

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

ESTUDO DA MIGRAÇÃO DE DESLIZANTE EM FILMES DE POLIETILENO

Ecléia Roobe Knack

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, março de 2016.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

ESTUDO DA MIGRAÇÃO DE DESLIZANTE EM FILMES DE POLIETILENO

Ecléia Roobe Knack

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, março de 2016.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que me apoiaram na realização deste trabalho e me incentivaram a seguir em frente.

Ao meu orientador Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos por todo apoio, incentivo, persistência e dedicação durante o período de realização deste trabalho.

A Braskem pela oportunidade de aperfeiçoamento profissional e incentivo à pesquisa, disponibilizando seus recursos no laboratório para o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao meu marido Cleber de Oliveira Knack, pelo amor, apoio e dedicação na educação de nossa filha Rafaela e compreensão nos momentos de ausência. Sem ele, nada seria possível.

Aos avós da minha filha, por toda dedicação com meu tesouro durante os vários dias dedicados à escrita dessa dissertação.

A minha filha Rafaela Roobe Knack, agradeço por todo amor e compreensão nos momentos de ausência.

Aos meus amigos da Braskem, principalmente a Adriana Florisbal Volkveis, Mariele Kaipers Stocker, Regina Funck Nonemacher, Thais Nyland, Fernando Silveira, Márcio Renato Agarrallua, Caroline Kenne Vicente, Priscila dos Santos, Tamy dos Passos, Tamara Dinardi, Adriana Benetti, Rodrigo Machado Zeferino, Alexandre Ozório, Aline Renz, meus sinceros agradecimentos por toda ajuda e atenção dedicada.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	16
2.1 OBJETIVO GERAL	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1 POLIOLEFINAS	17
3.2 O POLIETILENO	17
3.2.1 Polietileno de Alta Densidade PEAD	19
3.2.2 Polietileno de Baixa Densidade PEBD	20
3.2.3 Polietileno de Baixa Densidade Linear PEBDL	21
3.3 ADITIVOS	24
3.3.1 Deslizantes	25
3.3.2 Antibloqueantes.....	29
3.3.3 Antioxidantes	32
3.3.4 Auxiliar de Fluxo	35
3.3.5 Agente Branqueador Ótico	36
3.4 INTERAÇÃO COM OUTROS COMPONENTES DA FORMULAÇÃO.	38
3.5 TRATAMENTO CORONA.....	39
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	42
4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	42
4.2 PREPARAÇÃO DOS PELLETS.....	43
4.3 PREPARAÇÃO DOS FILMES.....	43
4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	45
4.4.1 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)	46

4.4.2	Análise termogravimétrica (TGA).....	47
4.4.3	Cromatografia Gasosa acoplado ao espectrômetro de massas (GC-MS).....	49
4.4.4	Espectroscopia molecular no Infravermelho (FTIR).....	51
4.4.5	Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).....	55
4.4.6	Coeficiente de Fricção em Filmes (COF).....	58
4.4.7	Espessura média de Filmes	60
4.4.8	Microscopia de Força Atômica.....	61
5.	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	66
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS USADAS	66
5.2	ESPESSURA MÉDIA EM FILMES.....	66
5.3	CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA	67
5.4	TERMOGRAVIMETRIA DE MASSA.....	70
5.5	CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA AO ESPECTRÔMETRO DE MASSAS.....	71
5.6	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO– FTIR	74
5.7	COEFICIENTE DE FRICÇÃO – COF.....	80
5.8	MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA – MEV	84
5.9	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA – AFM	89
6.	CONCLUSÃO	93
7.	PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS	94
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representação do monômero e polímero resultante no caso de obtenção de polietileno	17
Figura 2: Esquema da estrutura molecular de três tipos de polietileno: (A) Polietileno de Baixa Densidade (PEBD); (B) Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD); (C) Polietileno de Alta Densidade (PEAD) (Adaptado da referência [5])	18
Figura 3: Aplicações do PEAD (a) Tubos (b) Bombonas (c) Sacolas.....	20
Figura 4: Aplicações do PEBD (a) Embalagem de Soro (b) Fios e Cabos (c) Mangueira.	21
Figura 5: Aplicações do PEBDL (a) Sacaria Pet Food; (b) Plástico Bolha; (c) Embalagem para pão.	23
Figura 6: Estrutura molecular da Erucamida e Oleamida (Adaptado de [17]). .	26
Figura 7: Filme de PEBDL com diferentes teores e tipo de deslizante (Adaptado da [17]).	28
Figura 8: Mecanismo de ação dos antibloqueantes (Autor 2015)	31
Figura 9: Mecanismo de atuação de um antioxidante fenólico (Adaptado de [14])	33
Figura 10: Exemplos de aditivos a base de fosfitos e sulfitos (Adaptado de [14]).	34
Figura 11: representação de mecanismo simplificado de atuação do antioxidante secundário. Os produtos oxidados (a) e (b), formados nesta reação, também são antioxidantes secundários e desativam outras moléculas de hidroperóxido (Adaptado de [14]).	34
Figura 12: Tipos de antioxidantes a base de fosfito (Adaptado de [15]).....	35
Figura 13: Exemplos de agentes branqueadores óticos (Adaptado da referência [22])	37

