossoldagem à tração</b>	1 dia	X		X	X	X	X	X
	28 dias (60 °C)	X		X	X	X	X	X
	120 dias (40 °C)	X		X	X	X	X	X
	360 dias (23 °C)	X		X	X	X	X	X
<b>Microscopia de força atômica</b>	360 dias (23 °C)	X	113 dias (23 °C)	X	X	X	X	X
<b>Coefficiente de atrito (COF)</b>	1, 2, 3, 7, 14, 21, 28 dias (60 °C, 40 °C e 23 °C)	X	X	X	X	X	X	X
	56, 90, 120 dias (40 °C e 23 °C)	X	X	X	X	X	X	X
	180, 270 e 360 dias (40 °C e 23 °C)	X		X	X	X	X	X
<b>ATR (para cálculo do PAR)</b>	1 dia (23 °C)	X	X	X	X	X	X	X
	3, 14 dias (60 °C e 23°C)	X	X	X	X	X	X	X
	28 dias (60 °C, 40 °C e 23 °C)	X	X	X	X	X	X	X
	56, 90, 120 dias (40 °C e 23 °C)	X	X	X	X	X	X	X
	180, 270 e 360 dias (40 °C e 23 °C)	X		X	X	X	X	X

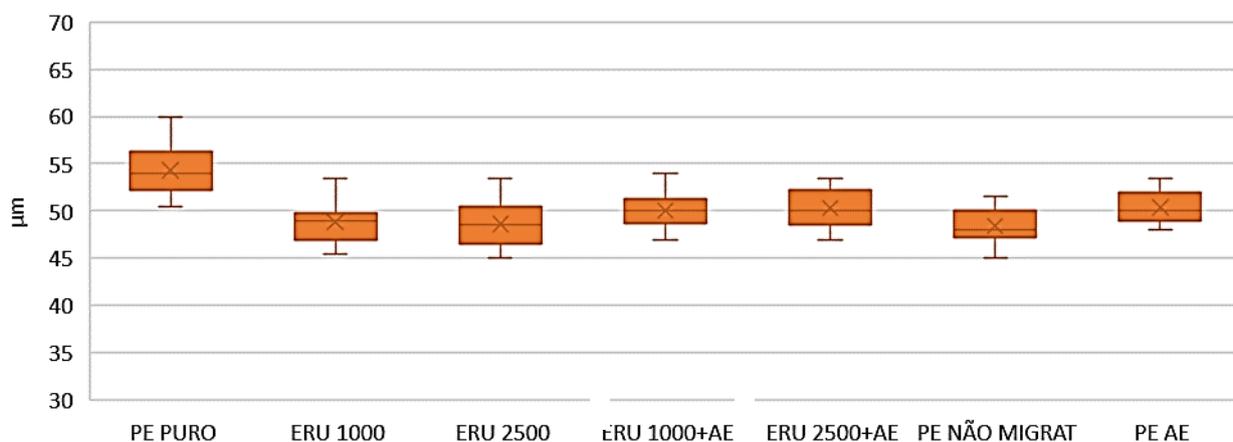
**Tabela 02** – Análises efetuadas durante o estudo nos filmes laminados.

Análise	Época de análise (Temperatura)	Filme laminado					
		PE PURO/PET	ERU 1000/PET	ERU 2500/PET	ERU 1000+AE/PET	ERU 2500+AE/PET	PE NÃO MIGRAT/PET
Coeficiente de atrito (COF)	1, 2, 3, 7, 14, 21 e 28 dias (60 °C, 40 °C e 23 °C)	X	X	X	X	X	X
	56, 90, 120, 180, 270 e 360 dias (40 °C e 23 °C)	X	X	X	X	X	X
ATR (para cálculo do PAR)	1 dia (23 °C)	X	X	X	X	X	X
	3 dias (60 °C)	X	X	X	X	X	X
	28 dias (60 °C, 40 °C e 23 °C)	X	X	X	X	X	X
	56, 90, 120, 180, 270 e 360 dias (40 °C e 23 °C)	X	X	X	X	X	X

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Espessura

Como a extrusora foi ajustada para uma espessura de 50  $\mu\text{m}$  e esse parâmetro foi acompanhado durante a extrusão, os resultados de espessura ficaram dentro de uma variação esperada para extrusora balão. A maior variação entre as formulações foi de 12% e ocorreu com o filme de PE PURO (100% PELBD), devido a instabilidades no balão. Para fins industriais, recomenda-se o acréscimo de 10 a 20% de PEBD ao PELBD para melhorar a estabilidade durante a extrusão. Os aditivos deslizantes e o antiestático tinham como dispersante no *masterbatch* o PEBD, e apresentaram melhor estabilidade no balão. Os resultados e variações estão representados na Figura 21.



**Figura 21** - Resultados de espessura ( $\mu\text{m}$ )

### 5.2 Quantificação de Erucamida por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)

Os teores da quantificação de erucamida encontrados nos filmes, reportados na Tabela 03, estão dentro da variação esperada de acordo com aditivação realizada no momento da extrusão. A análise foi realizada no início do estudo e no final de cada condição de estocagem. Não houve decréscimo com o

tempo (360 dias/23 °C), com exceção do PE não migratório que teve diminuição de aproximadamente 150 mg/kg entre a medida inicial e após 360 dias. Inclusive para os demais filmes foi observado um leve aumento no teor de erucamida. Dessa maneira, em consonância com o obtido por Shuler et al. (2004), a quantidade total de erucamida nos filmes não foi perdida para o meio ambiente ou sofreu alterações na sua estrutura molecular nas condições estudadas.

**Tabela 03** – Teor de erucamida em mg/kg determinado por HPLC ao longo do tempo.

Formulações Época	PE PURO	ERU 1000	ERU 1000 + AE	ERU 2500	ERU 2500 + AE	PE NÃO MIGRAT
Inicial	63 ± 3 c	953 ± 53 b	1059 ± 67 c	2655 ± 88 c	2717 ± 69 c	1054 ± 52 a
28 dias/ 60°C	26 ± 4 d	925 ± 24 b	1322 ± 30 a	2553 ± 40 c	2696 ± 29 c	788 ± 18 d
120 dias/ 40°C	163 ± 6 a	952 ± 29 b	1191 ± 15 b	3203 ± 38 a	2924 ± 29 b	1029 ± 14 b
360 dias / 23°C	121 ± 17 b	1293 ± 34 a	1294 ± 44 ab	2979 ± 85 b	3294 ± 58 a	856 ± 12 c

*Valores referentes a média de três determinações ± desvio padrão*

*Letras iguais em cada coluna (mesma formulação) não diferem significativamente ao nível de 95% de confiança ( $p < 0,05$ )*

### 5.3 Resistência da termossoldagem à tração

Os resultados obtidos, reportados na Tabela 04, mostram que para todas as formulações estudadas, a resistência da termossoldagem a tração não foi prejudicada durante estocagem nas três temperaturas de condicionamento adotadas nesse experimento. Vale ressaltar que para todas as amostras e condições de estocagem, a resistência máxima reportada se refere ao rompimento do próprio filme e não à abertura da solda, uma indicação de que a resistência da termossoldagem à tração é superior à resistência à tração do filme. De qualquer forma, a resistência mecânica da termossoldagem se manteve elevada durante o estudo e atende às necessidades do mercado de PELBD.

**Tabela 04** – Avaliação da resistência a termossoldagem à tração. Valores em kgf/25 mm.

Formulações Época	PE PURO	ERU 1000	ERU 1000 + AE	ERU 2500	ERU 2500 + AE	PE NÃO MIGRAT
Inicial	1530 ± 63 a	1479 ± 98 a	1505 ± 87 a	1488 ± 84 a	1514 ± 66 a	1412 ± 44 a
28 dias a 60 °C	1606 ± 153 ab	1565 ± 100 ab	1646 ± 149 a	1734 ± 187 b	1596 ± 175 a	1577 ± 74 b
120 dias a 40 °C	1783 ± 54 b	1668 ± 92 b	1707 ± 47 a	1625 ± 79 b	1579 ± 67 a	1608 ± 39 b
360 dias a 23 °C	1787 ± 135 b	1665 ± 110 b	1761 ± 141 a	1767 ± 194 b	1696 ± 204 a	1808 ± 81 c

*Valores referentes a média de cinco determinações ± desvio padrão*

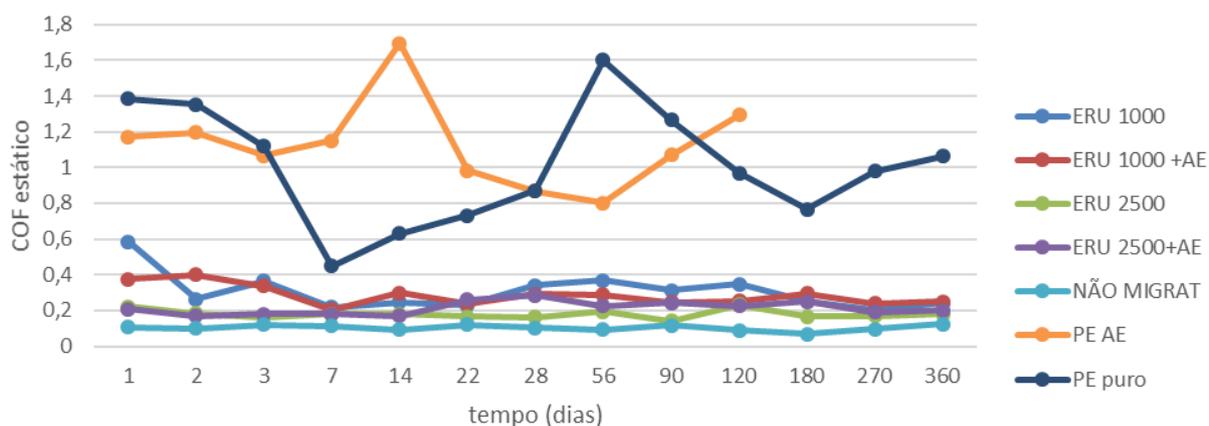
*Letras iguais em cada coluna (mesma formulação) não diferem significativamente ao nível de 95% de confiança ( $p < 0,05$ )*

## 5.4 Avaliações do COF

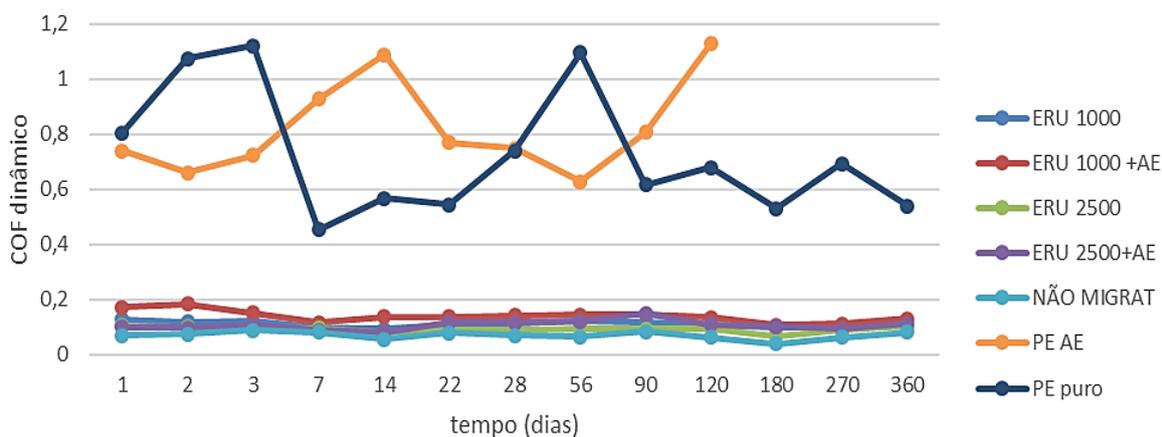
### 5.4.1 Estabilidade do COF ao longo do tempo a 23 °C

As Figuras 22 e 23 apresentam os dados dos filmes estocados a 23 °C para COF estático e dinâmico, respectivamente, para todas as formulações estudadas. Os valores superiores de COF para os filmes sem aditivos deslizantes (PE Puro e PE AE) eram esperados, pois é justamente essa aditivação que reduz o COF. Os resultados de COF para essas amostras sem deslizante estão condizentes com os encontrados por Maltby e Marquis (1998), que relataram valores de 0,75 a 0,85 para COF dinâmico de filmes de PELBD.

Para melhor avaliação estatística por comparações múltiplas fez-se necessário excluir os dados dessas amostras referências, pois os valores de COF obtidos – tanto estático como dinâmico - foram muito superiores aos das demais amostras, não permitindo verificar possíveis diferenças entre as demais formulações.



**Figura 22** - Média de COF estático das diferentes formulações estocadas a 23 °C ao longo de 360 dias.

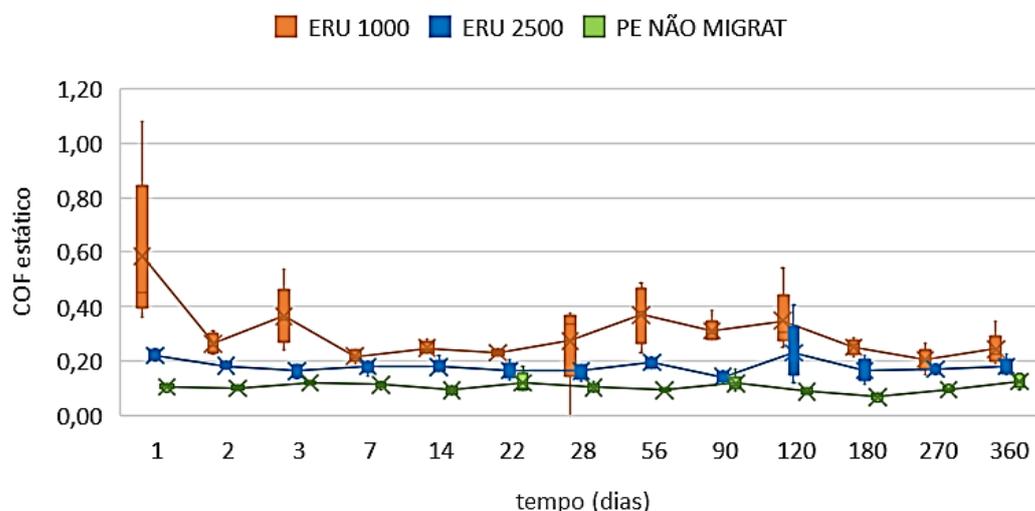


**Figura 23** - Média de COF dinâmico das diferentes formulações estocadas a 23 °C ao longo de 360 dias.

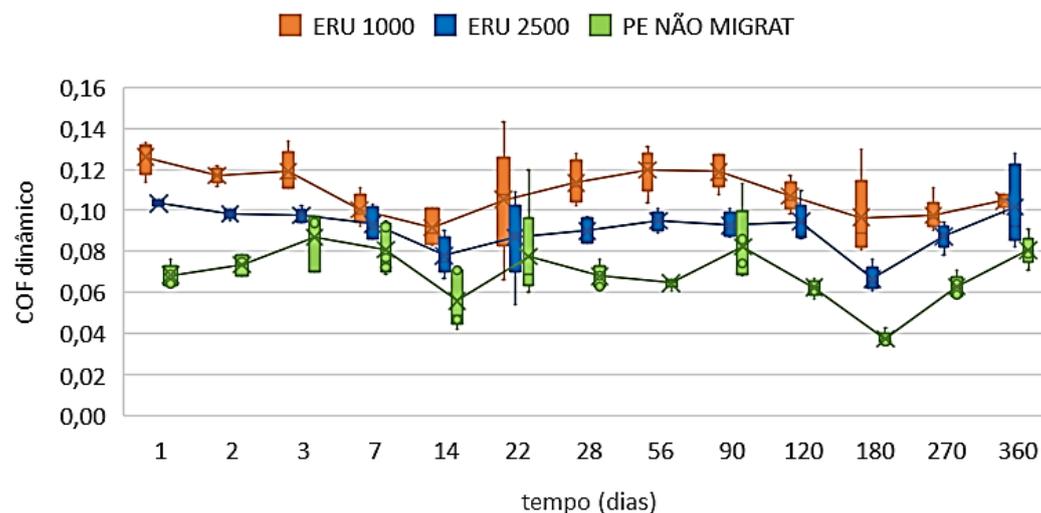
Nas Figuras 24 e 25 são apresentadas as variações do COF para a formulação com 1000 ppm de erucamida (cor laranja) ao longo de 360 dias a 23 °C. O COF estático apresenta queda nos primeiros 7 dias, que é o período de migração e estabilização da erucamida na superfície, fato que também foi notado por Maltby e Marquis (1998).

O COF dinâmico para o filme com 1000 ppm de erucamida também apresenta queda nos primeiros dias, chegando em seu menor valor da série temporal a 14 dias. Em todo o período ficou em uma faixa estreita de variação entre 0,08 e 0,13, que é considerado um filme com alto deslizamento segundo a ASTM D4635 (2016). As variações observadas ao longo do tempo não foram significativas com confiança de 95%.

Knack (2016) que avaliou a interação entre diferentes aditivos, e em filmes de PELBD aditivados com 800ppm de erucamida constatou estabilidade do COF ao redor de 0,18 após a primeira semana até 90 dias de estocagem.



**Figura 24** - COF estático ao longo de 360 dias a 23 °C para as formulações ERU 1000, ERU 2500 e PE NÃO MIGRAT.



**Figura 25** - COF dinâmico ao longo de 360 dias a 23 °C para as formulações ERU 1000, ERU 2500 e PE NÃO MIGRAT.

A formulação com 2500 ppm de erucamida, teve valores inferiores de COF estático e dinâmico, quando comparado com 1000 ppm, como esperado, dado que o desempenho dos aditivos deslizantes é afetado pela concentração desses na matriz (COLTRO, 2017). Os valores de COF estático apresentaram estabilidade desde a primeira medição, 24h após a extrusão, até o final dos

12 meses de estocagem a 23 °C, sendo seu valor sempre próximo à média 0,18, enquanto que o COF dinâmico teve média em torno de 0,09. As variações observadas ao longo do tempo de estudo não foram significativas, com confiança de 95%.

Os resultados obtidos com os filmes com aditivação de 1000 ppm e 2500 ppm foram similares, não justificando o maior gasto de aditivo para essa utilização.

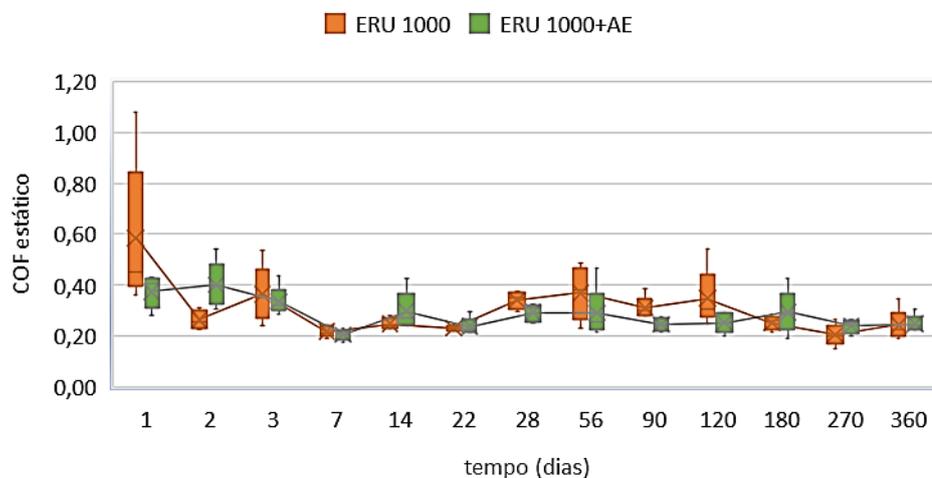
O filme com a aditivação não migratória apresentou os menores valores de COF estático em todo o período, devido a interação positiva da aditivação deslizando com antibloqueio. Essa interação foi constatada no estudo de Matlby e Marquis (1998), no qual a combinação 1000 ppm de talco e 500 ppm de erucamida em filmes de PELBD de 35 µm de espessura obteve os menores valores de COF entre as formulações estudadas, entre elas a aditivação somente com erucamida 500ppm. O COF dinâmico também foi o mais baixo e o mais estável em todo o período, ficando sempre abaixo de 0,10 e sem alterações significativas com 95% de confiança.

No presente estudo o COF estático e dinâmico de filmes monocamada de PELBD com aditivação de 1000 ppm e 2500 ppm de erucamida e com a aditivação não migratória, não tiveram correlação direta com o aumento do tempo. Ou seja, no transcorrer da estocagem a 23 °C, a análise estatística demonstrou que o tempo não afetou o COF de modo significativo com intervalo de confiança de 95%. Pelos resultados obtidos, com estocagem em ambiente a 23 °C ± 2 °C e umidade relativa de (50 ± 5)%, os filmes de PELBD com 1000 ppm ou 2500 ppm de erucamida e com aditivação não migratória analisados continuam aptos para uso após 360 dias em aplicações que requerem baixo COF.

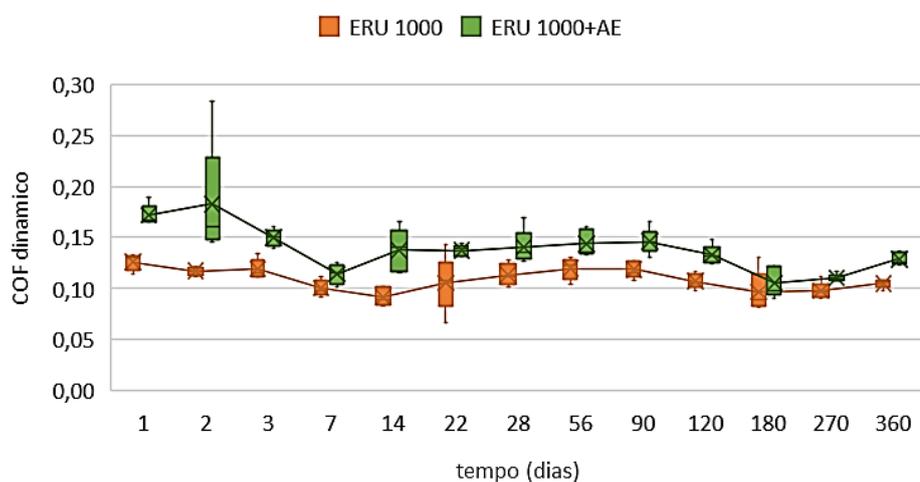
#### **5.4.2 Influência da adição do aditivo antiestático (AE) no COF**

A adição do antiestático nos filmes aditivados com 1000 ppm de erucamida não causou alteração significativa com intervalo de confiança de 95% no COF estático durante a estocagem por 360 dias em ambiente a 23 °C ± 2 °C e umidade relativa de (50 ± 5)% (Figura 26), oposto ao observado para o COF

dinâmico que aumentou de modo significativo (Figura 27). Em todo o período os valores do filme com a adição do antiestático foram superiores (variando de 0,13 a 0,17) ao do filme sem o antiestático (variando de 0,10 a 0,12) para o COF dinâmico.



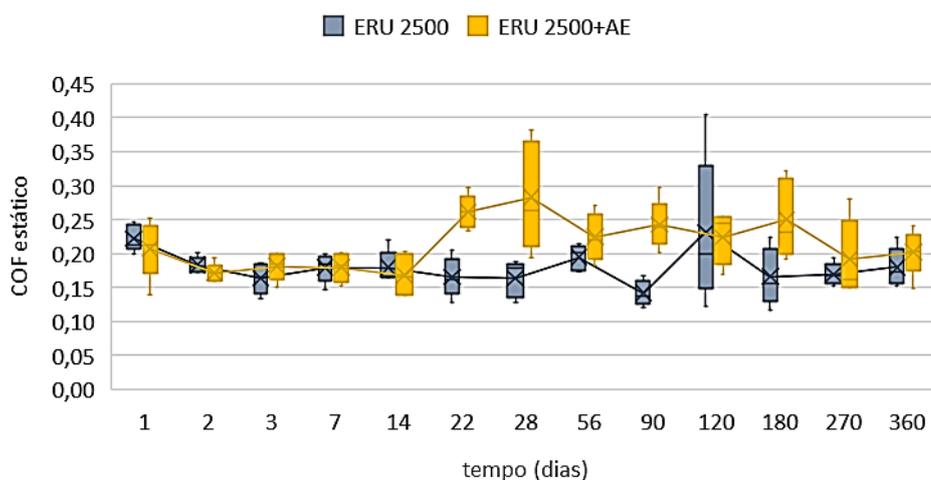
**Figura 26** - COF estático ao longo de 360 dias a 23 °C para as formulações ERU 1000 e ERU 1000+AE.



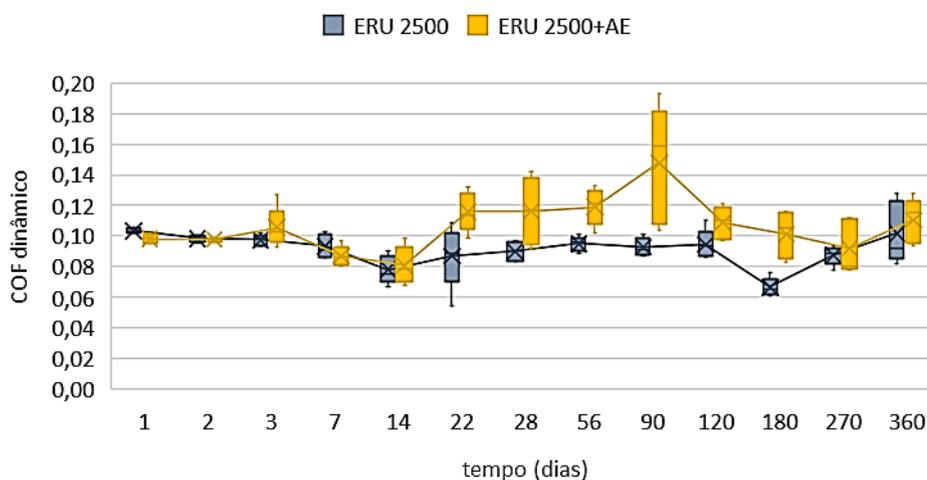
**Figura 27** - COF dinâmico ao longo de 360 dias a 23 °C para as formulações ERU1000 e ERU 1000+AE.

A adição do antiestático no filme com 2500 ppm de erucamida mostrados nas Figuras 28 e 29, resultou em aumento significativo tanto no COF estático como no dinâmico a 23 °C/50% UR. Os valores do COF dinâmico do filme com a adição do antiestático foram superiores (variando de 0,09 a 0,15) ao do filme sem o antiestático (variando de 0,07 a 0,10). Contudo, apesar de ser constatada diferença significativa por Tukey, ao nível de confiança de 95%, esse

incremento não tem impactos em termos práticos, sendo ainda considerado um filme de baixo COF.



**Figura 28** - COF estático ao longo de 360 dias a 23 °C para as formulações ERU 2500 e ERU 2500+AE.



**Figura 29** – COF dinâmico ao longo de 360 dias a 23 °C para as formulações ERU 2500 e ERU 2500+AE.

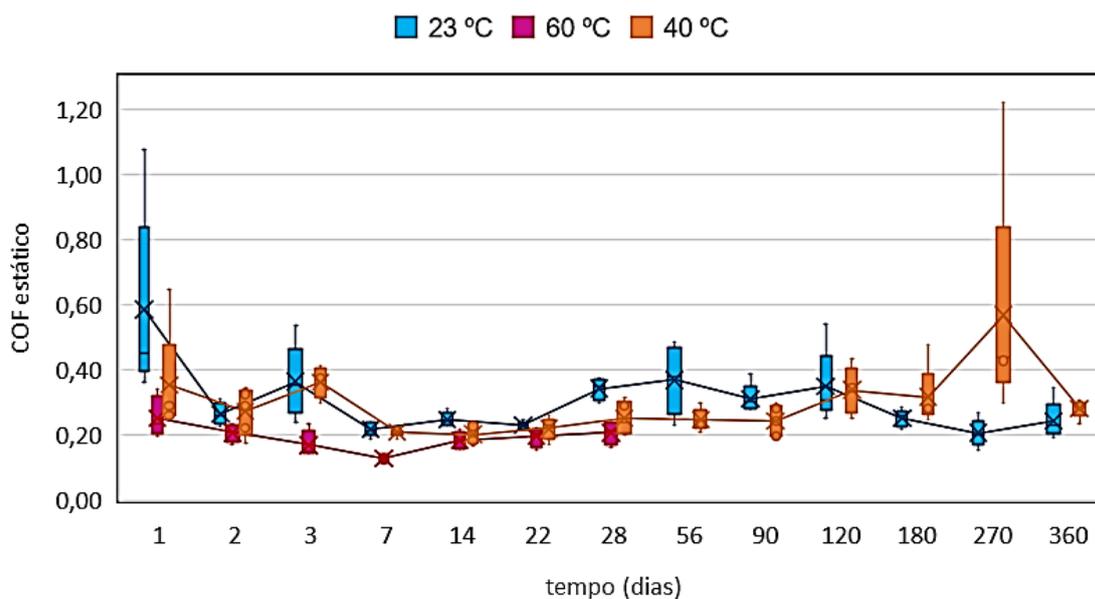
### 5.4.3 Influência do aumento da temperatura de estocagem no COF

Para a formulação com 1000 ppm de erucamida, os valores obtidos a 60 °C foram inferiores aos obtidos a 23 °C tanto para COF estático (Figura 30), quanto para COF dinâmico (Figura 31).

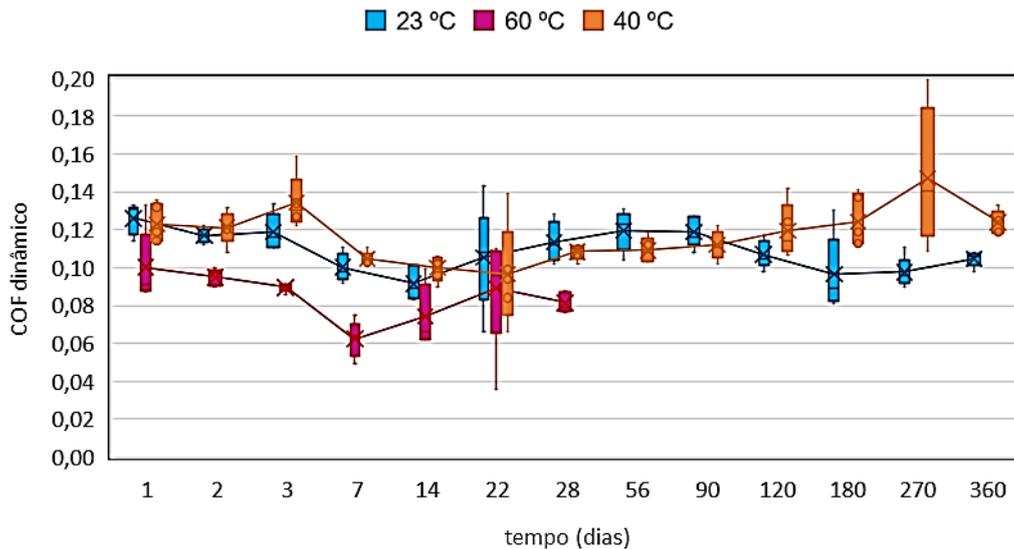
No entanto, comparando o efeito do aumento de 23° C para 40 °C no COF estático, durante 360 dias de condicionamento, o aumento da temperatura promoveu variação durante o período como mostra a Figura 30, e em 360 dias

os valores eram próximos àqueles obtidos quando o filme foi mantido a 23 °C. Desse modo, as diferenças observadas entre a estocagem a 23 °C e a 40 °C, considerando todo o período até 360 dias, não foram significativas ao nível de confiança de 95%.

Para o COF dinâmico os valores à 40 °C, apresentados na Figura 31, tendem a serem maiores que os à 23 °C, principalmente após 120 dias de estocagem. Porém, assim como observado para o COF estático, os valores tomados ao longo de todos o período até 360 dias, entre as duas temperaturas, não tiveram diferença significativa a 95% de confiança.



**Figura 30** - COF estático ao longo de 360 dias a 23 °C e a 40 °C e ao longo de 28 dias a 60 °C para a formulação ERU 1000.

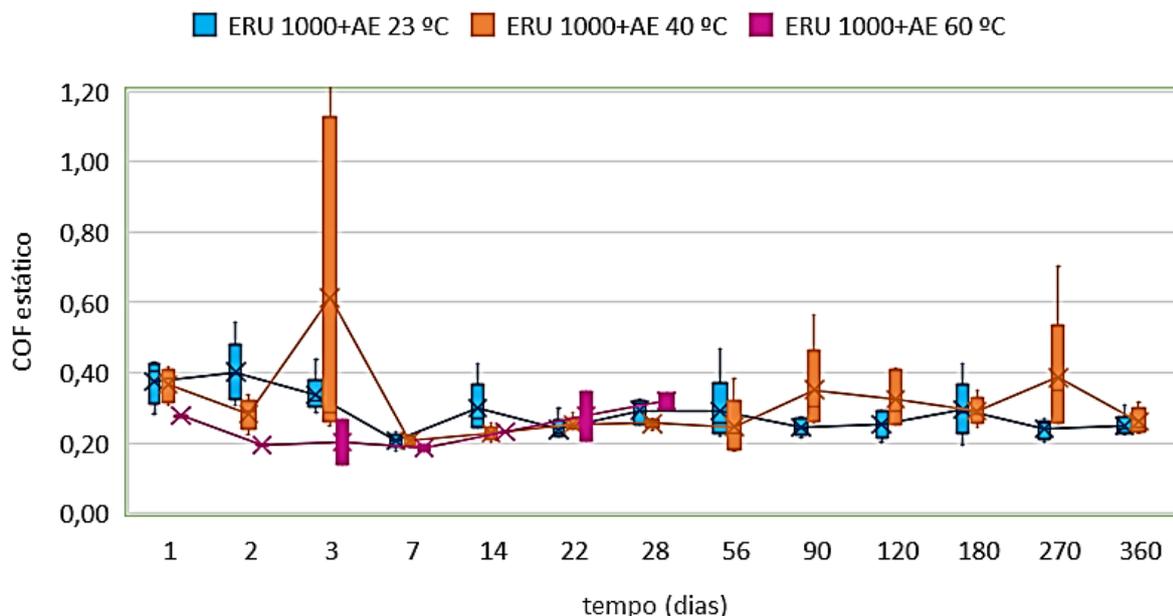


**Figura 31** - COF dinâmico ao longo de 360 dias a 23 °C e a 40 °C e ao longo de 28 dias a 60 °C para a formulação ERU 1000.

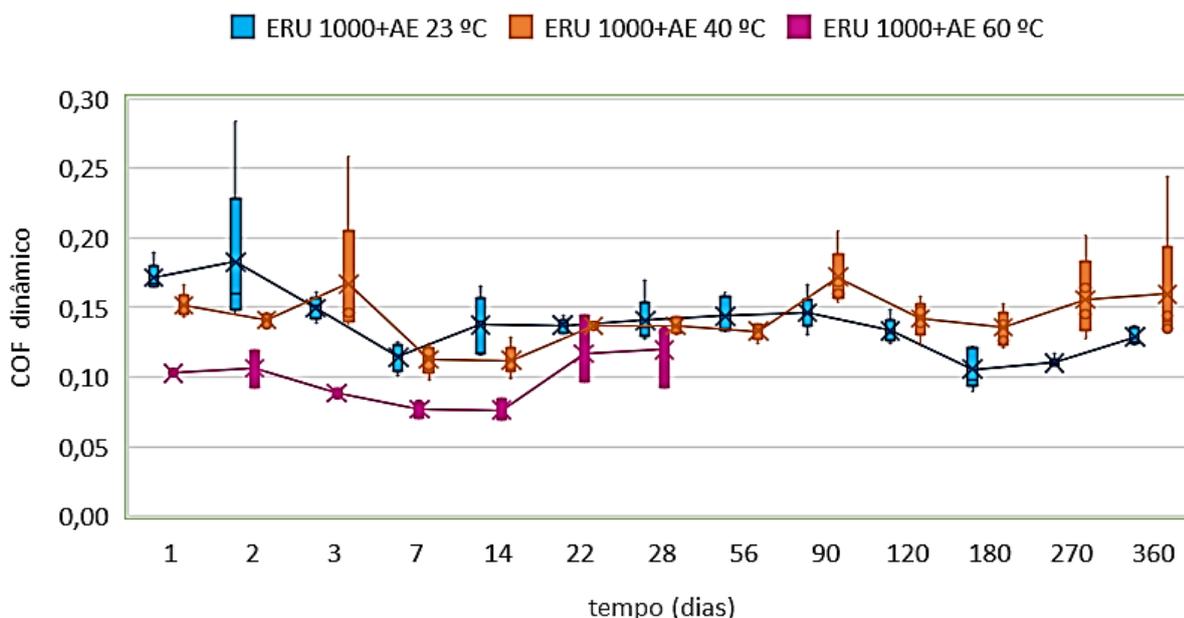
As Figuras 32 e 33 mostram o comportamento do COF estático e do COF dinâmico nos filmes com 1000 ppm de erucamida acrescidos de antiestático, com o aumento da temperatura de estocagem.

O aumento da temperatura de estocagem, não teve influência no COF estático das amostras ERU 1000+AE.

Para o COF dinâmico, à 60° C, os valores obtidos foram menores que para as demais temperaturas. Já para os filmes estocados à 40 °C houve um aumento significativo, com 95% de confiança, no longo prazo (a partir de 90 até 360 dias), quando comparado ao estocado a 23°C, o que não ocorreu no curto prazo (até 28 dias). Uma hipótese, segundo Shuler (2004), para esse aumento de COF é que ele possivelmente foi causado pelo aumento de temperatura, que favoreceu o movimento aleatório das moléculas e assim facilitou a migração contrária do deslizador, ou seja, ele voltou a se dispersar no filme invés de se manter em camadas na superfície.



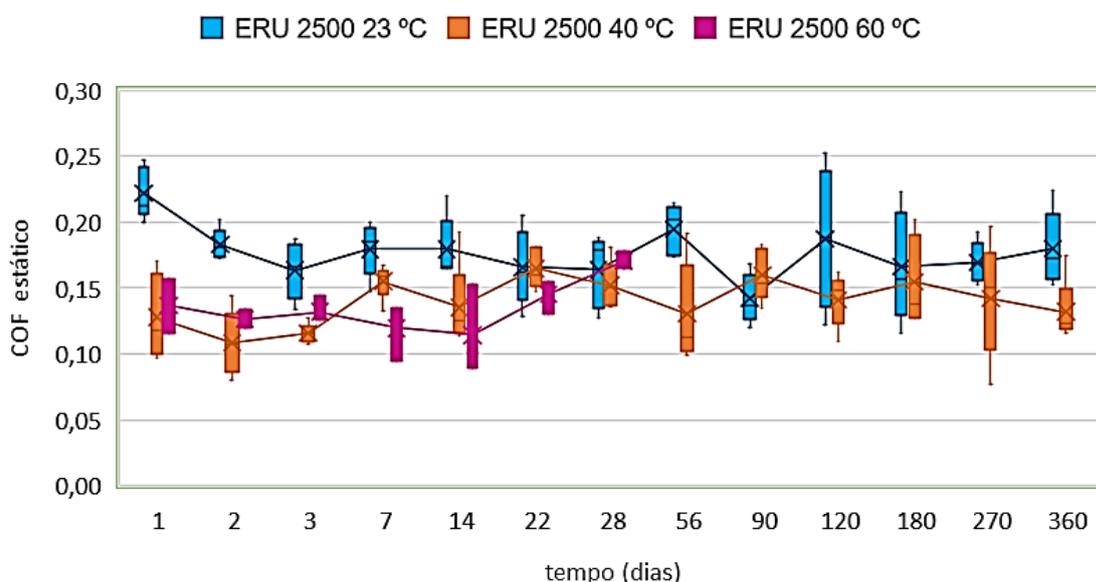
**Figura 32** - COF estático ao longo de 360 dias a 23 °C e a 40 °C e ao longo de 28 dias a 60 °C para a formulação ERU 1000+AE.