Figura 14: Dinâmica envolvida na aplicação do tratamento corona	40
Figura 15: Ilustração de uma gota em uma superfície não tratada e tratada. ..	40
Figura 16: Esquema simplificado de uma extrusora de filme-balão (Adaptado de [28]).	44
Figura 17: Imagem do Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (HPLC)	47
Figura 18: Três modos de termogravimetria. (a) TGA isotérmica; (b) TGA quase-isotérmica; (c) TGA dinâmico (Adaptado de [30]).	48
Figura 19: Imagem do TGA Q500	49
Figura 20: Exemplo gráfico de espectro de massas.....	50
Figura 21: Figura do Headspace Sampler, Espectrômetro de Massas acoplado ao Cromatógrafo Gasoso	51
Figura 22: Representação do delineamento instrumental de um equipamento baseado na modalidade de transformada de Fourier. ^[34]	53
Figura 23: Representação do sistema óptico de um acessório ATR típico. ^[30]	54
Figura 24: Imagens do Espectrômetro FTIR e acessórios	55
Figura 25: Delineamento instrumental dos componentes básicos do MEV. (Adaptado de referência ^[35]).	57
Figura 26: Vista geral de um MEV modelo XL30 da Phillips	57
Figura 27: Equipamento utilizado para recobrimento com carbono ou deposição metálica sobre as amostras não condutoras	58
Figura 28: Imagem do equipamento para medição do Coeficiente de Fricção (COF)	60
Figura 29: Equipamento para medição de Espessura média em filmes.....	61
Figura 30: Esquema do microscópio de força atômica (Veeco).	62
Figura 31: Fabricação de sondas e vigas para o AFM (Veeco).....	63
Figura 32: Imagem do Microscópio de Força Atômica	65

Figura 33: Teor de Erucamida nas amostras de pellets (A1-A4) ao longo de um período de 0 a 90 dias de armazenamento.....	68
Figura 34: Teor de Erucamida nas amostras de filmes (A1-A4) ao longo de um período de 0 a 90 dias.....	69
Figura 35: Propostas de mecanismos de degradação de compostos alifáticos. (Adaptado da referência 38).....	70
Figura 36: Termograma de decomposição de Erucamida.....	71
Figura 37: Sobreposição entre cromatograma da amida sem degradar e após degradação	72
Figura 38: (a) sobreposição dos cromatogramas das amostras no tempo zero e (b) sobreposição dos cromatogramas das amostras 60 dias de armazenamento dos filmes.	73
Figura 39: Relação de áreas do lado interno do filme ao longo de 90 dias.....	75
Figura 40: Relação de áreas do lado externo do filme ao longo de 90 dias.....	75
Figura 41: Espectros de Infravermelho do lado externo dos filmes – tempo zero	76
Figura 42: Espectros de Infravermelho do Lado externo – após 60 dias	77
Figura 43: Espectro de Infravermelho do Lado externo – após 60 dias, da região de deformação axial de C=O.....	78
Figura 44: Espectro de infravermelho de amida normal (azul) e amida degradada (vermelha)	79
Figura 45: Espectro de infravermelho de amida normal (azul) e amida degradada (vermelha) na região de deformação axial de C=O.....	79
Figura 46: Ilustração da migração das amidas no filme (Adaptado de [17]).....	81
Figura 47: Resultados de COF do lado externo do filme.....	82
Figura 48: Resultados de COF do lado interno do filme.....	82
Figura 49: Correlação entre relação de áreas do FTIR e resultados de COF ..	83
Figura 50: Correlação entre resultados de HPLC e resultados de COF.....	84

Figura 51: Imagem ilustrando volume de interação (Adaptado de [37]).	85
Figura 52: Micrografias obtidas das amostras armazenadas por 7, 30, 45 e 60 dias.	86
Figura 53: Micrografia da Amostra 3 – Lado externo após 45 dias	87
Figura 54: Micrografia da Amostra 2 – Lado interno após 45 dias – Filme com estrutura característica de sílica	87
Figura 55: Micrografias de algumas sílicas disponíveis no mercado.	88
Figura 56: Imagens de AFM de filme sem tratamento e filme com tratamento corona	90
Figura 57: Imagens de AFM obtidas pelo método de contato intermitente	92

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Comparativo de valores típicos de algumas propriedades do PEAD, do PEBD e do PEBDL (Adaptado de [6]).	19
Tabela 2: Distribuição de consumo dos principais aditivos nos EUA (Adaptado de [14]).	25
Tabela 3: Nível de COF versus Teor de Erucamida	27
Tabela 4: Constituintes (aditivos) empregados nas formulações.	42
Tabela 5: Parâmetros de Granulação	43
Tabela 6: Parâmetros de Extrusão.	45
Tabela 7: Resultados de espessura média dos filmes	67
Tabela 8: Dados dos compostos voláteis identificados por GC-MS após 60 dias.	74
Tabela 9: Cálculo de Rugosidade (Ra)	89