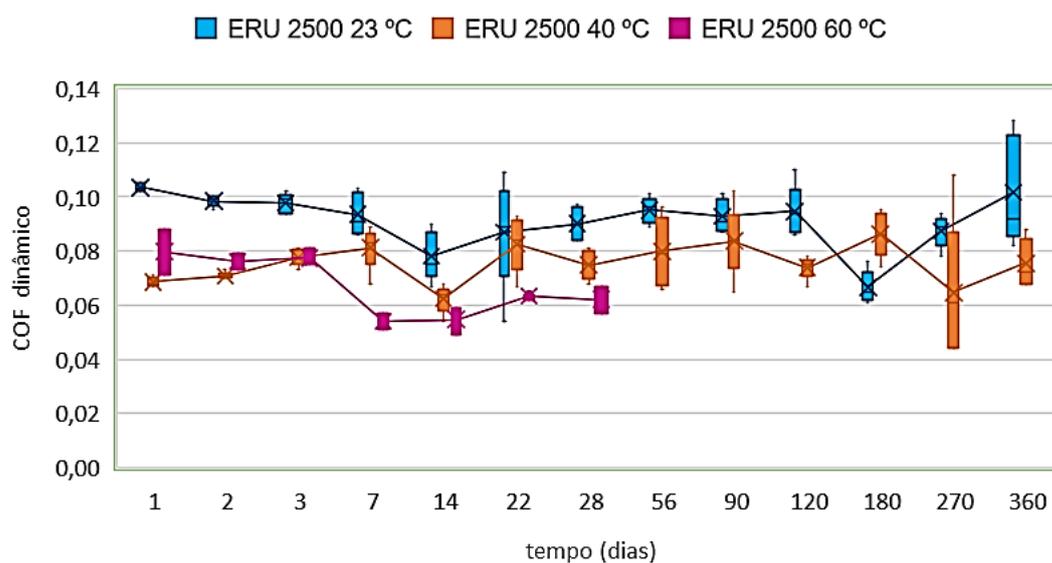
**Figura 33** - COF dinâmico ao longo de 360 dias a 23 °C e a 40 °C e ao longo de 28 dias a 60 °C para a formulação ERU 1000+AE.

Para os filmes com 2500 ppm de erucamida o aumento da temperatura de estocagem de 23 °C para 40 °C não causou diferença significativa a 95% de confiança no COF estático e no dinâmico, como mostram as Figuras 34 e 35,

respectivamente. Já o aumento para 60 °C levou o COF dinâmico a valores significativamente menores que a 23 °C, a 95% de confiança.



**Figura 34** - COF estático ao longo de 360 dias a 23 °C e a 40 °C e ao longo de 28 dias a 60 °C para a formulação ERU 2500.



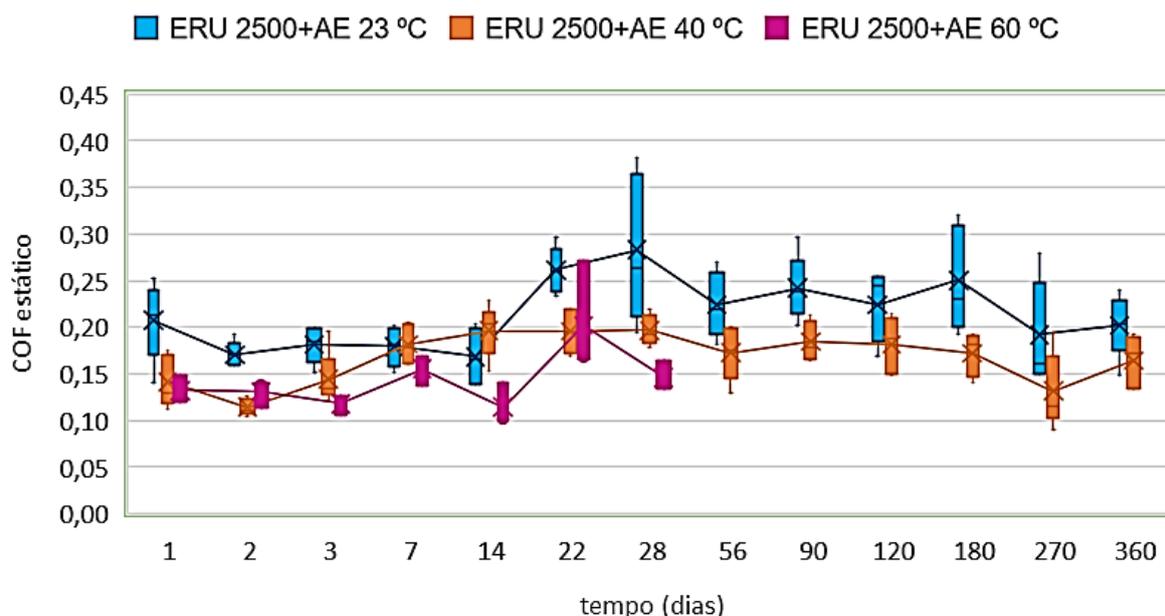
**Figura 35** - COF dinâmico ao longo de 360 dias a 23 °C e a 40 °C e ao longo de 28 dias a 60 °C para a formulação ERU 2500.

O COF estático dos filmes com 2500 ppm de erucamida acrescidos de antiestático (ERU 2500+AE), Figura 36, não foi afetado pelo aumento da temperatura (40 °C e 60 °C), ao nível de confiança de 95%, nos primeiros 14

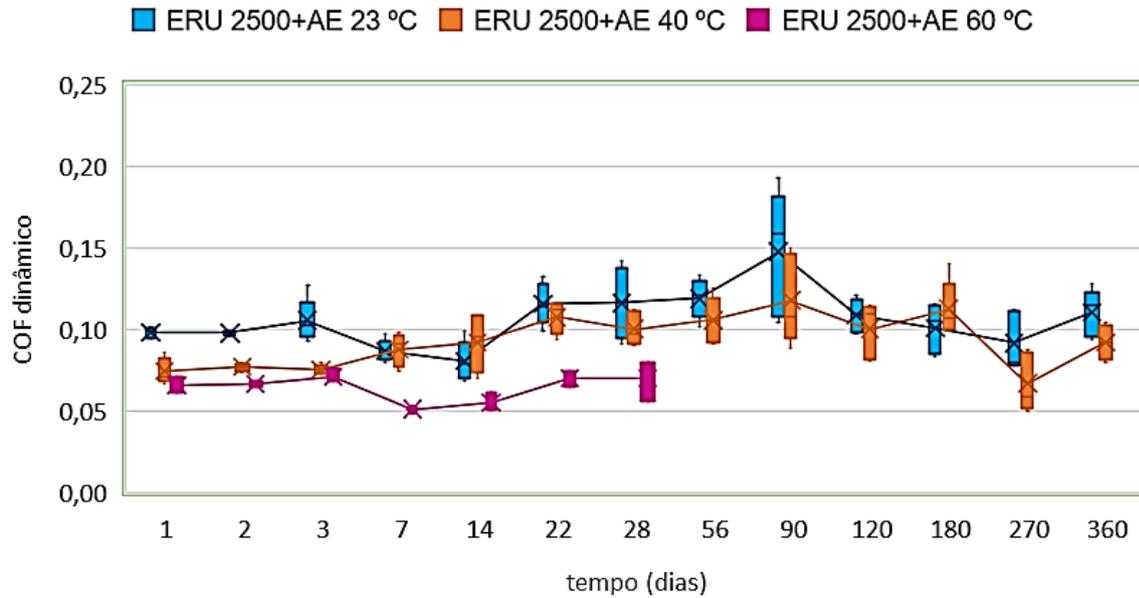
dias de estocagem. Contudo, a partir de 21 dias se observou menores valores de COF estático para os filmes em alta temperatura, em relação àquele a 23 °C. No entanto, durante todo o período de estocagem, em todas as três temperaturas estudadas, os valores obtidos, em média 0,05 a 0,15, são aceitáveis em linhas automáticas.

Quando se avalia o COF dinâmico, o aumento da temperatura de 23 °C para 60 °C levou a valores inferiores durante todo o período de condicionamento. O aumento de 23 °C para 40 °C causou diminuição dos valores de COF apenas nos três primeiros dias e após esse período não houve diferença significativa ao nível de confiança de 95% (Figura 37). No entanto, durante todo o período de estocagem, em todas as três temperaturas estudadas, os valores obtidos, sempre abaixo de 0,15, classificam os filmes como de alto deslizamento.

Assim, como observado para a amostra ERU 1000, a adição do antiestático na formulação do filme ERU 2500 não alterou o comportamento dos filmes em relação ao aumento da temperatura.



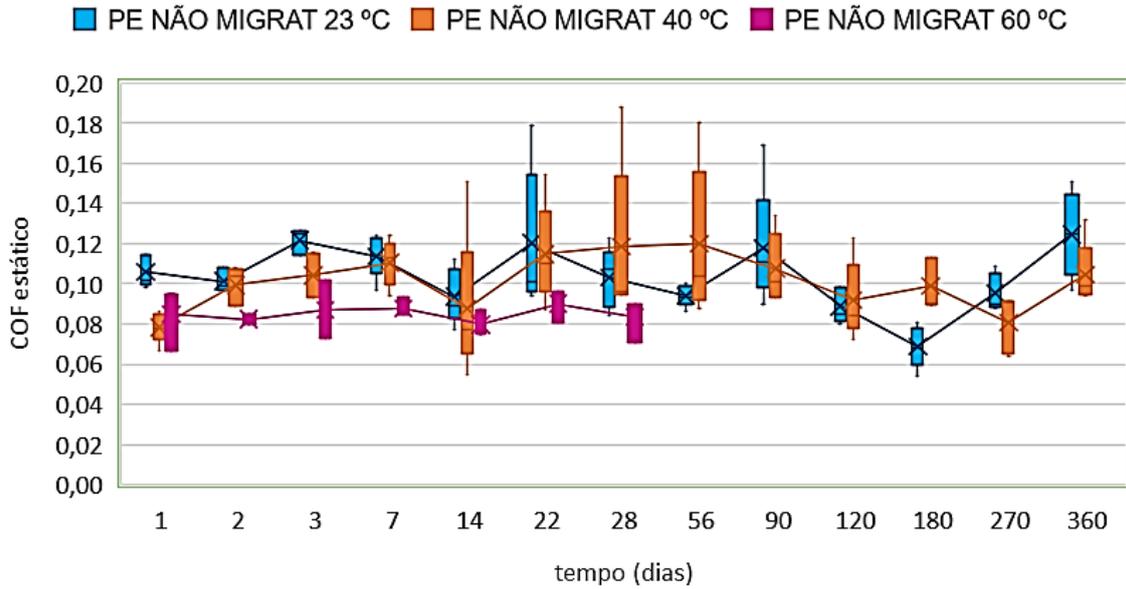
**Figura 36** - COF estático ao longo de 360 dias a 23 °C e a 40 °C e ao longo de 28 dias a 60 °C para a formulação ERU 2500+AE.



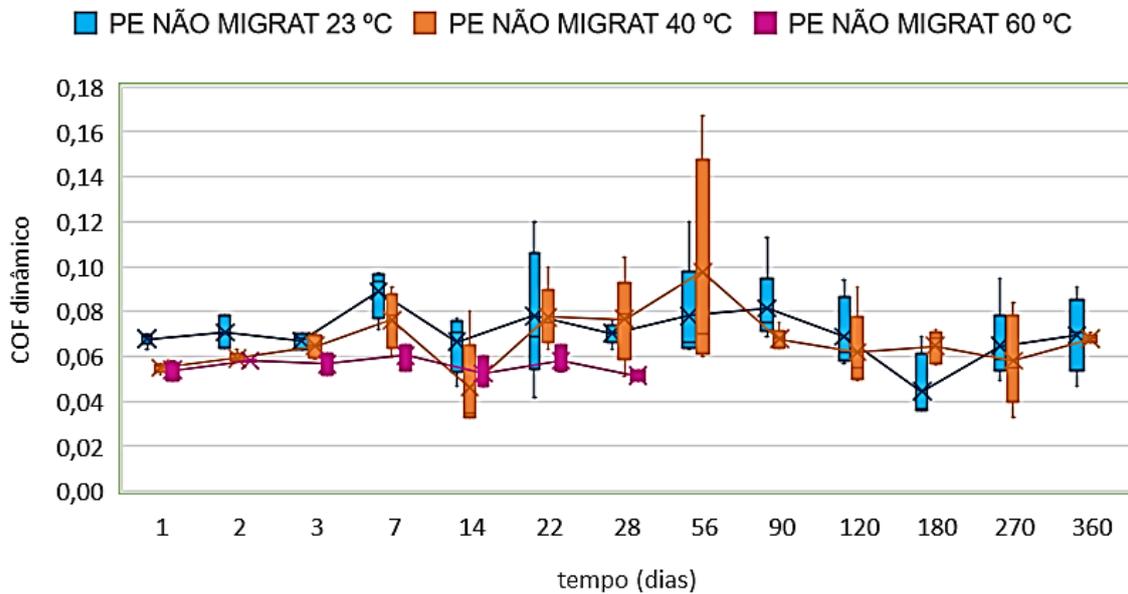
**Figura 37-** COF dinâmico ao longo de 360 dias a 23 °C e a 40 °C e ao longo de 28 dias a 60 °C para a formulação ERU 2500+AE.

Comparada às demais formulações, a amostra PE NÃO MIGRAT apresentou os menores valores de COF estático e dinâmico, em todo o período de estudo.

O aumento da temperatura de 23 °C para 60 °C provocou a diminuição dos valores de COF nos 28 dias de estocagem, enquanto o aumento para 40 °C não promoveu diferença significativa ao nível de 5%, para ambos os coeficientes de atrito, como apresentado nas Figuras 38 e 39.



**Figura 38** - COF estático ao longo de 360 dias a 23 °C e a 40 °C e ao longo de 28 dias a 60 °C para a formulação PE NÃO MIGRAT.



**Figura 39** – COF dinâmico ao longo de 360 dias a 23 °C e a 40 °C e ao longo de 28 dias a 60 °C para a formulação PE NÃO MIGRAT.

Submetendo a análises estatísticas de covariância todos os dados de COF estático e dinâmico para as formulações, tempos e temperaturas estudados, foi constatada uma correlação forte (0,96) entre tempo e temperatura, inversamente proporcional (negativa). Isso significa que o aumento

da temperatura e a redução do tempo de estocagem, produzem o mesmo efeito que a estocagem a 23 °C/50% UR sobre o COF estático e dinâmico, em todas as formulações estudadas. Ou seja, os valores de COF obtidos na estocagem por 28 dias a 60 °C são estatisticamente iguais aos dados de 360 dias a 23 °C/50% UR e a 120 dias a 40 °C, conforme observado nas Tabelas 05 e 06. Dessa forma, pode-se afirmar que para as amostras de PELBD monocamada avaliadas, estudos de monitoramento do COF podem ser realizados com redução do tempo, expondo o filme a temperaturas mais altas. As Tabelas 05 e 06 apresentam os valores de COF para as amostras monocamadas ao final das condições de estocagem estudadas.

**Tabela 05 – COF estático ao final da estocagem.**

Época Formulações	28 dias a 60 °C	120 dias a 40 °C	360 dias a 23 °C
PE PURO	2,18 ± 0,240a	2,11 ± 0,396a	1,06 ± 0,142a
PE AE	1,07 ± 0,332b	1,81 ± 0,751b	
ERU 1000	0,21 ± 0,034c	0,34 ± 0,072c	0,24 ± 0,061c
ERU 1000 + AE	0,27 ± 0,036d	0,32 ± 0,081d	0,25 ± 0,033d
ERU 2500	0,16 ± 0,027e	0,14 ± 0,02e	0,18 ± 0,028e
ERU 2500 + AE	0,15 ± 0,079f	0,18 ± 0,03f	0,20 ± 0,033f
NÃO MIGRAT	0,08 ± 0,015g	0,09 ± 0,019g	0,12 ± 0,021g

*Valores referentes a média de cinco determinações ± desvio padrão*

*Letras iguais em cada linha (mesma formulação) não diferem significativamente ao nível de 95% de confiança ( $p < 0,05$ )*

**Tabela 06 – COF dinâmico ao final da estocagem.**

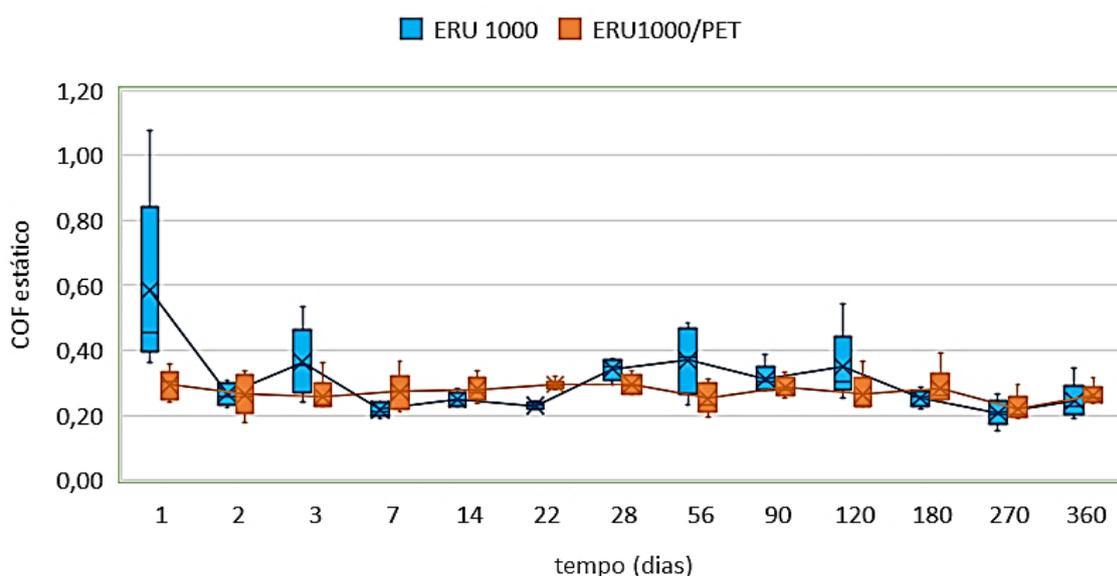
Época Formulações	28 dias a 60 °C	120 dias a 40 °C	360 dias a 23 °C
PE PURO	1,07 ± 0,30b	1,46 ± 0,42b	0,54 ± 0,06a
PE AE	0,69 ± 0,30c	1,07 ± 0,22c	
ERU 1000	0,08 ± 0,02d	0,12 ± 0,02d	0,11 ± 0,01d
ERU 1000 + AE	0,12 ± 0,02e	0,14 ± 0,01e	0,13 ± 0,01e
ERU 2500	0,06 ± 0,01f	0,07 ± 0,01f	0,10 ± 0,03f
ERU 2500 + AE	0,07 ± 0,02g	0,10 ± 0,02g	0,11 ± 0,02g
NÃO MIGRAT	0,06 ± 0,01h	0,06 ± 0,02h	0,08 ± 0,01h