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ASTM	American Society for Testing and Materials
COF	Coeficiente de Fricção
CTI	Centro de Inovação & Tecnologia da Braskem S. A. localizado em Triunfo/RS
CV	Coeficiente de Variação
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial (Differential Scanning Calorimetry)
FE	Fase estacionária
FM	Fase móvel
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho (Fourier Transform Infrared)
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
IF	Índice de Fluidez
IR	Infra Vermelho
LLDPE	Linear Low Density Polyethylene
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
P.A	"Pro Analyse". Solvente com grau de pureza que não interfere nas análises nas quais é usado
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PEBDL	Polietileno de Baixa Densidade Linear
PEMD	Polietileno de Média Densidade
ppm	Parte por milhão
AFM	Microscopia de Força Atômica

RESUMO

Com o objetivo de facilitar o deslizamento dos filmes nas linhas de envase de produtos, é necessária a produção de filmes com baixos valores de coeficiente de fricção (COF) e com isso aumentar a produtividade nas linhas de empacotamento automático.

Para obtenção de níveis baixos de COF, adiciona-se às resinas, entre outros aditivos, agentes deslizantes. Os tipos mais utilizados são as amidas de ácidos graxos, que possuem baixa solubilidade nas resinas de polietileno e que, após a extrusão do filme, migram para a superfície promovendo uma redução do COF. No entanto, observa-se que, ao longo do tempo, o teor de deslizante sofre um decaimento.

Neste trabalho, com o objetivo de identificar possíveis interações do agente deslizante com demais aditivos da formulação, foram produzidas quatro formulações diferentes, variando-se os aditivos utilizados em cada uma das amostras. Os aditivos incorporados e avaliados neste estudo foram agente deslizante, antioxidantes (primário e secundário), antibloqueante, auxiliar de fluxo e branqueador ótico, pois os mesmos constituem o pacote de aditivação utilizado para a aplicação do produto selecionado neste estudo.

Utilizando as técnicas de cromatografia líquida, espectroscopia de infravermelho, cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas, coeficiente de fricção e microscopia eletrônica de varredura, foi realizado um acompanhamento das amostras por um período de aproximadamente 90 dias, com o objetivo de identificar alguma diferença entre as formulações analisadas.

Observa-se que ao longo do tempo (90 dias), existe a queda no teor de agente deslizante, de praticamente 20-30%, no entanto esse decaimento foi observado nas quatro amostras avaliadas, indicando que a migração da amida não está relacionada com os demais aditivos testados na formulação.

Para complementar esta avaliação, um filme foi avaliado por microscopia de força atômica (AFM) para observar a migração do agente deslizante para a superfície, bem como avaliar como o tratamento corona influencia nesta migração.

ABSTRACT

In order to facilitate film slipping in packing lines it is necessary to manufacture films with low Coefficient of Friction (CoF) and therefore to increase the productivity in automatic packing lines.

In order to obtain a low CoF, slip agents are added to the resin in conjunction with other additives. The most commonly slip agent used are the fatty acid amides, that have low solubility in polyethylene resins and that, after film extrusion, migrate to the film surface resulting in a CoF decrease. However, it is noted that, over the time, the slip agent content decays.

In this study, in order to identify potential interactions between the slip agent and other additives used in the formulation, four different formulations were produced, varying the additives used in each sample. The additives incorporated and evaluated in this study were the slip agents, antioxidants (primary and secondary), antiblocking, and optical brightener because they constitute the additive package applicable to the product selected for this study.

By the use of liquid chromatography, infrared spectroscopy, gas chromatography with mass spectrometry, coefficient of friction, and scanning electron microscopy, the samples were monitored for a period of approximately 90 days in order to identify any difference among the analyzed formulations.

It is noted that over time (90 days), there is a decrease of about 20-30% in the slip agent content, however this decay was observed in all samples tested, indicating that the amide migration is not related to the other additives used in the formulation.

Additionally, one film was analyzed by atomic force microscopy (AFM) in order to observe the slip agent migration to the film surface and also to evaluate the influence of corona treatment on this migration.

1. INTRODUÇÃO

Os polímeros base quando saem diretamente do reator são relativamente suscetíveis à perda de resistência mecânica e outras propriedades se não forem estabilizadas. A adição de pequenas quantidades de produtos químicos transforma este polímero, sem estabilidade, em matéria-prima apropriada para uso em grande variedade de aplicações.

Os polímeros, quando não estabilizados, são facilmente oxidados e degradados e as perdas das propriedades físicas do produto ocorrem rapidamente, dentro de semanas ou meses, dependendo da forma física, armazenamento, cristalinidade, temperatura, luz ultravioleta e impurezas.

Para garantir a estabilização deste polímero natural são adicionados componentes auxiliares que irão conferir características específicas. A inclusão de aditivos nas formulações visa também outras aplicações tais como, modificar e ou melhorar as diversas propriedades do material, facilitar o processamento, colorir e estabilizar.

Para os polímeros, os principais aditivos utilizados são: antioxidantes, estabilizantes de luz, antiestáticos, antiácidos, agentes nucleantes, deslizantes, antibloqueantes, cargas, etc.

O escopo da presente dissertação tem por objetivo avaliar a perda do aditivo deslizante que tem a função de migrar para superfície do filme. Com o passar do tempo, esta migração reduz o coeficiente de fricção do filme e o teor nominal do aditivo não é mais identificado pela técnica de cromatografia, justamente pela perda que pode ocorrer com a migração ou mesmo pela transformação da molécula ao longo tempo.

Para avaliar esta perda, foram granuladas quatro amostras, com diferentes adituações, para posterior avaliação de algumas características em um período de aproximadamente 90 dias.

Além disso, utilizou-se a técnica de microscopia de força atômica para avaliar e ilustrar a migração da amida para a superfície dos filmes, bem como avaliar como o processo de tratamento corona, que é utilizado para modificar a superfície do filme, altera ou acelera o processo de migração.

A presente dissertação encontra-se organizada da seguinte forma: o capítulo “Objetivos” contempla a descrição do objetivo geral e específicos. O capítulo de “Revisão Bibliográfica” aborda o polietileno, os aditivos e o cenário. O capítulo de “Parte Experimental” descreve os materiais, equipamentos e métodos aplicados neste estudo, bem como um breve descritivo sobre as técnicas empregadas. Em “Resultados e Discussão” são apresentados os resultados obtidos, assim como uma discussão sobre os mesmos. No capítulo de “Conclusão”, são descritas as principais conclusões obtidas nesta pesquisa.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Investigar a migração de aditivo deslizante em filmes de polietileno ao longo do tempo e sua relação com os demais aditivos presentes na formulação.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para que o objetivo geral seja atingido, os seguintes objetivos específicos foram contemplados:

- a. Mapear os aditivos utilizados em filmes de polietileno;
- b. Identificar os potenciais compostos gerados a partir dos aditivos durante o processamento.
- c. Identificar potenciais mudanças na estrutura do filme com a migração da amida.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLIOLEFINAS

As poliolefinas são os carros-chefe do setor de plásticos para embalagens em razão da variedade de propriedades. Elas são um dos plásticos mais baratos utilizados nesta aplicação. São fortes, resistentes e têm uma boa barreira ao vapor de água. Como as propriedades das poliolefinas estão sendo melhoradas continuamente, o valor desses materiais na aplicação de embalagens continua a crescer.

Como o próprio nome diz, poliolefinas são formadas pela polimerização de certos hidrocarbonetos insaturados conhecidos como olefinas. O polietileno e o polipropileno são de longe as poliolefinas mais importantes utilizadas para embalagens. ^[1]

3.2 O POLIETILENO

O Polietileno é um polímero quimicamente mais simples, constituído por longas cadeias do monômero eteno. Devido à sua alta produção mundial, é também o mais barato e é quimicamente inerte. A Figura 1 mostra a fórmula estrutural do monômero e do polímero de polietileno. ^[2, 3]

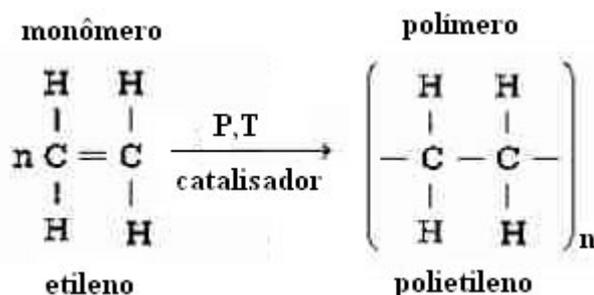


Figura 1: Representação do monômero e polímero resultante no caso de obtenção de polietileno

A estrutura molecular dos vários tipos de polietileno varia. O polietileno de baixa densidade (PEBD) é caracterizado por ramificações laterais longas que dão à resina sua combinação de flexibilidade, transparência e facilidade de processo. O polietileno de alta densidade (PEAD) tem uma estrutura mais linear, permitindo um empacotamento mais denso das moléculas, resultando em um material mais denso e rígido. O polietileno linear de baixa densidade (PELBD) possui ramificações curtas, que são obtidas devido ao comonômero utilizado, além de ter uma distribuição de massa molar mais estreita. ^[1]

A Figura 2 mostra a estrutura dos três tipos de polietilenos *commodities*: polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno de baixa densidade linear (PEBDL). Além desses existem outras classes de polietilenos como ionômeros, *cross-linked* polietileno (XLPE), polietileno de muito baixa ou ultrabaixa densidade (VLDPE ou ULDPE respectivamente) e polietileno de ultra-alto peso (UHMWPE).