*Valores referentes a média de cinco determinações ± desvio padrão*

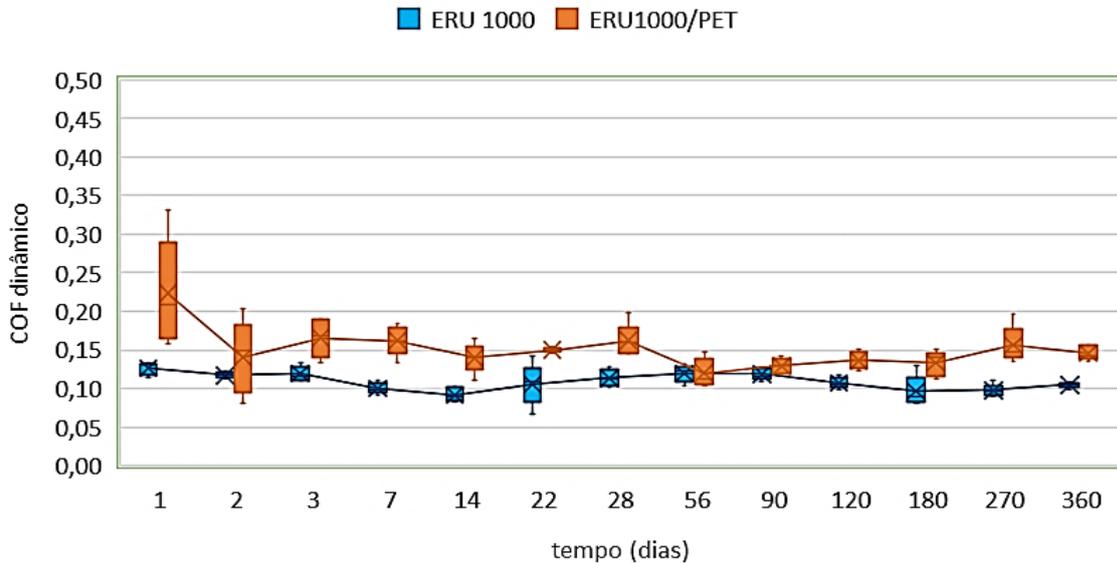
*Letras iguais em cada linha (mesma formulação) não diferem significativamente ao nível de 95% de confiança ( $p < 0,05$ )*

#### 5.4.4 Influência da laminação com filme PET no COF

A laminação não teve efeito significativo ao nível de 95% de confiança, no COF estático (face interna PE vs face interna PE) do filme com 1000 ppm de erucamida na estocagem a 23 °C/50 % UR por 360 dias, como visto na Figura 40. Contudo, a laminação causou um aumento significativo com 95% de confiança no COF dinâmico, em todo o período de estocagem a 23 °C/50% UR (Figura 41). Mesmo com esse aumento o filme ERU1000/PET continua sendo classificado como baixo COF (abaixo de 0,20, segundo a ASTM D 4635 (2016)).

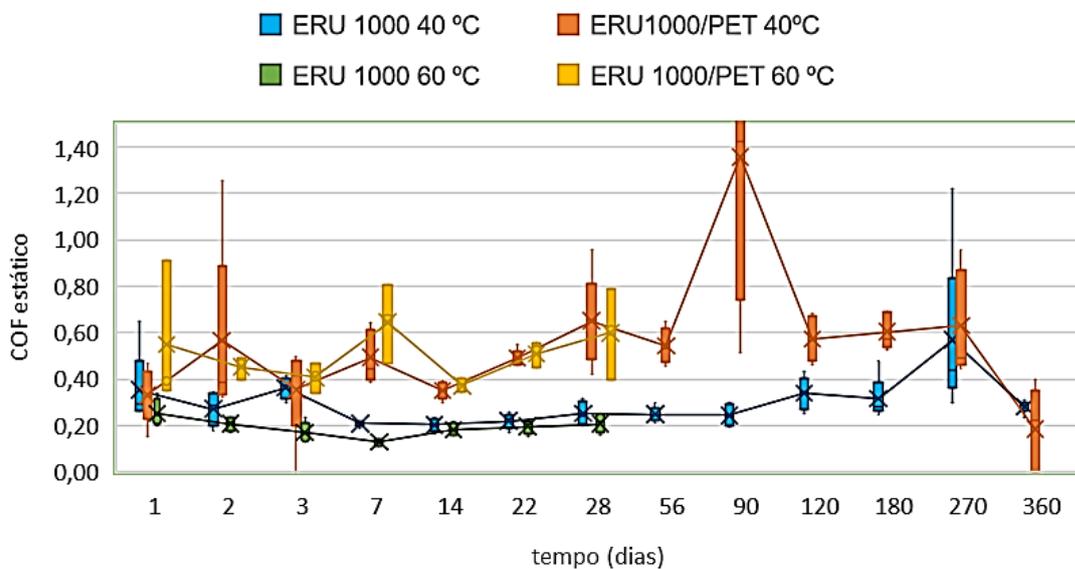


**Figura 40** - COF estático ao longo de 360 dias a 23 °C para a formulação ERU 1000 sem e com laminação com PET.

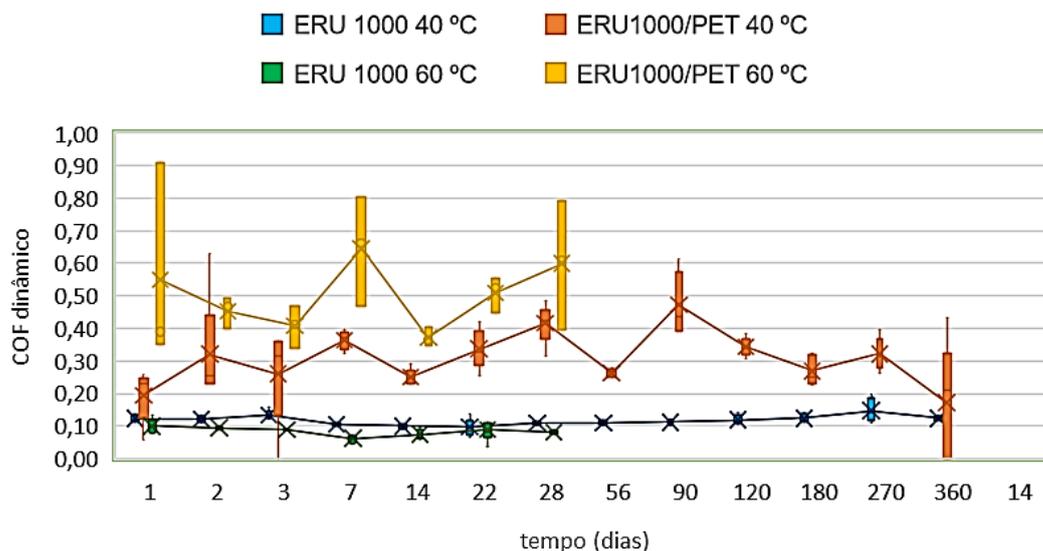


**Figura 41** - COF dinâmico ao longo de 360 dias a 23 °C para a formulação ERU 1000 sem e com laminação com PET.

Quando os mesmos filmes são expostos a temperaturas mais altas, o COF estático e o dinâmico são elevados a valores que os caracterizam como filmes de médio COF (de 0,20 a 0,50, segundo ASTM D 4635 (2016)) a alto COF (acima de 0,50, segundo a mesma norma), principalmente na estocagem a 60 °C, como vemos nas Figuras 42 e 43.



**Figura 42** - COF estático ao longo de 28 dias a 60 °C e 360 dias a 40 °C para a formulação ERU 1000 sem e com laminação com PET.

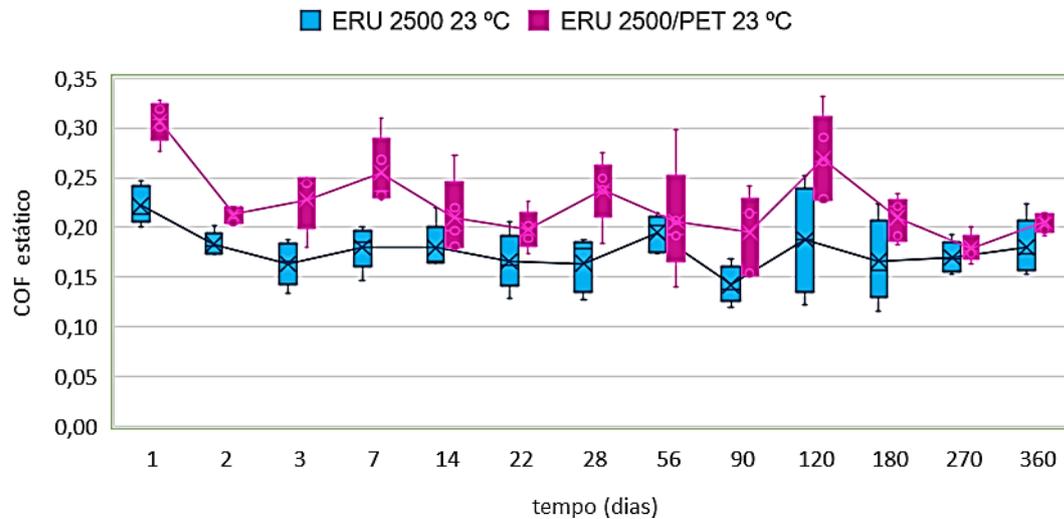


**Figura 43** - COF dinâmico ao longo de 28 dias a 60 °C e 360 dias a 40 °C para a formulação ERU 1000 sem e com laminação com PET.

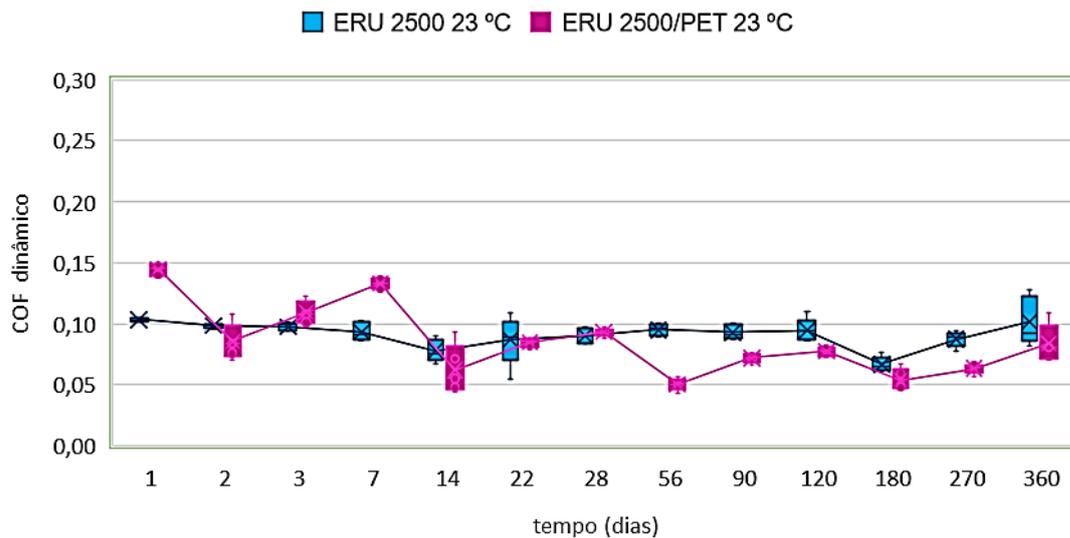
Os dados obtidos a 23 °C constataram que para filmes de PELBD com 1000 ppm de erucamida, a laminação com filme PET causa interferência na camada de PELBD, aumentando seu COF dinâmico, e esse efeito é potencializado pelo aumento da temperatura, que resulta em aumento significativo não somente no COF dinâmico, como também no estático. No fenômeno agem dois fatores: 1) o adesivo e o próprio filme de PET são polares, atraindo as moléculas de erucamida para a face externa, reduzindo assim a quantidade de deslizante na face interna, na qual foi medido o COF, e 2) a mobilidade molecular é facilitada com a elevação da temperatura.

Já os filmes com 2500 ppm de erucamida a 23 °C não apresentaram aumento do COF estático e dinâmico, após a laminação, significativo a 95% de confiança, como mostram as Figuras 44 e 45. Quando condicionados a 40 °C e a 60 °C, Figuras 46 e 47, houve aumento significativo do COF estático e dinâmico a 95% de confiança, porém o COF dinâmico manteve as médias ainda dentro da faixa de baixo COF (até 0,20). Esses resultados demonstram que o COF do filme com 2500 ppm de erucamida é menos suscetível à laminação com PET que aquele com 1000 ppm, mesmo com o aumento de temperatura. Rawls et al. (2012) já haviam demonstrado que a erucamida não migra completamente para a superfície do filme, ficando uma quantidade dispersa no interior do filme,

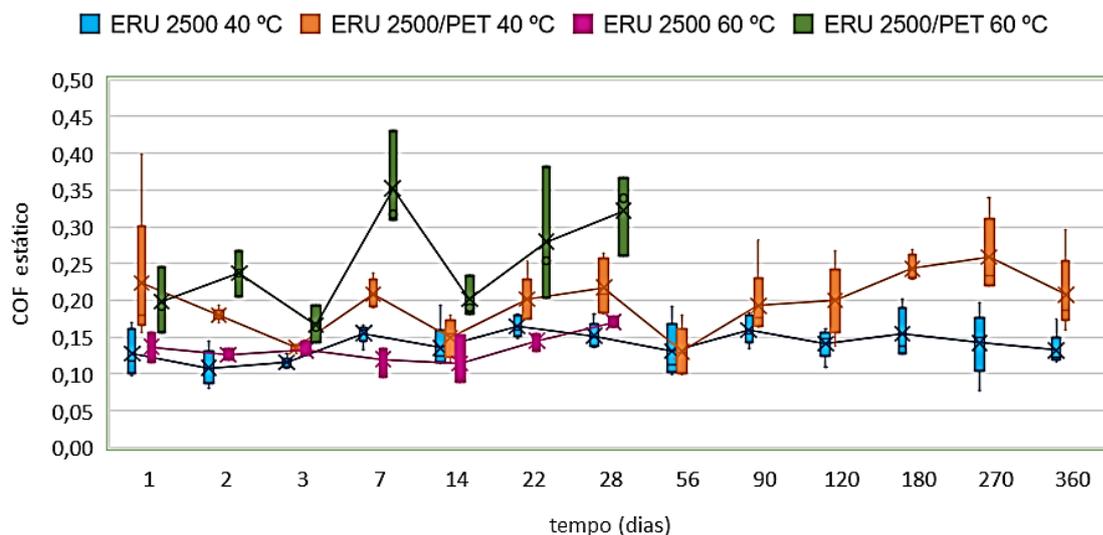
como um reservatório, em função da quantidade inicial adicionada. Assim, o filme com maior concentração de erucamida tem capacidade de repor a erucamida atraída pelo adesivo e pelo filme PET (polar) e, por isso, é menos susceptível à laminação, o que justifica maior dosagem da erucamida.



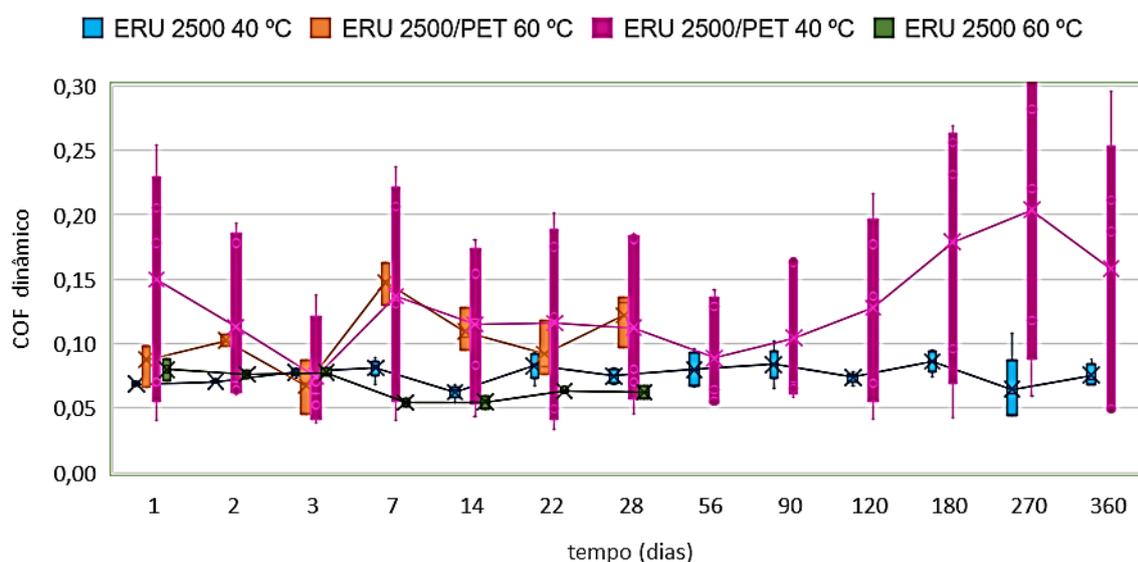
**Figura 44** - COF estático ao longo de 360 dias a 23 °C com e sem laminação com PET para a formulação ERU 2500.



**Figura 45** - COF dinâmico ao longo de 360 dias a 23 °C com e sem laminação com PET para a formulação ERU 2500.



**Figura 46** - COF estático ao longo de 28 dias a 60 ° e 360 dias a 40 °C com e sem laminação com PET para a formulação ERU 2500.

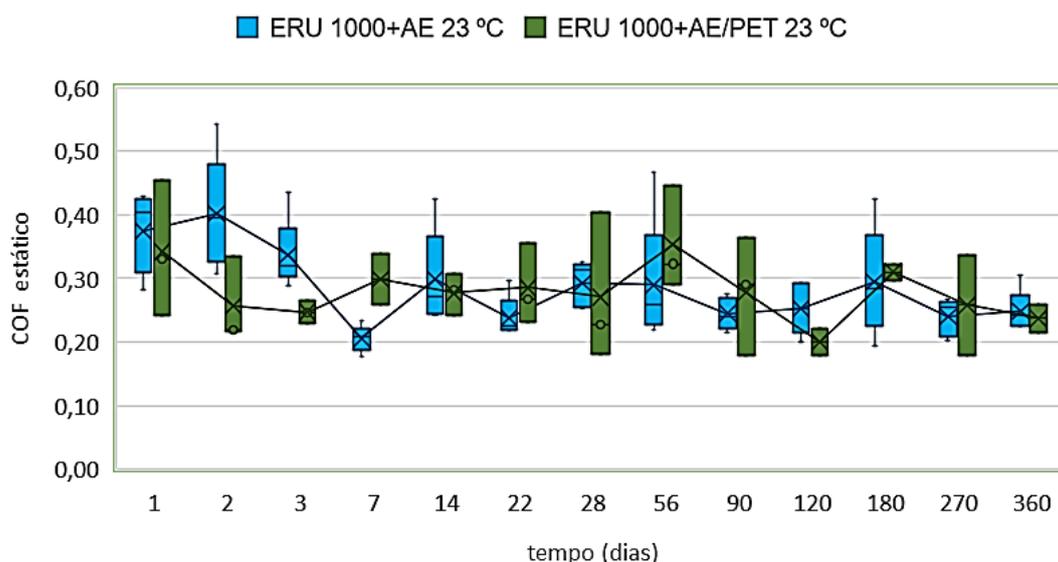


**Figura 47** - COF dinâmico ao longo de 28 dias a 60 ° e 360 dias a 40 °C com e sem laminação com PET para a formulação ERU 2500.