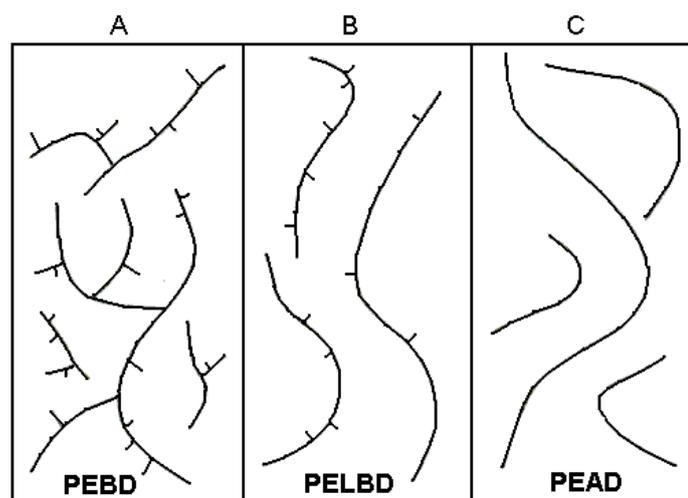


Figura 2: Esquema da estrutura molecular de três tipos de polietileno: (A) Polietileno de Baixa Densidade (PEBD); (B) Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD); (C) Polietileno de Alta Densidade (PEAD) (Adaptado da referência [5])

Na Tabela 1 está apresentada a comparação numérica das diferenças entre as propriedades dos polietilenos mostrados na Figura 2.

Tabela 1: Comparativo de valores típicos de algumas propriedades do PEAD, do PEBD e do PEBDL (Adaptado de [6]).

Propriedade	PEAD	PEBD	PEBDL
Densidade (g/cm ³)	0,940-0,970	0,910-0,940	0,900-0,940
Grau de cristalinidade (% estimado pela densidade)	62-82	42-62	34-62
Grau de cristalinidade (% estimado pela calorimetria)	55-77	30-54	22-55
Módulo Flexural (psi a 22,8 °C)	145000-225000	35000-48000	40000-160000
Módulo de Tensão (psi)	155000-200000	25000-50000	38000-130000
Tensão de escoamento na tração (psi)	2600-4500	1300-2800	1100-2800
Tensão na ruptura (psi)	3200-4500	1200-4500	1900-6500
Alongamento na ruptura (%)	10-1500	100-650	100-950
Dureza Shore D	66-73	44-50	55-70
Resistência ao Impacto Izod (ft-lb/in)	0,4-4,0	Não rompe	0,35-Não rompe
Temperatura de fusão Tm (°C)	125-132	98-115	100-125
Temperatura de distorção térmica HDT (°C a 66 psi)	80-90	40-44	55-80
Calor de fusão (cal/g)	38-53	21-37	15-43
Expansividade Térmica (10 ⁻⁶ in/in/°C)	60-110	100-220	70-150

A comparação das características e propriedades físico-químicas entre os três tipos de polietilenos serão a seguir discutidos.

3.2.1 Polietileno de Alta Densidade PEAD

Em 1955 foi produzido pela primeira vez o polietileno de alta densidade PEAD, com catalisadores do tipo Ziegler-Natta, empregando processo de polimerização na fase líquida, a temperaturas mais baixas e a pressões próximas da atmosférica. [7]

O PEAD consiste principalmente de cadeias não-ramificadas com poucas falhas para interferir na sua linearidade. Sendo assim, esse polietileno tem baixos níveis de defeitos para impedir sua organização, conferindo alto grau de cristalinidade, resultando em resinas de alta densidade em relação a outros polietilenos. De acordo com a ASTM D-1248-05 o PEAD tipo III tem densidade na faixa de 0,940 a 0,960 g/cm³, e o tipo IV tem densidades acima de 0,960 g/cm³. Em função de sua cristalinidade, peças produzidas com PEAD são mais opacas e rígidas.

As principais aplicações deste tipo de polietileno são sacos e sacolas para supermercado, frascos e tambores soprados, tubos de pressão e peças injetadas. O que varia entre estas aplicações, basicamente, é a massa molar e a distribuição de massa molar. Além disso, em função da alta cristalinidade, o PEAD apresenta alta capacidade de impermeabilidade à água e resistência química. [8] A resistência química pode ser melhorada com tratamentos de superfície, tais como fluoretação e sulfonação ou por coextrusão com outros polímeros com alta barreira como a poliamida. [1]

A maioria das sacolas e sacos para alimentos é feita de filme de PEAD. Ele é muito resistente, com uma boa barreira à umidade, e é normalmente utilizado para dar resistência à umidade. [1]

A Figura 3 ilustra algumas aplicações do PEAD.



Figura 3: Aplicações do PEAD (a) Tubos (b) Bombonas (c) Sacolas

3.2.2 Polietileno de Baixa Densidade PEBD

O 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. [7]

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, ramificações de comprimentos variados e ramificações secundárias. Estes polietilenos ramificados têm menor cristalinidade (entre 40 a 60 %) e densidade variando de 0,910 a 0,940 g/cm³. Comonômeros como propileno e hexeno são normalmente usados nas reações para auxiliar no controle do peso molecular. [7]

O PEBD pode ser processado por extrusão, moldagem por sopro e moldagem por injeção. Assim sendo, é aplicado como filmes para embalagens industriais e agrícolas, filmes destinados a embalagem de alimentos líquidos e sólidos, filmes laminados e plastificados para alimentos, embalagens para produtos farmacêuticos e hospitalares, brinquedos e utilidades domésticas, revestimentos de fios e cabos, tubos e mangueiras. [10] A Figura 4 ilustra algumas aplicações do PEBD.



Figura 4: Aplicações do PEBD (a) Embalagem de Soro (b) Fios e Cabos (c) Mangueira.

3.2.3 Polietileno de Baixa Densidade Linear PEBDL

O PEBDL é um copolímero de etileno e α -olefina, normalmente 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno. Estes polímeros têm densidades na faixa de 0,915-0,930 g/cm³ e contém 2-7% (m/m) ou cerca de 1-2% mol/mol de α -olefina. Eles são polimerizados utilizando catalisadores Ziegler-Natta, ou metallocenos e podem ser 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 pode ser utilizado. A composição de comonômeros tem uma distribuição ampla, de modo que algumas moléculas, ou segmentos de moléculas, podem ter poucas ramificações, enquanto outras podem ter muitas ramificações.

O peso molecular pode ser controlado pela temperatura da reação e pela concentração de agente de transferência de cadeia. Hidrogênio tem sido o mais empregado por ser um agente de transferência de cadeia altamente efetivo com uma grande variedade de catalisadores. O tipo de catalisador empregado na polimerização tem um efeito significativo sobre a distribuição das ramificações de cadeias curtas. Geralmente, catalisadores metallocênicos fornecem uma distribuição de ramificações curtas mais homogênea do que os catalisadores de Ziegler –Natta.

A microestrutura da cadeia dos copolímeros de etileno/ α -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.

A maior resistência ao cisalhamento e a maior susceptibilidade à fratura do fundido fazem com que o processamento do PELBD seja mais difícil em comparação com o do PEBD. No entanto, as ótimas propriedades mecânicas de filmes de PELBD, aliadas às suas boas características ópticas, mostram que vale a pena tentar vencer as dificuldades encontradas no processamento desse polímero.

As propriedades de filmes de PELBD são atribuídas a sua linearidade e cristalinidade geradas devido ao tipo de catalisador usado. Sua cristalinidade, embora muito menor que a do PEAD, é maior do que a do PEBD. Essa maior cristalinidade aliada à linearidade das cadeias poliméricas, afetam positivamente as propriedades mecânicas dos filmes sem causar decréscimo em suas características ópticas.

O PELBD é um termoplástico com elevada capacidade de selagem à quente, sendo muito utilizado em embalagens de gêneros de primeira necessidade, substituindo o PEBD em várias aplicações. Assim, é utilizado em filmes para uso industrial, fraldas descartáveis e absorventes, lonas em geral, brinquedos, artigos farmacêuticos e hospitalares, revestimento de fios e cabos [10].

A extrusão de filmes tubulares fornece materiais para embalagem de aves e de pão. Em misturas com PEAD ou com PEBD, o PELBD também é utilizado em sacaria industrial, embalagem para ração animal e filme agrícola. A extrusão de filmes planos fornece produtos para serem utilizados em plástico bolha. [11]

A Figura 5 ilustra algumas aplicações do PELBDL.



Figura 5: Aplicações do PELBDL (a) Sacaria Pet Food; (b) Plástico Bolha; (c) Embalagem para pão.

3.3 ADITIVOS

Os aditivos são produtos químicos com funções específicas, produzidos pela indústria de química fina, com alto valor agregado. A utilização destes aditivos intensifica propriedades já existentes ou conferem novas características aos substratos orgânicos. Nos produtos derivados do petróleo são utilizados aditivos em pequenas quantidades, seja para impedir a sua degradação ou para estabilizar as suas propriedades, o que garante a sua estabilidade. ^[13]

Grande parte dos polímeros comerciais recebem aditivos, seja quando da síntese, durante o processamento ou em etapa anterior (etapa de mistura). Alguns exemplos de aditivos utilizados em polímeros:

Antioxidantes: inibem ou reduzem a velocidade de degradação oxidativa durante o uso ou no processo.

Auxiliar de Fluxo: usado com o objetivo de facilitar o processo de extrusão, tal aditivo promove um revestimento interno da superfície metálica do equipamento que fica em contato com o polímero fundido, melhorando as condições de fluxo do material eliminando os problemas de fratura superficial.