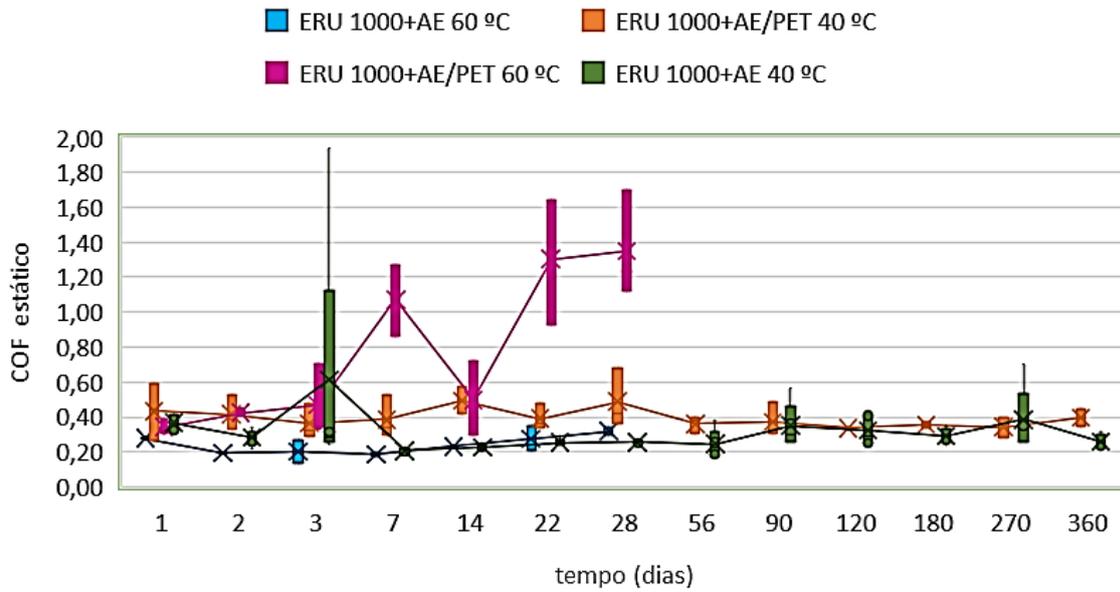
As Figuras 48 a 51 mostram a influência do aditivo antiestático nos filmes com 1000 ppm de erucamida laminados.

A laminação não provocou alteração nos valores de COF estático para as condições de 23 °C e de 40 °C. Porém na estocagem a 60 °C houve aumento significativo dos valores de COF estático, como reportado nas Figuras 48 e 49.

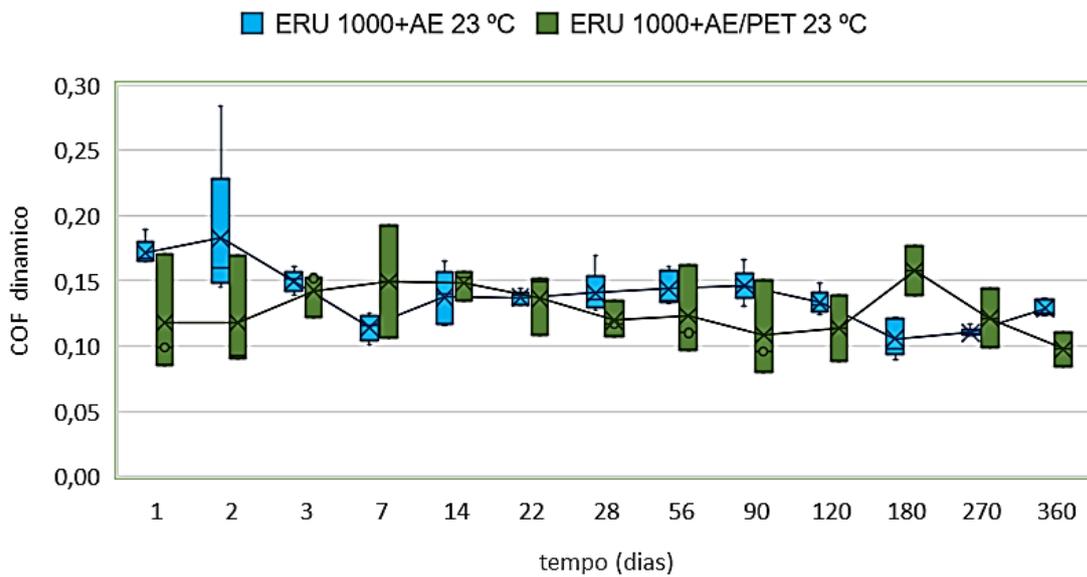
O COF dinâmico não foi alterado pela laminação com PET na estocagem a 23 °C, Figura 50. Já quando sob temperaturas mais altas, 40 °C e 60 °C, ocorreu aumento significativo de seus valores, Figura 51, sendo que a 60 °C foram atingidos valores de COF dinâmico que classificam a amostra ERU 1000+AE/PET na faixa de alto COF (acima de 0,50).



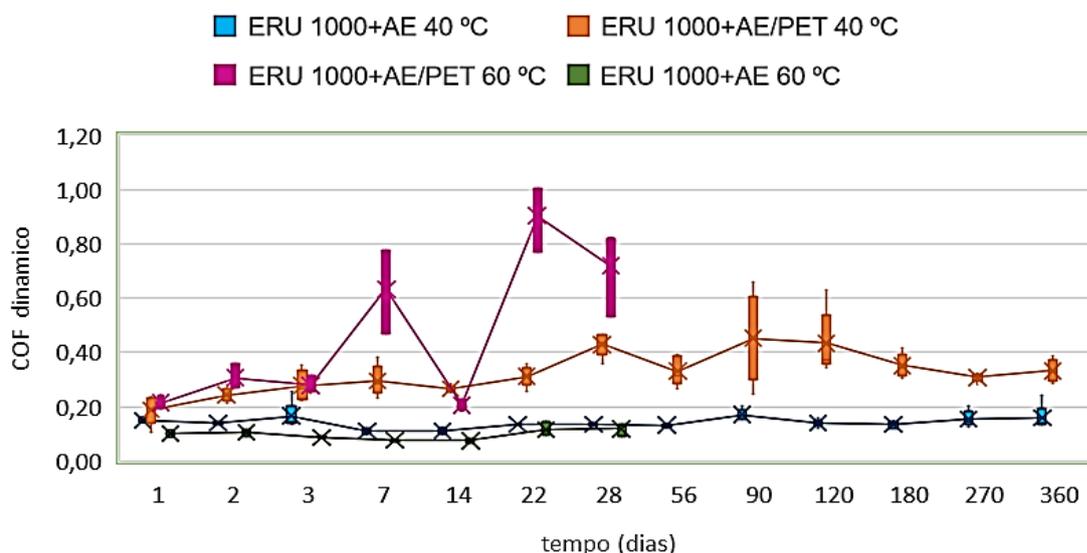
**Figura 48** - COF estático ao longo de 360 dias a 23 °C, com e sem laminação com PET para a formulação ERU 1000+AE.



**Figura 49** – COF estático ao longo de 28 dias a 60 °C e 360 dias a 40 °C com e sem laminação com PET para a formulação ERU 1000+AE

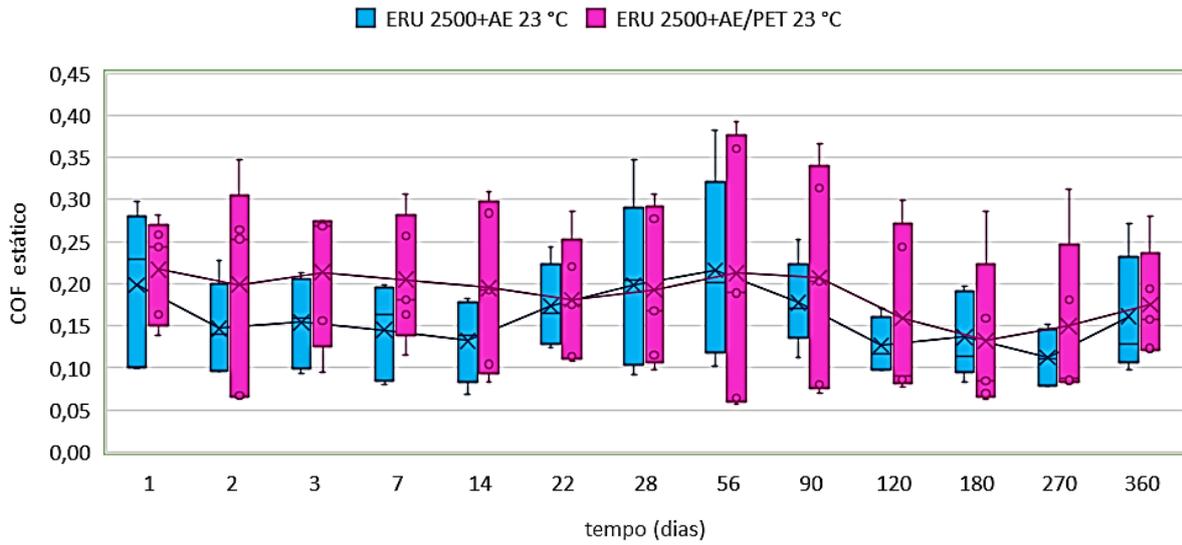


**Figura 50** – COF dinâmico ao longo de 360 dias a 23 °C, com e sem laminação com PET para a formulação ERU 1000+AE.

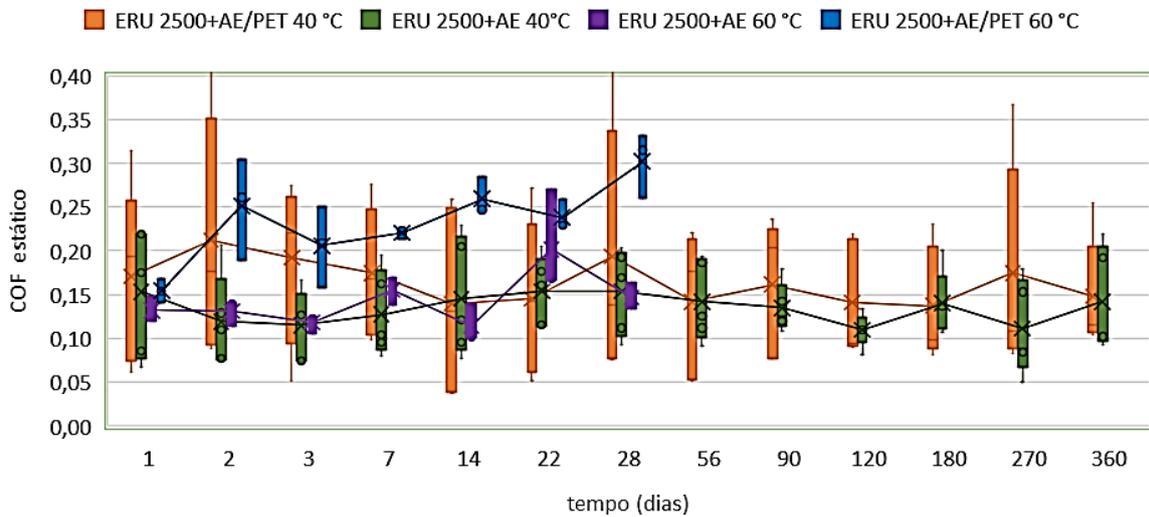


**Figura 51** – COF dinâmico ao longo de 28 dias a 60 °C e 360 dias a 40 °C para a formulação ERU 1000+AE sem e com laminação com PET

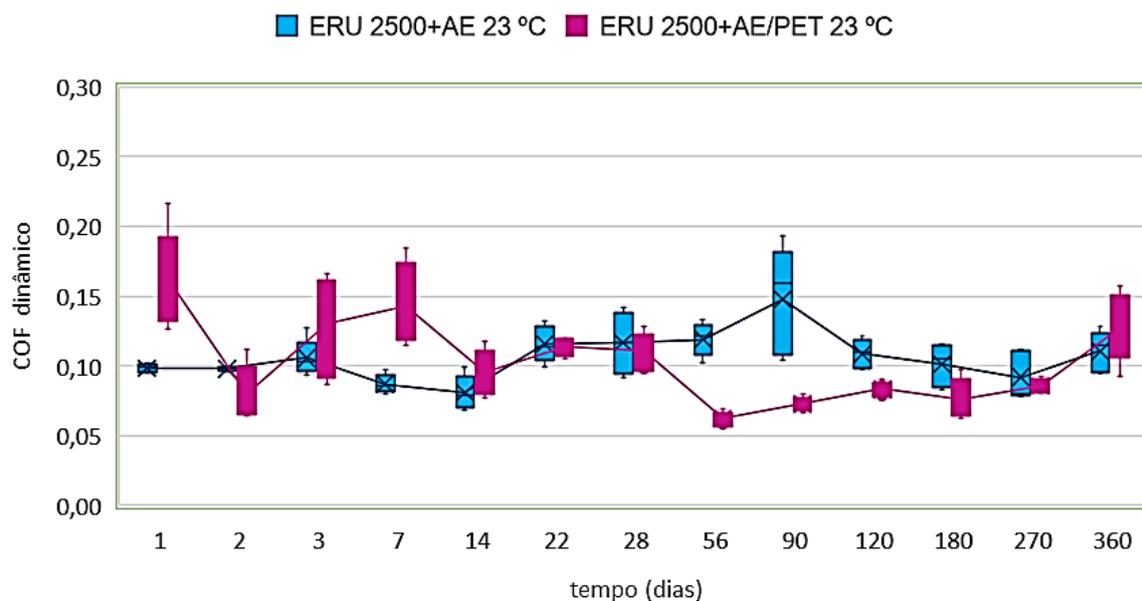
Nas Figuras 52 a 55 estão os resultados para o filme com 2500 ppm de erucamida com acréscimo de antiestático, submetido a laminação com PET. Somente o COF estático na condição de 60 °C apresentou aumento significativo com a laminação, Figura 52. As variações a 23 °C e a 40 °C para o COF estático, Figuras 52 e 53, e as variações do COF dinâmico nas três temperaturas de estocagem, que podem ser vistas nas Figuras 54 e 55, entre o filme não laminado e o laminado não foram significativas com confiança de 95%. Assim, o filme PE ERU 2500+AE suporta melhor a laminação do que filme PE ERU 1000+AE, inclusive com o aumento de temperatura a 40 °C e a 60 °C, sem aumento significativo do COF dinâmico da camada de PELBD, estando em todos os períodos com COF dinâmico na faixa de alto deslizamento (até 0,20). Nesse caso também se justificaria a maior dosagem de erucamida, se o objetivo for um filme de baixo COF.



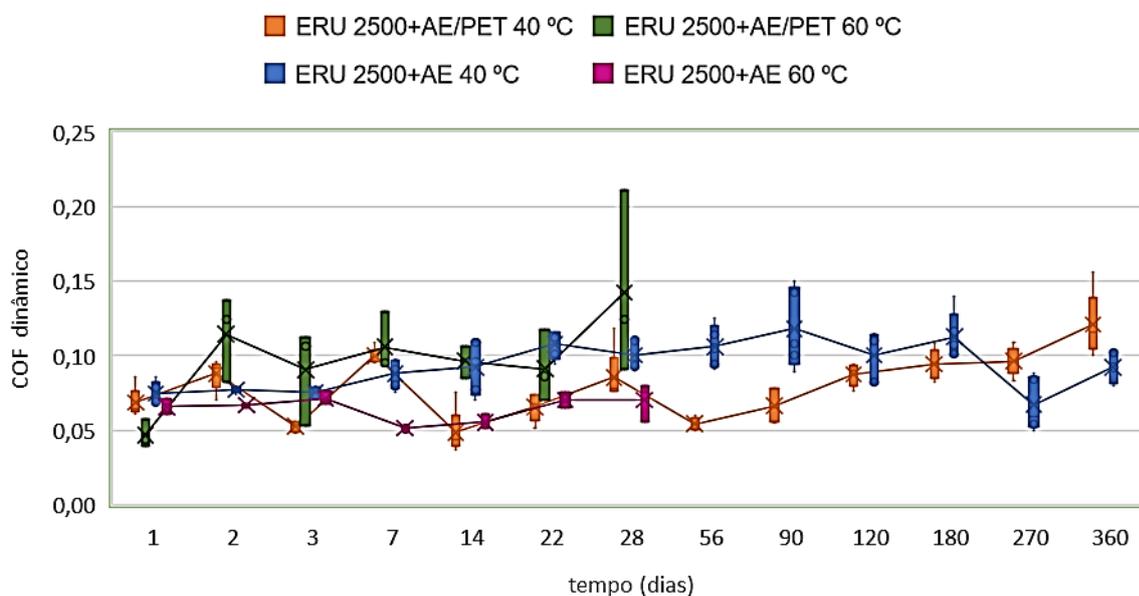
**Figura 52** - COF estático ao longo de 360 dias a 23 °C, com e sem laminação com PET para a formulação ERU 2500+AE.



**Figura 53** - COF estático ao longo de 28 dias a 60 °C e 360 dias a 40 °C para a formulação ERU 2500+AE sem e com laminação com PET.



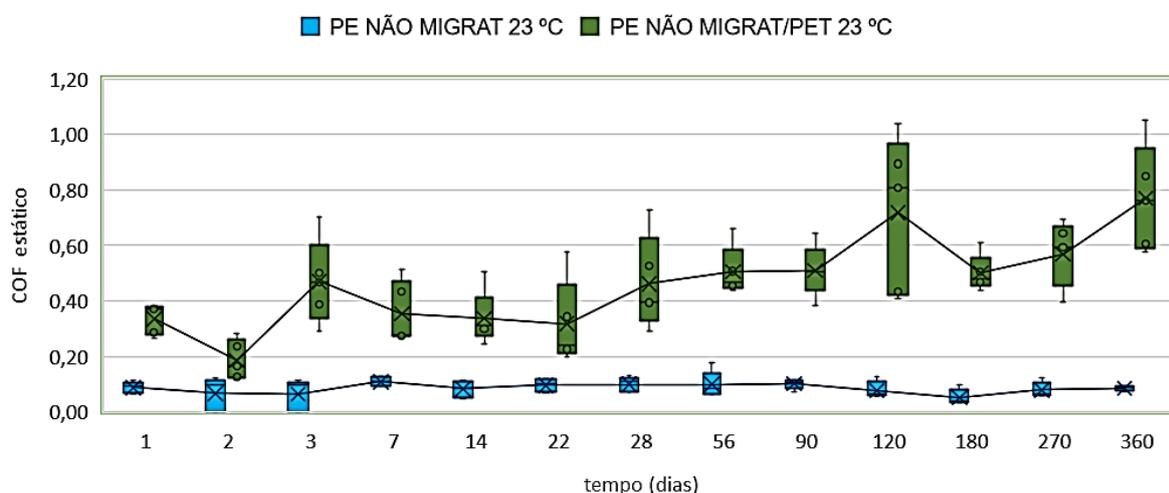
**Figura 54** - COF dinâmico ao longo de 360 dias a 23 °C, com e sem laminação com PET para a formulação ERU 2500+AE.



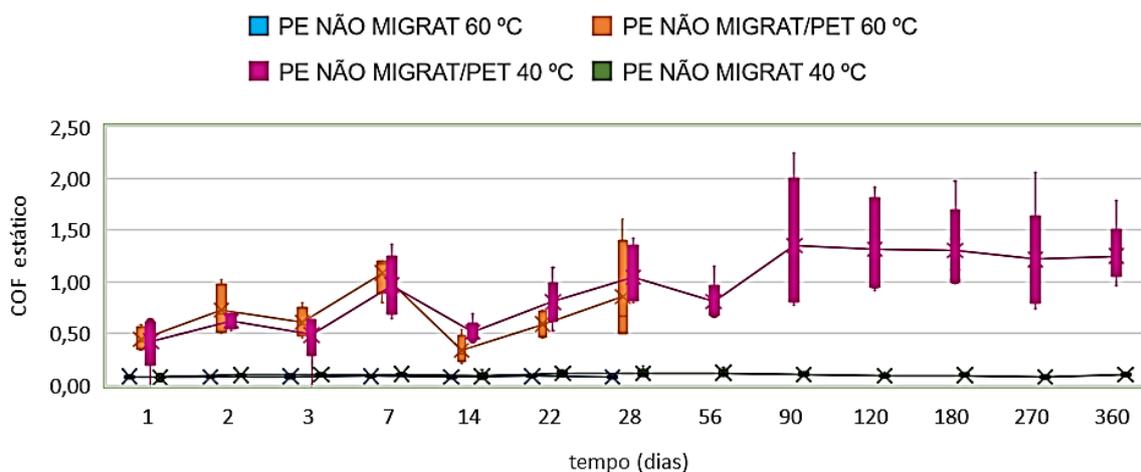
**Figura 55** - COF dinâmico ao longo de 28 dias a 60 °C e 360 dias a 40 °C para a formulação ERU 2500+AE sem e com laminação com PET.

O filme com a aditivação não migratória foi o mais sensível à laminação. O COF estático teve aumento significativo nas condições de estocagem de 23 °C, 40 °C e 60 °C, como mostram as Figuras 56 e 57. A média do COF dinâmico a 23 °C subiu do intervalo de 0,04 a 0,09 para um intervalo de 0,14 a 0,72, sendo esse máximo a 360 dias, como visto na Figura 58. Os valores

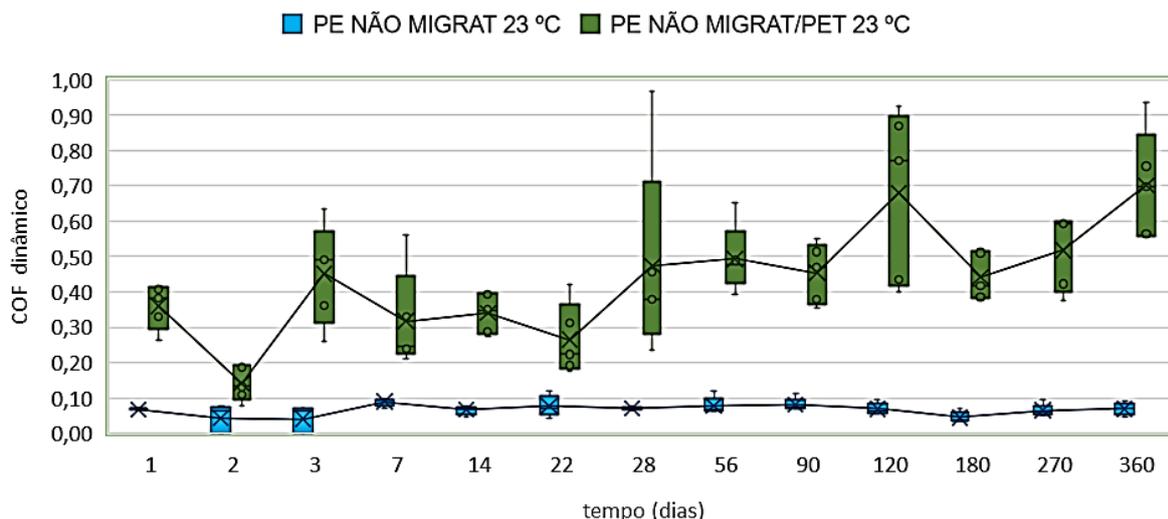
obtidos a 40 °C e a 60 °C, que estão na Figura 59, tiveram um incremento ainda maior no COF dinâmico, da faixa 0,05 a 0,10 sem laminação para a faixa de 0,49 a 0,96 com laminação, o que leva o filme de um patamar de baixo COF para alto COF, segundo a ASTM D4635 (2016).



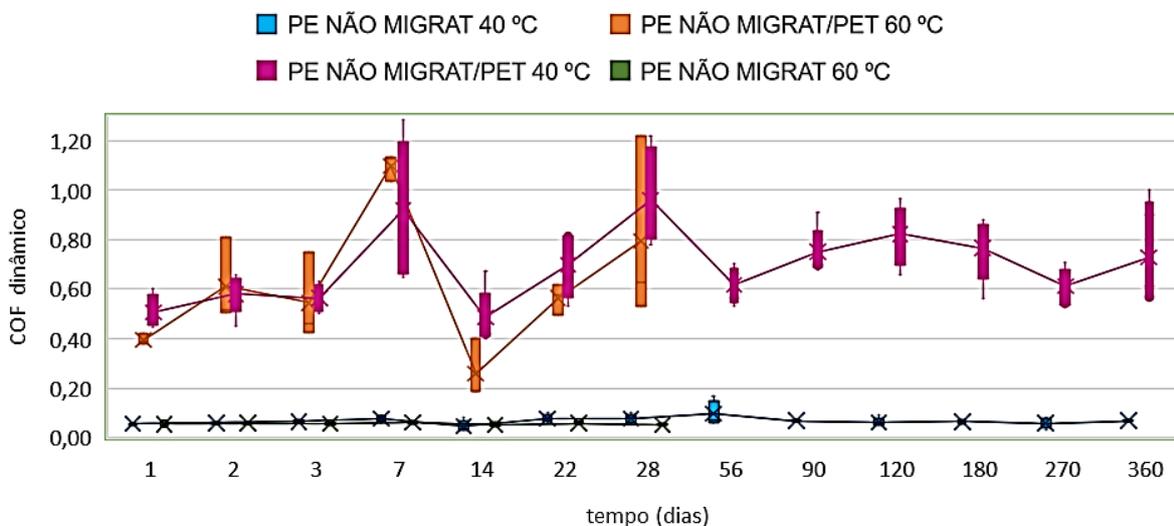
**Figura 56** - COF estático ao longo de 360 dias a 23 °C, com e sem laminação com PET para a formulação PE NÃO MIGRAT.



**Figura 57** - COF estático ao longo de 28 dias a 60 °C e 360 dias a 40 °C para a formulação PE NÃO MIGRAT sem e com laminação com PET.



**Figura 58** - COF dinâmico ao longo de 360 dias a 23 °C, com e sem laminação com PET para a formulação PE NÃO MIGRAT.



**Figura 59** - COF dinâmico ao longo de 28 dias a 60 °C e 360 dias a 40 °C para a formulação PE NÃO MIGRAT sem e com laminação com PET.

Submetendo a análises estatísticas de covariância todos os dados de COF estático e dinâmico para todas as formulações, tempos e temperaturas estudados com os filmes laminados com PET, foi constatada uma correlação forte (0,95) entre tempo e temperatura, inversamente proporcional (negativa). Assim, também para filmes laminados de PET/PELBD aditivados com erucamida nos níveis adotados nesse trabalho, estudos de monitoramento do COF podem ser realizados com redução do tempo, expondo o filme a temperaturas mais

altas. Isso significa que o aumento da temperatura e a redução do tempo de estocagem, produzem o mesmo efeito que a estocagem a 23 °C/50% UR sobre o COF estático e dinâmico, também para os filmes laminados com PET. Ou seja, os valores de COF obtidos na estocagem por 28 dias a 60 °C e 120 dias a 40 °C são estatisticamente iguais àqueles obtidos aos 360 dias a 23 °C/50% UR. Quando submetida cada formulação separadamente ao teste de Tukey, os filmes laminados das formulações com 1000 ppm de erucamida, com e sem a adição de antiestático, apresentaram diferenças significativas entre valores de COF estático das épocas finais de estocagem, o que se repetiu para a formulação com 1000 ppm sem adição de antiestático para os valores de COF dinâmico. As tabelas 07 e 08 apresentam os valores de COF estático e dinâmico, respectivamente, para as amostras laminadas ao final das condições de estocagem estudadas.

**Tabela 07** – COF estático ao final da estocagem.

Formulações	Época	28 dias a 60°C	120 dias a 40°C	360 dias a 23°C
PE PURO/PET		1,76 ± 0,82a	1,19 ± 0,19a	1,27 ± 0,14a
ERU 1000/PET		0,63 ± 0,17b	0,57 ± 0,09b	0,26 ± 0,03c
ERU 1000 +AE/PET		0,27 ± 0,03d	0,79 ± 0,35e	0,25 ± 0,02d
ERU 2500/PET		0,39 ± 0,18f	0,20 ± 0,05f	0,20 ± 0,01f
ERU 2500+AE/PET		0,60 ± 0,42g	0,30 ± 0,09g	0,22 ± 0,03g
NÃO MIGRAT/PET		0,80 ± 0,46h	1,32 ± 0,45h	0,77 ± 0,19h

*Valores referentes a média de cinco determinações ± desvio padrão*

*Letras iguais em cada linha (mesma formulação) não diferem significativamente ao nível de 95% de confiança ( $p < 0,05$ )*

**Tabela 08** – COF dinâmico ao final da estocagem, filmes laminados.

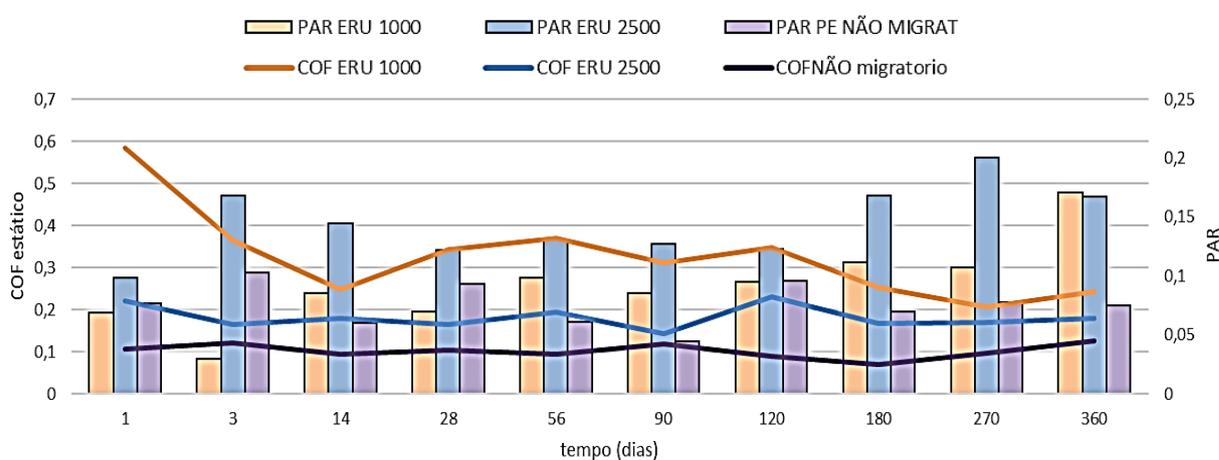
Formulações	Época	28 dias a 60°C	120 dias a 40°C	360 dias a 23°C
PE PURO/PET		0,85 ± 0,18a	0,89 ± 0,08a	1,07 ± 0,22a
ERU 1000/PET		0,40 ± 0,03c	0,34 ± 0,03c	0,15 ± 0,01b
ERU 1000 +AE/PET		0,88 ± 0,36d	0,43 ± 0,11d	0,41 ± 0,11d
ERU 2500/PET		0,13 ± 0,04e	0,07 ± 0,02e	0,08 ± 0,01e
ERU 2500+AE/PET		0,14 ± 0,06f	0,09 ± 0,01f	0,13 ± 0,03f
NÃO MIGRAT/PET		0,68 ± 0,30g	0,96 ± 0,33g	0,72 ± 0,19g

*Valores referentes a média de cinco determinações ± desvio padrão*

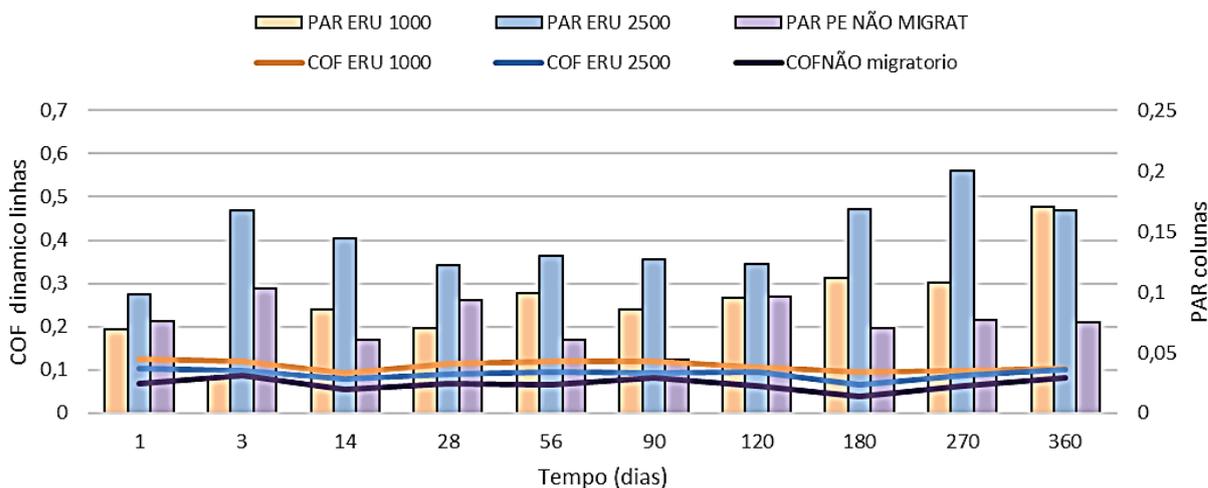
*Letras iguais em cada linha (mesma formulação) não diferem significativamente ao nível de 95% de confiança ( $p < 0,05$ )*

## 5.5 ATR

A concentração relativa da erucamida determinada através da razão das áreas dos picos de erucamida e de PE (PAR), medidos por ATR, para os filmes ERU 1000, ERU 2500 e PE NÃO MIGRAT a 23 °C estão retratadas na Figura 60, junto com os respectivos COF estático e na Figura 61 com o COF dinâmico. O teste de Tukey a 95% de confiança para os valores de PAR não indicou alteração significativa no transcorrer de 360 dias de estocagem a 23 °C/50% UR para essas formulações, o que está de acordo com os resultados obtidos nas medições de COF dinâmico. Esses resultados estão de acordo com os dados reportados por Knack (2016), para a amostra de PELBD com 800 ppm de erucamida, que mostra estabilidade dos valores de PAR entre 5 e 90 dias, final de seu estudo.



**Figura 60** – PAR de filmes ERU 1000, ERU 2500 e PE NÃO MIGRAT em colunas e COF estático, ao longo de 360 dias a 23 °C.



**Figura 61** - PAR de filmes ERU 1000, ERU 2500 e PE NÃO MIGRAT em colunas e COF dinâmico, ao longo de 360 dias a 23 °C.

Nas Figuras 62 e 63 são apresentados os valores de PAR e de COF das amostras ERU 1000+AE, ERU 2500+AE e PE AE durante estocagem a 23 °C.

Para a amostra ERU 1000+AE se observa uma tendência de decréscimo do PAR até 28 dias e a seguir um aumento desse valor, que se manteve estável, sem diferença significativa ao nível de 95% de confiança no período de 56 a 360 dias de estocagem a 23 °C. Nesse mesmo período (56 a 360 dias), tanto o COF estático como o dinâmico, também não apresentaram diferença significativa ao nível de 95% de confiança durante a estocagem a 23 °C.

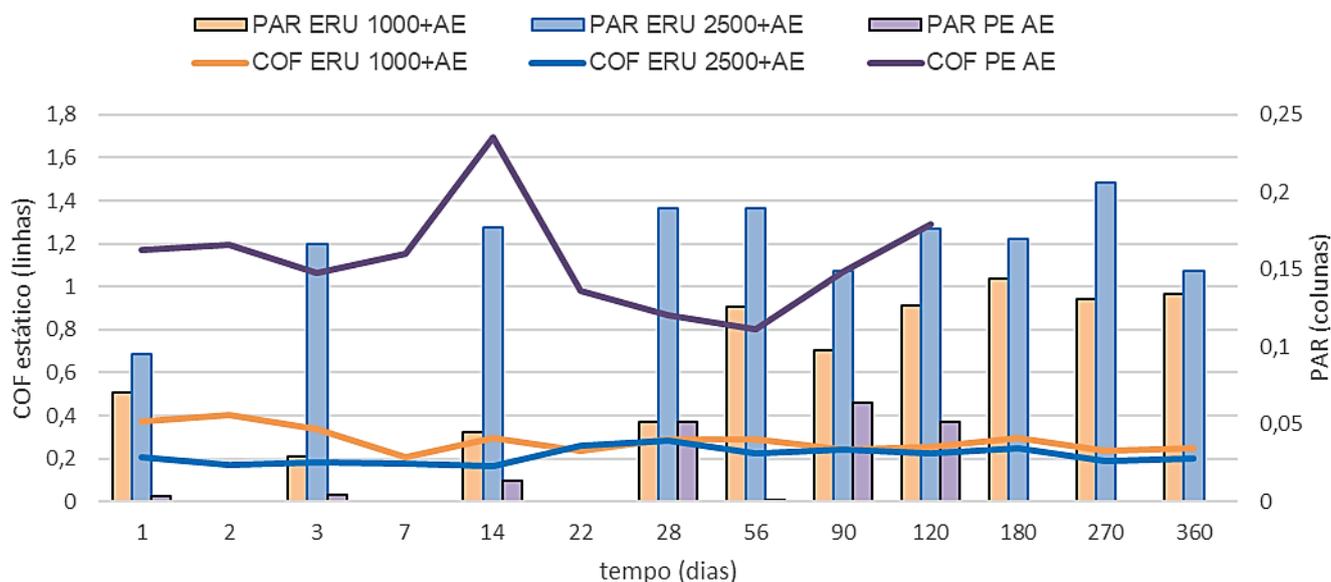
Os valores de PAR da amostra ERU 2500+AE não apresentaram diferença significativa, ao nível de confiança de 95%, durante os 360 dias de estocagem a 23 °C. Resultado similar foi obtido para o COF estático. O COF dinâmico, apesar de apresentar diferença significativa entre algumas épocas, se manteve praticamente estável durante os 360 dias de estocagem.

O antiestático usado absorve no mesmo comprimento de onda usado para quantificação da erucamida, por também ter ligação C=O em sua estrutura, por isso os valores do PAR para o filme PE AE são maiores que zero. Assim, quando da avaliação da erucamida em filmes com adição de antiestático essa interferência deve ser considerada.