Antibloqueantes: atuam na superfície entre os filmes, diminuindo a área de contato, facilitando a separação entre as duas películas.

Antiestáticos: aceleram a dissipação de cargas elétricas na superfície do produto.

Deslizantes: tem a capacidade de migrar para a superfície do filme reduzindo o atrito entre a superfície do mesmo e outra superfície com o qual estejam em contato.

Os tipos e quantidades dos aditivos adicionados dependem do polímero em si, do processo de transformação a ser utilizado e da aplicação a que se destina o produto.

De forma global, os aditivos representam cerca de 20% em peso do plástico colocado no mercado. A tabela abaixo mostra a distribuição de consumo dos vários tipos de aditivos.

Tabela 2: Distribuição de consumo dos principais aditivos nos EUA (Adaptado de [14]).

Tipo	Consumo Percentual
Antiestáticos	0,1
Lubrificantes	1
Agentes de expansão	1,4
Estabilizantes	1,5
Pigmentos	3,9
Antichama	4,6
Plastificantes	16,6
Cargas	70,6

De acordo com a Tabela 2, observa-se que as cargas representam a maioria do consumo (em peso) dos aditivos, visto que são utilizados em grandes quantidades e são extensivamente empregados como redutores de custos.

Como os aditivos são geralmente substâncias de baixo peso molecular e, em alguns casos, de baixa miscibilidade com os polímeros, ocorrem diversos problemas de migração durante o uso dos produtos.

3.3.1 Deslizantes

Visando facilitar o deslizamento dos filmes nas linhas de envase, a indústria de empacotamento automático precisa utilizar filmes com valores baixos de coeficiente de fricção. Para este propósito, são adicionados às resinas de polietileno, entre outros aditivos, agentes deslizantes.

O coeficiente de atrito (COF) é uma propriedade muito importante para a indústria de filmes flexíveis, a qual utiliza esta propriedade como um indicativo de facilidade de deslizamento do filme nas linhas de extrusão, impressão, laminação e, principalmente, nas máquinas utilizadas para o empacotamento automático.

Os agentes deslizantes reduzem o bloqueio de um material (tendência que duas camadas adjacentes do material, por exemplo um filme plástico, tem de aderir uma a outra pelo simples contato físico) através da introdução de um revestimento fino e de baixa fricção entre os materiais plásticos em contato. Estes aditivos são normalmente misturados ao filme plástico, mas tem uma tendência muito forte em migrar para a superfície do filme, onde os mesmos atuam. Deslizantes são empregados frequentemente em filmes de polietilenos, sendo os mais comuns a erucamida e a oleamida (Figura 6).^[7]

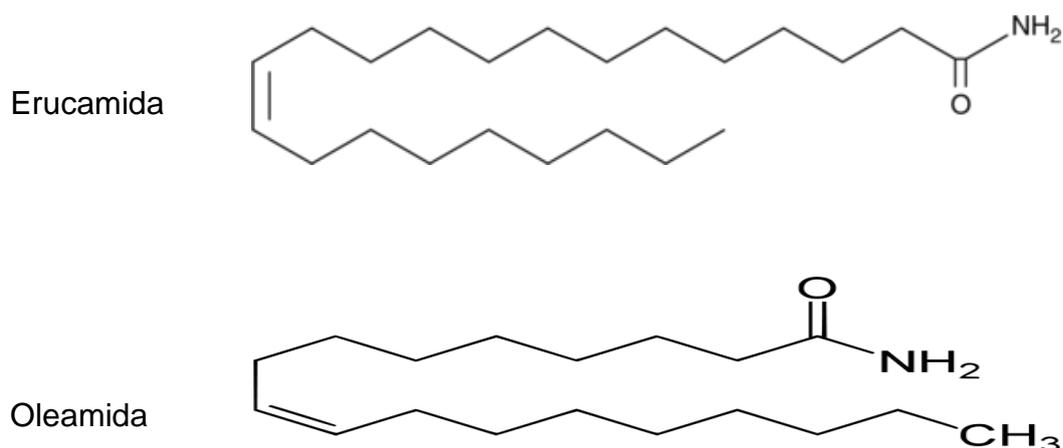


Figura 6: Estrutura molecular da Erucamida e Oleamida (Adaptado de [17]).