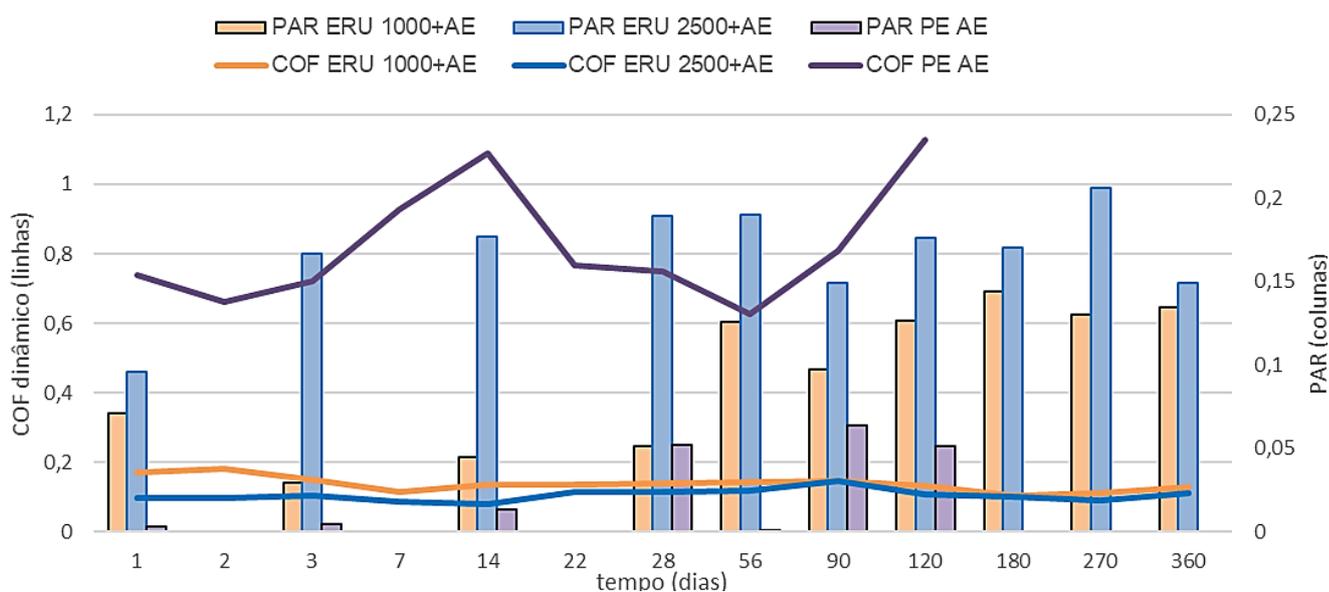
Os resultados de PAR obtidos para as formulações ERU 1000, ERU 2500, ERU 1000+AE, ERU 2500+AE e PE NÃO MIGRAT, indicam que o cálculo do PAR é uma ferramenta que pode ser utilizada para monitorar o

comportamento do COF em filmes de PELBD estocados a 23 °C. Contudo, como a deposição da erucamida na superfície do filme é heterogênea, fato que discutiremos com os resultados de AFM, item 5.6, e como a determinação do PAR é uma análise pontual, é recomendável o aumento do número de repetições (nesse estudo foram feitas 3 a 5 repetições), o que não resultará em um aumento significativo de tempo para obtenção dos resultados por se tratar de uma análise rápida.

Pelos dados de COF dinâmico, que são significativamente maiores na presença do antiestático, nas formulações com 1000 ppm (da faixa de 0,10 a 0,12 sem antiestático para 0,13 a 0,17 com antiestático) e 2500 ppm de erucamida (da faixa de 0,07 a 0,10 para 0,09 a 0,15), inferimos que a presença do antiestático pode causar interferência na formação das camadas de erucamida, reduzindo sua eficiência deslizante.



**Figura 62** - PAR para as formulações ERU 1000+AE, ERU 2500+AE e PE AE em colunas e COF estático, ao longo de 360 dias a 23 °C.



**Figura 63** - PAR para as formulações ERU 1000+AE, ERU 2500+AE e PE AE em colunas e COF dinâmico, ao longo de 360 dias a 23 °C

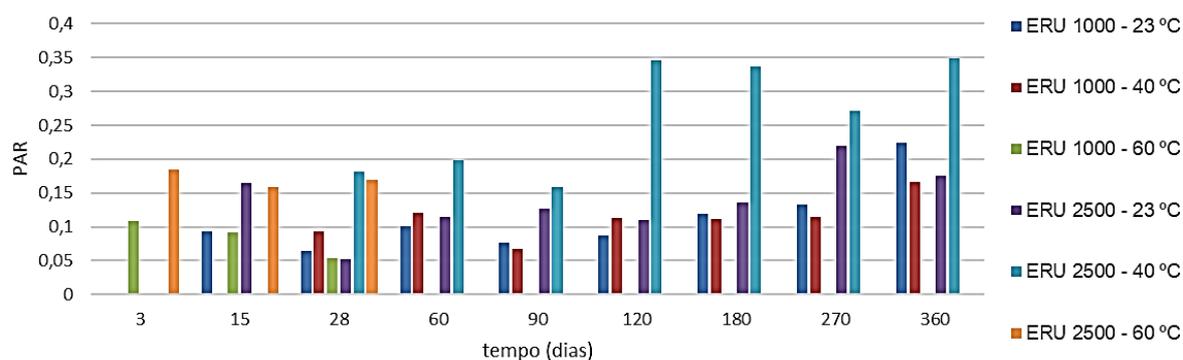
Na Figura 64 são comparados os valores de PAR obtidos para as amostras ERU 1000 e ERU 2500 nas três temperaturas de estocagem.

Não foi constatada diferença significativa nos dados de PAR entre os filmes ERU 1000 estocados a 23 °C e a 40 °C o que está de acordo com os resultados de COF estático e dinâmico que também não diferiram de modo significativo ao longo da estocagem.

Porém os dados de PAR do filme ERU 2500 condicionado a 40 °C e a 60 °C tiveram valores significativamente maiores do que os a 23 °C (Figura 64), o que está de acordo com a afirmação em Coelho (2015): “O aumento da temperatura, favorece a mobilidade molecular e é o fator predominante na migração das amidas”. Para os filmes ERU 1000 e ERU 2500 os dados a 60 °C não tem diferença significativa para os dados a 40 °C na época 28 dias e também são estatisticamente iguais os dados de 28 dias a 60 °C e 120 dias a 40 °C, mas diferentes dos valores de 360 dias a 23 °C. Esse resultado indica que para filmes com alto teor de erucamida, o uso da ferramenta PAR pode não ser adequada para acompanhar o envelhecimento de filmes de PELBD.

Os valores de PAR obtidos nesse experimento são da mesma ordem de grandeza daqueles obtidos por Shuler et al. (2004) que aplicou a mesma técnica

com filmes de PELBD coextrusados com POP Affinity®DPF com 1250 ppm e 2500 ppm de erucamida acrescidos de 5000 ppm de antibloqueio. Os filmes, produzidos 10 meses antes das análises, reportaram valores médios de PAR próximos a 0,05 para o filme com 1250 ppm e 0,20 para o filme com 2500 ppm. Contudo, Shuler et al. (2004) constataram decaimento no valor de PAR entre os primeiros dias, quando os filmes foram condicionados a temperatura ambiente e a partir de 15 a 30 dias, quando os filmes passaram para temperatura de 55 °C.



**Figura 64** – PAR ao longo de 360 dias para as formulações ERU 1000 e ERU 2500 a 23 °C, 40 °C e 60 °C.

## 5.6 Microscopia de Força Atômica

No estudo, realizamos análise por microscopia de força atômica dos filmes monocamada envelhecidos 360 dias a 23 °C, exceto o filme de PE AE que na época da análise tinha 113 dias, em triplicata para cada formulação. Comparando os valores de rugosidade médios e de altura máxima, que estão na Tabela 05, o PE PURO tem a menor altura máxima de todos, os filmes com 1000 ppm de erucamida (com e sem antiestático) apresentaram valores de rugosidade e de altura máxima inferiores àqueles com 2500ppm de erucamida. O PE NÃO MIGRAT apresentou a menor rugosidade e altura máxima intermediária, combinação essa que resultou no menor COF dinâmico de todas as formulações nas análises após 360 dias a 23 °C. Este filme com antibloqueio e 1000ppm de erucamida, teve menores valores de COF estático e dinâmico e

mais estáveis, inclusive quando comparado com maiores concentrações de erucamida.

Segundo o estudo de Chen (2007), a rugosidade aumenta com a migração da erucamida. No estudo ele avaliou um filme de PELBD com 2200ppm de erucamida nos primeiros minutos de migração. A amostra foi mantida congelada da extrusão até o momento da análise. O estudo obteve valores de rugosidade de 6,5 a 6,9 nm sendo o máximo a 150 minutos após a extrusão, que foi o fim de seu estudo.

Catino (2004) analisou filmes de PELBD sem e com adição de 1000 ppm de erucamida e antibloqueio, e não verificou diferença significativa na rugosidade média entre a amostra com aditivos e a de PELBD puro, quando a área analisada foi de 10  $\mu\text{m}$  de comprimento. Para área de 80  $\mu\text{m}$ , a rugosidade do filme com aditivos foi de 71 nm contra 35 nm para o PELBD puro.

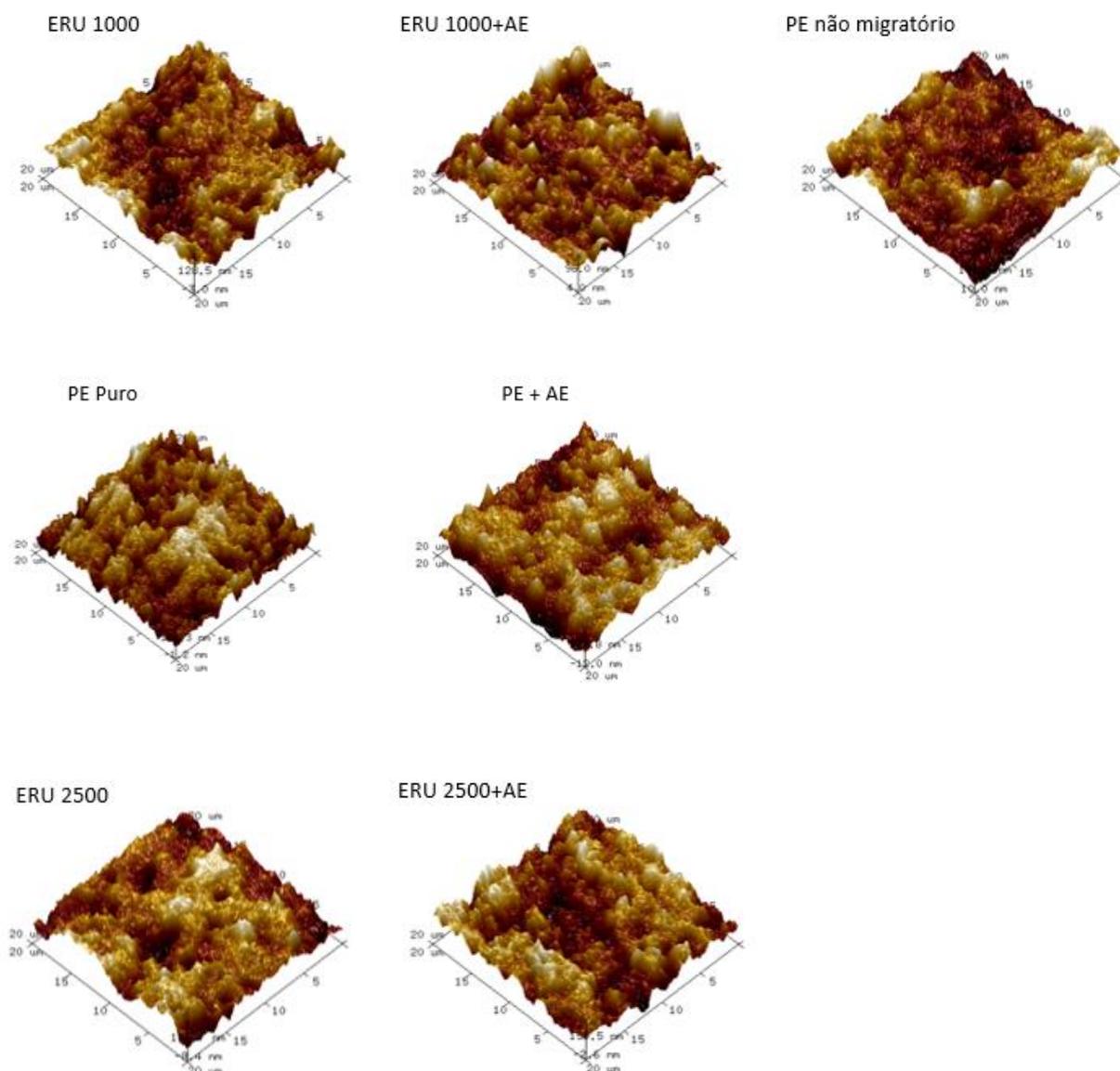
Knack, (2016) analisou filmes de PELBD com aditivação de erucamida, antibloqueio, auxiliar de fluxo e branqueador ótico 24 h após a extrusão e após 72 h de condicionamento a 60 °C. As análises foram realizadas a temperatura ambiente. O condicionamento a 60 °C por 72h levou um aumento da rugosidade de 38,3 nm para 42,2 nm. O estudo não traça uma correlação entre rugosidade e COF, e explica: “não é possível desmembrar do resultado o que é textura da matriz de polietileno ou alteração na quantidade e/ou morfologia da camada de cristais de amida”.

A microscopia AFM mostra como a distribuição da erucamida é heterogênea sobre a superfície, como vemos na Figura 65. Contudo, ainda que os valores de altura medidos por microscopia de força atômica evidenciem a migração da erucamida para a superfície, e sua presença nos filmes após 360 dias, não foi possível fazer correlação entre concentração de erucamida, COF medido e os dados obtidos por AFM.

**Tabela 09** – Valores médios de Rugosidade e de Altura máxima medidos por microscopia de força atômica.

Formulações	Rugosidade (nm)	Altura máxima (nm)								
ERU 1000+AE	20	96								
ERU 1000	25	128								
PE NÃO MIGRAT	27	132								
PE AE	35	PE PURO	36	106	ERU 2500	37	167	ERU 2500+AE	40	150
PE PURO	36	106								
ERU 2500	37	167								
ERU 2500+AE	40	150								

*Valores referentes a média de 3 determinações*



**Figura 65** - Microscopia de Força Atômica dos filmes estudados após 360 dias a 23 °C

## 6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nesse estudo permitem as seguintes conclusões:

1. Para os filmes de PELBD monocamada com as resinas DOWLEX® NG 2045B com 1000 ppm ou 2500 ppm de erucamida e DOWLEX® GM 8085 acondicionados a 23°C/50%UR, os valores de COF permaneceram estáveis e continuam aptos para uso após 360 dias em aplicações que requerem baixo COF.
2. A avaliação do COF para filmes de PELBD (Resina DOWLEX® NG 2045B) com 1000 ppm ou 2500 ppm de erucamida e filme de PELBD (Resina DOWLEX® GM 8085) com 50 µm de espessura, laminados ou não, pode ser acelerada utilizando as condições de temperatura de 40 °C por 120 dias e 60 °C por 28 dias, conforme sugerida pela norma ASTM F1980. A obtenção de resultados mais rápidos é importante para agilizar a estimativa de vida útil de filmes de PEBDL aditivados com erucamida ou com combinação desse deslizante e aditivo antibloqueio.
3. A adição de agente antiestático afeta o comportamento da erucamida em filmes de PELBD quanto ao COF. Essa influência não é notada aproximadamente os primeiros 14 dias após a fabricação, no entanto, a sua influência é perceptível após esse período, principalmente para o COF dinâmico, que pode aumentar. A adição de maior quantidade do deslizante erucamida pode minimizar a influência do agente antiestático no COF.
4. A laminação do filme de PELBD com filme PET influencia o comportamento do material com relação ao COF aumentando consideravelmente esses valores em relação aos filmes de PELBD monocamada. A adição de maior quantidade de deslizante, no caso erucamida, pode ser necessária para manter o desempenho adequado desses filmes em máquinas automáticas.
5. O COF do filme de PELBD DOWLEX® GM 8085 foi afetado significativamente pela laminação com o PET indicando que a

formulação do aditivo (deslizante e antibloqueio) deve ser reavaliada para uso com agente antiestático.

6. A resistência máxima da termossoldagem à tração dos filmes de PELBD estudados se manteve estável durante estocagem a 23 °C/50% UR por 360 dias e não foi afetada pela migração da erucamida para a superfície do filme mesmo com teores maiores desse deslizante.
7. A metodologia para a medida da erucamida na superfície do filme por ATR - Attenuated Total Reflectance se mostrou adequada para avaliar a quantidade da erucamida na superfície. Estudos devem continuar para estabelecer uma correlação com o COF de filmes.

## 7. REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMBALAGEM. **Estudo ABRE macroeconômico e de tendências**. Apresentação agosto de 2019: retrospecto do primeiro semestre de 2019. São Paulo: ABRE, ago. 2019. Disponível em: <https://www.abre.org.br/dados-do-setor/ano2019/>. Acesso em: 28 jan. 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMBALAGEM. **Cenário é positivo para indústria de embalagens flexíveis em 2018**. São Paulo: ABRE, maio 2018. Disponível em: <http://www.abre.org.br/noticias/cenario-e-positivo-para-industria-de-embalagens-flexiveis-em-2018> Acesso em: 30 set. 2018.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D1894-14**: standard test method for static and kinetic coefficients of friction of plastic film and sheeting. West Conshohocken: ASTM, 2014. 7 p.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D4635-16**: standard specification for plastic films made from low-density polyethylene and linear low-density polyethylene for general use and packaging applications. West Conshohocken: ASTM, 2016. 5 p.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D6953-11**: standard test method for determination of antioxidants and erucamide slip additives in polyethylene using liquid chromatography (LC). West Conshohocken: ASTM, 2011. 7 p.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM F88/F88M-15**: standard test method for seal strength of flexible barrier materials. West Conshohocken: ASTM, 2015. 11 p.

BRISTON, J. **Plastics in packaging**: properties and applications. Tonbridge: Institute of Packaging, 1983. 43 p.

BRITO, A. C. **Cinética de cristalização isotérmica e não isotérmica a frio do pet e das blendas PET/PHB em diferentes concentrações**. 2010. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) -- Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010.

CALLISTER JR., W. D. **Ciência e engenharia de materiais**: uma introdução. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 705 p.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos polímeros**. São Paulo: Artiber, 2002. p. 110-115.

CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: ArtLiber, 2004. 340 p.

CATINO, John W.; GARDINER, John. Surface structural characterization of antiblock films containing erucamide. **Microscopy and Microanalysis**, v. 10, n. S02, p. 626-627, 2004.

CHEN, J. et al. Fundamental study of erucamide used as a slip agent. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 25, n. 4, p. 886-892, 2007.

COELHO, F. et al. Synthesis and evaluation of amides as slip additives in polypropylene. **International Polymer Processing**, v. 30, n. 5, p. 574-584, 2015.

COLTRO, L. Aditivos para embalagens plásticas flexíveis. *In*: SARANTOPOULOS, C. I. G. L.; TEIXEIRA, F. G. (Ed.). **Embalagens plásticas flexíveis**: principais polímeros e avaliação de propriedades. 2. ed. Campinas: Ital/Cetea, 2017. cap. 2, p. 63-82.

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

CRIPPA, A. **Estudo do desempenho de filmes multicamadas em embalagens termoformadas**. 2006. 136 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Federal do Paraná, 2006.

FARLEY, James M.; MEKA, Prasadarao. Heat sealing of semicrystalline polymer films. III. Effect of corona discharge treatment of LLDPE. **Journal of applied polymer science**, v. 51, n. 1, p. 121-131, 1994.

GARCIA, E. E.; SARANTOPOULOS, C. I. G. L.; COLTRO, L. Materiais plásticos para embalagens flexíveis. *In*: SARANTOPOULOS, C. I. G. L.; TEIXEIRA, F. G. (Ed.). **Embalagens plásticas flexíveis**: principais polímeros e avaliação de propriedades. 2. ed. Campinas: Ital/Cetea, 2017. cap. 1, p. 15-62.

HAR-EVEN, E.; BROWN, A.; MELETIS, E. I. Effect of friction on the microstructure of compacted solid additive blends for polymers. **Wear**, v. 328, p. 160-166, 2015.

INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION. **ISO 4593**: plastics: film and sheeting determination of thickness by mechanical scanning. Switzerland: ISO, 1993. 2 p.

JANORKAR, A.; HIRT, D. E. Effect of erucamide and silica loadings on COF behavior of POP multilayer films in repetitive testing. **Polymer Engineering and Science**, v. 44, n. 1, p. 34-44, Jan. 2004.

JOSHI, N. B.; HIRT, D. E. Evaluating bulk-to-surface partitioning of erucamide in LLDPE films using FT-IR microspectroscopy. **Applied spectroscopy**, v. 53, n. 1, p. 11-16, 1999.

KNACK, E. R. **Estudo da migração de deslizante em filmes de polietileno**. 2016. 99 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

LEMOS, A. B. Sistemas adesivos para embalagens flexíveis adesivos

poliuretânicos. **Informativo CETEA**, Campinas, v. 16, n. 3, p. 4-6, jul./set. 2004.

LEMOS, A. B.; COLTRO, L. Adesivos para embalagens flexíveis. *In*: SARANTOPOULOS, C. I. G. L.; TEIXEIRA, F. G. (Ed.). **Embalagens plásticas flexíveis**: principais polímeros e avaliação de propriedades. 2. ed. Campinas: Italcetea, 2017. cap. 3, p. 83-92.

LLOP, C.; MARIQUE, A.; NAVARRO, R.; MIJANGOS, C.; REINECKE, H. Control of the migrations behavior of slip agents in polyolefin-based films. **Polymer Engineering and Science**, v. 51, n. 9, p. 1763-1769, 2011.

MALTBY, A.; MARQUIS, R. E. Slip additives for film extrusion. **Journal of plastic film & sheeting**, v. 14, n. 2, 1998.

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

MAZZOLA, Nicolas et al. Correlation between thermal behavior of a sealant and heat sealing of polyolefin films. **Polymer testing**, v. 31, n. 7, p. 870-875, 2012.

MORIOKA, Y.; TSUCHIYA, Y.; SHIOYA, M. Influence of viscoelasticity on friction coefficient of abrasive wear for filler-dispersed polyamide 6. **Wear**, v. 324, p. 17-26, 2015.

OLIVEIRA, L. M. Fechamento de embalagens plásticas por termossoldagem. **Informativo CETEA**, Campinas, v. 28, n. 2, p. 4-6, mai./jun. 2016.

OLIVEIRA, L. M.; COLTRO, L.; BORGES, D. F. et al. Caracterização química, térmica e reológica. *In*: SARANTOPOULOS, C. I. G. L.; TEIXEIRA, F. G. (Ed.). **Embalagens plásticas flexíveis**: principais polímeros e avaliação de propriedades. 2. ed. Campinas: Italcetea, 2017. cap. 9, p. 189-245.

OLIVEIRA, L. M.; TEIXEIRA, F. G.; GARCIA, E. et al., Propriedades mecânicas. *In*: SARANTOPOULOS, C. I. G. L.; TEIXEIRA, F. G. (Ed.). **Embalagens plásticas flexíveis**: principais polímeros e avaliação de propriedades. 2. ed. Campinas: Italcetea, 2017. cap. 10, p. 83-92.

PIVA, A. C. **Caracterização de aditivos em filmes flexíveis de polietileno**. 2014. 73 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -- Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2014.

QUENTAL, Antonio C.; HANAMOTO, Lilian S.; FELISBERTI, Maria I. Caracterização de polietilenos lineares de baixa densidade I.: determinação do teor de ramificação por métodos espectroscópicos. **Polímeros**, v. 15, n. 4, p. 274-280, 2005.

RAMIREZ, M. X.; WALTERS, K. B.; HIRT, D. E. Relationship between erucamide surface concentration and coefficient of friction of LLDPE film. **Journal of Vinyl & Additive Technology**, v. 11, n. 1, p. 9-12, 2005.

RAWLS, A. S.; JOSHI, N. B.; SAKHALKAR, S. S.; HIRT, D. E. Evaluation of surface concentration of additives in LLDPE films. **J. Vinyl Add. Tech.**, v. 8, p. 130-138, 2002.

ROBERTSON, G. L. **Food Packaging: principles and practice**. 3rd. ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2013. 703 p.

ROSATO, D. Advanced slip & antiblock friction control in packaging film. **SpecialChem**, Jun. 2, 2008. Disponível em: <https://polymer-additives.specialchem.com/tech-library/article/advanced-slip-antiblock-friction-control-in-packaging-film>.

SARANTOPOULOS, C. I. G. L.; TEIXEIRA, F. G. (Ed.). **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades**. 2. ed. Campinas: Itai/Cetea, 2017. 432 p.

SELLIN, Noeli. Análise da superfície de polímeros pós-tratamento corona. 2002. 112 p. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP. Disponível em: <http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/267638>. Acesso em: 27 jun. 2019.

SHULER, C. A.; JANORKAR, A. V.; HIRT, D. E. Fate of erucamide in polyolefin films at elevated temperature. **Polymer Engineering and Science**, v. 44, n. 12, p. 2247-2253, Dec. 2004.

SKOOG, D. A.; HOLLER, J. F.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. São Paulo: Artmed, 2002. 1054 p.

SILVANO, Josiane da Rocha et al. Nanocomposite of erucamide-clay applied for the control of friction coefficient in surfaces of LLDPE. **Polymer Testing**, v. 67, p. 1-6, 2018.

SILVEIRA, F. **Laminação: agregando valor à embalagem**. São Paulo: ABFLEXO, 2015. Disponível em: <https://abflexo.org.br/2015/02/06/logistica-tintas-2/>. Acesso em: 23 mai. 2015.

SIQUEIRA, S. H. S.; DUTRA, R. C. L.; DINIZ, M. F. Determinação por espectroscopia nas regiões MIR/NIR do teor de NCO em adesivos poliuretânicos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 1, p. 57-62, 2008.

SOUZA, R. ATR: avanço da espectroscopia de infravermelho na análise de materiais plásticos. **Informativo CETEA**, Campinas, v. 21, n. 3, p.1-3, jul./set. 2009.

SUN, Christine; ZHANG, Dong; WADSWORTH, Larry C. Corona treatment of polyolefin films—a review. **Advances in Polymer Technology: Journal of the Polymer Processing Institute**, v. 18, n. 2, p. 171-180, 1999.

TEIXEIRA, F. G.; COLTRO, L.; BORGES, D. F. et al. Caracterização física e dimensional. *In*: SARANTOPOULOS, C. I. G. L.; TEIXEIRA, F. G. (Ed.). **Embalagens plásticas flexíveis**: principais polímeros e avaliação de propriedades. 2. ed. Campinas: Italcet, 2017. cap. 8, 137-188.

TEIXEIRA, M. F. H. B. I. **Espectroscopia no infravermelho próximo associada à modelagem empírica multivariados para a previsão da resistência a tração do poli(tereftalato de etileno)-pet reciclado**. 2013. 124 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013.

WAKABAYASHI, Makoto et al. New bleeding model of additives in a polypropylene film under atmospheric pressure. **Journal of applied polymer science**, v. 104, n. 6, p. 3751-3757, 2007.

ZAHEDI, A. R.; RANJI, A.; ASIABAN, S. Optimizing COF, blocking force, and printability of low density polyethylene. **Journal of plastic film & sheeting**, v. 22, n. 3, p. 163-176, 2006.

ZWEIFEL, H. (Ed.). **Plastics additives handbook**. 6th. ed. Munich: Carl Hanser Verlag, 2009. 1140 p.

## **8. APÊNDICES**

## 8.1 Fichas técnicas

### 8.1.1 PELBD DOWLEX® 2045B

#### Technical Information



#### DOWLEX™ NG 2045B Polyethylene Resin

##### Overview

DOWLEX™ NG 2045B is a Linear Low Density Polyethylene resin, octene copolymer, produced via the Solution process. This resin exhibits excellent thermal stability at a wide range of processing conditions. Films made with this resin present a combination of excellent puncture, impact and tear resistance.

##### Main Characteristics:

- Films for heavy duty applications like industrial bags and general use bags
- Films for agricultural applications
- Coextruded films

##### Complies with:

- FDA 21 CFR 177.1520(c)(3.2a)
- EU, No 1002011
- Canadian HPPB No Objection

##### Additive

- Antiblock: No
- Slip: No
- Processing Aid: No

Physical	Nominal Value (English)	Nominal Value (SI)	Test Method
Density	0.920 g/cm <sup>3</sup>	0.920 g/cm <sup>3</sup>	ASTM D792
Melt Index (190°C/2.16 kg)	1.0 g/10 min	1.0 g/10 min	ASTM D1238
Films	Nominal Value (English)	Nominal Value (SI)	Test Method
Film Thickness - Tested	1.5 mil	38 µm	
Film Puncture Resistance (1.5 mil (38 µm))	132 #/in <sup>2</sup>	10.9 J/cm <sup>2</sup>	Dow Method
Secant Modulus			ASTM D882
2% Secant, MD : 1.5 mil (38 µm)	28300 psi	195 MPa	
2% Secant, TD : 1.5 mil (38 µm)	32700 psi	226 MPa	
Tensile Strength			ASTM D882
MD : Yield, 1.5 mil (38 µm)	1590 psi	11.0 MPa	
TD : Yield, 1.5 mil (38 µm)	1590 psi	11.0 MPa	
Tensile Elongation			ASTM D882
MD : Break, 1.5 mil (38 µm)	840 %	840 %	
TD : Break, 1.5 mil (38 µm)	1100 %	1100 %	
Dart Drop Impact (1.5 mil (38 µm))	250 g	250 g	ASTM D1709A
Elmendorf Tear Strength			ASTM D1922
MD : 1.5 mil (38 µm)	590 g	590 g	
TD : 1.5 mil (38 µm)	880 g	880 g	
Optical	Nominal Value (English)	Nominal Value (SI)	Test Method
Gloss (45°, 1.48 mil (37.5 µm))	61	61	ASTM D2457
Haze (1.48 mil (37.5 µm))	11 %	11 %	ASTM D1003
Extrusion	Nominal Value (English)	Nominal Value (SI)	
Melt Temperature	423 °F	217 °C	

##### Notes

These are typical properties only and are not to be construed as specifications. Users should confirm results by their own tests.

## 8.1.2 PELBD DOWLEX® GM 8085

### Informação técnica



### DOWLEX™ GM 8085 Linear Low Density Polyethylene Resin

#### Descrição geral

A Resina de Polietileno DOWLEX™ GM 8085 é designada para uma grande gama de aplicações em filmes, especialmente FFS e filmes multicamadas de laminação combinando excelentes propriedades óticas, propriedades mecânicas, larga janela de selagem e pacote de aditivos com maior controle de COF (coeficiente de fricção).

#### Principais Características:

- Alta tenacidade, processabilidade e propriedades óticas;
- Contém aditivos desenhados para aumentar o controle de COF

DOWLEX™ GM 8085 cumpre com:

- U.S. FDA FCN 741

Consulte as regulações para mais detalhes.

Aditivo	• Antibloqueio: 2500 ppm	• Deslizamento: 1000 ppm	• Auxiliar de Processamento: No
<b>Folhas</b>	<b>Valor Típico (Ingls)</b>	<b>Valor Típico (Métrico)</b>	<b>Método</b>
Densidade	0,919 g/cm <sup>3</sup>	0,919 g/cm <sup>3</sup>	ASTM D792
Densidade base <sup>1</sup>	0,917 g/cm <sup>3</sup>	0,917 g/cm <sup>3</sup>	Método Interno
Índice de fusão (190°C/2,18 kg)	0,90 g/10 min	0,90 g/10 min	ASTM D1238
<b>Filmes</b>	<b>Valor Típico (Ingls)</b>	<b>Valor Típico (Métrico)</b>	<b>Método</b>
Espessura do filme <sup>2</sup>	2,0 mil	50 µm	
Resistência à Perfuração	357 lb/in <sup>2</sup>	32,0 J/cm <sup>2</sup>	Método Interno
<b>Módulo Secante</b>			ASTM D882
2% Secante, DM	22900 psi	158 MPa	
2% Secante, DT	26100 psi	180 MPa	
<b>Tensão</b>			ASTM D882
DM : Limite de elasticidade	1000 psi	6,90 MPa	
DT : Limite de elasticidade	1040 psi	7,20 MPa	
DM : Na Ruptura	8810 psi	45,6 MPa	
DT : Na Ruptura	5410 psi	37,3 MPa	
<b>Alongamento</b>			ASTM D882
DM : Na Ruptura	850 %	850 %	
DT : Na Ruptura	840 %	840 %	
<b>Resistência ao Impacto</b>	750 g	750 g	ASTM D1709A
<b>Resistência ao Risco Elmendorf</b>			ASTM D1922
DM	940 g	940 g	
DT	1100 g	1100 g	
<b>Térmicas</b>	<b>Valor Típico (Ingls)</b>	<b>Valor Típico (Métrico)</b>	<b>Método</b>
Temperatura de Amolecimento Vicat	223 °F	106 °C	ASTM D1525
Temperatura de fusão (DSC)	244 °F	118 °C	Método Interno
<b>Óticas</b>	<b>Valor Típico (Ingls)</b>	<b>Valor Típico (Métrico)</b>	<b>Método</b>
Brilho	68	68	ASTM D2457
Opacidade (1,97 mil (50,0 µm))	7,3 %	7,3 %	ASTM D1003

## 8.1.3 Aditivo deslizante

### ESPECIFICAÇÃO DE PRODUTO



## PE-DL 50017 - 4250017

### Descrição do produto

**Produto recomendado:** Para aplicações técnicas. Indicado para processo de extrusão de filmes para embalagem, injeção e sopro

**Dosagem recomendada:** 2,0 - 5,0%

**Resina base:** PE

**Concentrado de Deslizante**

### Características Típicas do Produto

Propriedades	Métodos de teste	Limites de tolerância
<b>Agente ativo</b>		<b>Deslizante</b>
Densidade Aparente	IT-CO-PD-0015	0,95 a 0,99 g/cm <sup>3</sup>
Estabilidade Térmica	DIN 53772, IT-PDE-009	Máx. 220 °C
Índice de Fluido da Resina Viscosa	ASTM D1228; IT-PDE-025	20,0 g/10min

### Características Monitoradas

Propriedades	Métodos de teste	Limites de tolerância
Estado de Fornecimento	IT-SP-MQ-0003	Grânulos uniformes e isento de contaminação
Teor de Aditivo	ASTM D5225; IT-CO-PD-0092	2,5 a 3,1 %

### Requisitos Regulatórios

Legislações / Normas	Limite de Aplicação
(EU) 10/2011 - Alimentos	Sem restrições
SANCOCE	Sem restrições
ANVISA 105/09 (RDC 17/08, 52/10, 56/12)	Sem restrições
ASTM F 963 - Brinquedos	Sem restrições
BfN (Alemanha)	Sem restrições
CONEG	Sem restrições
EN 71-3 - Brinquedos	Sem restrições
FDA 21 CFR	Sem restrições
Isento de metais pesados	
Lista Positiva Francesa (França)	Sem restrições
NM 300-3 - Brinquedos	Sem restrições
REACH	Sem restrições
Reciclagem AP (BS) 1	Sem restrições
RoHS - 2011/65/EU	Sem restrições

**Motivo da revisão:** Adequação de legislações

Rev. 12 Data: 18.05.2012

As informações aqui contidas se baseiam em dados técnicos disponíveis e testados pelo Cromex. Considerando as características peculiares de cada evento ou situação, estas informações devem ser usadas, exclusivamente, por pessoas com qualificações técnicas específicas, assumindo o resultado a seu próprio risco. Como as condições de uso estão fora de nosso controle, não concedemos garantias, explícitas ou implícitas nem assumimos qualquer responsabilidade pelo uso dessas informações.

CROMEX S/A - Unidade São Paulo  
Av. Prof. Oscar Calceolaro Bozuali, 275 - Linsol  
São Paulo - SP - CEP: 02710-000  
INTERNATIONAL CALLS - Fone: (55-11) 3856.1087

CROMEX S/A - Unidade Bahia  
Av. Península 1, 43112 - Parque Ind. Aratu  
Santos Filho - BA - CEP: 43760-000

Tel.: (55-11) 3856.1000 • Fax: (55-11) 3866.6973

Pág.: 1 / 2

## 8.1.4 Aditivo antiestático

### ESPECIFICAÇÃO DE PRODUTO



## PE-AE 50026 - 4250026

### Descrição do produto

Produto destinado a eliminar acúmulo de carga estática em filmes, termofomados, injetados e soprados possuindo caráter migratório não interfere na impressão, estabilidade, pode funcionar como lubrificante interno e externo e reduzir a adesão de massa fundida nas partes metálicas.

Dosagem recomendada: Filmes< 50 microns: 1,0- 4,0% /Filmes> 50microns: 4,0- 8,0% / Injeção e termofomagem: 4,0 - 12,0%

Resina Base: PE

Observação: As dosagens devem ser monitoradas de acordo com as propriedades requeridas no produto final, casos onde a formulação final tenha alto teor de EVA sugere-se testes prévios.

### Características Típicas do Produto

Propriedades	Métodos de teste	Limites de tolerância
Agente ativo		Antiestático
Densidade Específica	IT-CO-PD-0018	0,93 a 1,03 g/cm <sup>3</sup>
Estabilidade Térmica	DIN 53772, IT-PDE-009	Mín. 230 °C
Índice de Fluidez da Resina Velocidade	ASTM D1238; IT-PDE-025	30,0 g/10min

### Características Monitoradas

Propriedades	Métodos de teste	Limites de tolerância
Estado de Fornecimento	IT-SIP-MQ-0003	Grânulos uniformes e isentos de contaminação
Teor de Aditivo	ASTM D5226; IT-CO-PD-002	4,5 a 5,5

### Requisitos Regulatórios

Legislações / Normas	Limite de Aplicação
(EU) 100/2011 - Alimentos	Sem restrições
SABORCE	Sem restrições
ANVISA 106/99 (RDC 17/08, 53/10, 56/12)	Sem restrições
BfR (Alemanha)	Sem restrições
CONEP	Sem restrições
FDA 21 CFR	Sem restrições
Isento de metais pesados	
MERCOSUL (DMC 02/12, 15/10, 32/07)	Sem restrições
REACH	Sem restrições

Motivo da revisão: Inclusão da Norma REACH

Rev. 8 Data: 08.04.2011

A Cromex não utiliza substâncias deprecacionas de cádmio, compostos orgânicos voláteis, asbestos, TAA e ITX com o matérias-primas na produção dos concentrados de cor / aditivos.

Este documento foi emitido em 29.05.2018 por meio eletrônico e é válido sem assinatura.

As informações aqui contidas se baseiam em dados técnicos disponíveis e testados pela Cromex. Considerando as características peculiares de cada evento ou situação, estas informações devem ser usadas, exclusivamente, por pessoas com qualificações técnicas específicas, os sumidos e resultado a seu próprio risco. Como as condições de uso estão fora de nosso controle, não concedemos garantias, explícitas ou implícitas nem assumimos qualquer responsabilidade pelo uso dessas informações.

CROMEX S/A - Unidade São Paulo  
Av. Prof. Oscar Celestino Baccanell, 273 - Linsão  
São Paulo - SP - CEP: 02710-884  
INTERNATIONAL CALLS - Phone: (55-11) 3856.1087

CROMEX S/A - Unidade Bahia  
Av. Penitência L. 4312 - Paricó - Contorno Ind. Anató  
Santos Filho - BA - CEP: 43766-000

Tel.: (55-11) 3856.1000 - Fax: (55-11) 3946.6973

Pág.: 1 / 1