Agentes deslizantes superam o bloqueio das resinas naturais, fazendo com que possam se mover suavemente através do equipamento de conversão e empacotamento. Filmes em PEBD e PEBDL são geralmente categorizados como baixo, médio ou alto-deslizamento, dependendo do seu coeficiente de atrito (COF). O nível de COF geralmente corresponde ao quanto de deslizantes eles contém e é inversamente proporcional a este teor. A Tabela 3 mostra a relação entre o COF e o teor de deslizante.^[18]

Tabela 3: Nível de COF versus Teor de Erucamida

Deslizante	COF (Coeficiente de atrito)	Deslizante em ppm
Baixo deslizante	0.50-0.80	200-400
Médio deslizante	0.20-0.40	500-600
Alto deslizante	0.05-0.20	700-1000

Esses agentes deslizantes mais utilizados são as amidas de ácidos graxos, que possuem baixa solubilidade nas resinas de polietileno e, após a extrusão do filme, migram para a superfície promovendo uma redução dos valores de COF. Desta forma, atuam facilitando o deslizamento do filme nas superfícies das máquinas.^[17] Em geral, trata-se de oleamidas, erucamidas e estearamidas, cujo mecanismo de migração para a superfície do produto será responsável pelo efeito deslizante. Na verdade, esses aditivos podem exercer duas funções. Além de reduzir o coeficiente de atrito entre as paredes do filme, característica bastante apreciada nos produtos destinados à área de empacotamento automático, também atuam como antibloqueante, pois diminuem a tendência de uma superfície aderir à outra.^[19]

O controle do COF é muito difícil, 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 e com as tintas de impressão.

Em uma análise comparativa entre a oleamida e a erucamida, a primeira migra mais rapidamente em função do menor peso molecular. Por esta razão, ao utilizar oleamida, o COF inicial é inferior àquele obtido com o mesmo teor de erucamida. Entretanto, transcorrido determinado período após a extrusão do filme, os valores de COF obtidos com o uso de erucamida são inferiores àqueles com o uso de oleamida, conforme ilustra a Figura 7.

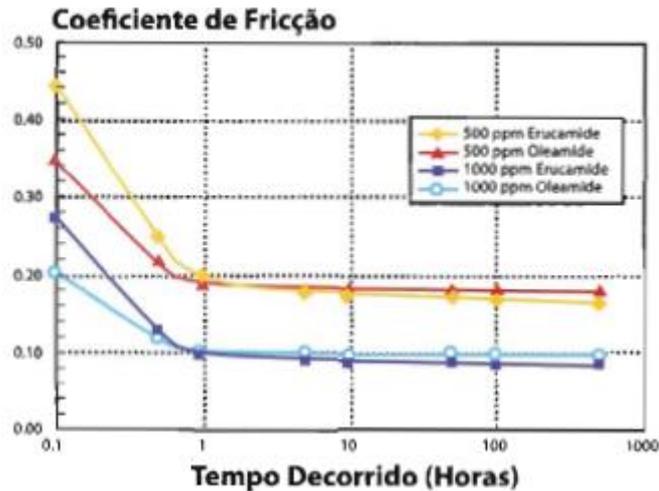


Figura 7: Filme de PEBDL com diferentes teores e tipo de deslizante (Adaptado da [17]).

Devido ao fato das amidas serem incompatíveis com o polietileno, após a extrusão do filme ocorre a migração das mesmas para a superfície do filme, onde se cristalizam de forma ordenada. Quando ocorre a deposição das primeiras moléculas na superfície do filme, a parte polar da amida fica na superfície e orienta a deposição das próximas moléculas de forma que a parte polar de uma cadeia atraia a respectiva parte. Esta migração da amida de forma ordenada para a superfície do filme conduz à formação de ligações de hidrogênio entre os elementos químicos que compõem o grupamento amida.

É muito difícil prever e/ou reproduzir os valores de COF em função dos inúmeros fatores que afetam esta propriedade. Os principais fatores que afetam os valores de COF são:

- * Cristalinidade da resina;
- * Tipo de agente deslizante;
- * Teor de agente deslizante;
- * Presença de outros aditivos;
- * Condições de processamento;
- * Tratamento superficial;
- * Adesivos;

* Tempo e temperatura de armazenamento.

Em função do caráter migratório da erucamida e da oleamida e da interação destes aditivos com as tintas de impressão e com os adesivos, observa-se um aumento indesejável nos valores de COF em duas condições:

- após procedimento de impressão e laminação, em função da interação dos agentes deslizantes com as tintas de impressão e/ou adesivos;

- durante estocagem das bobinas no usuário final devido à temperatura e ao tempo de armazenamento. ^[17]

3.3.2 Antibloqueantes

Existem diferentes tipos de antibloqueantes, dependendo de sua origem, conforme discussão a seguir.

3.3.2.1 Inorgânicos

Terra diatomácea e outras sílicas naturais: é um dos antibloqueantes mais frequentemente usados, embora sua gama de aplicação tenha recentemente diminuído quando foi descoberto que este antibloqueante absorve outros aditivos durante a extrusão. Sua natureza abrasiva é outra razão para a diminuição do seu uso. A substituição de partes dos equipamentos devido à abrasão é motivo de gastos significativos. Finalmente, formas cristalinas de sílica, também presentes na terra diatomácea, são considerados prejudiciais à saúde, o que também diminui o interesse na sua aplicação. ^[20, 21]

Talco: a principal desvantagem no uso do talco é porque este absorve outros aditivos como antioxidantes, agentes deslizantes e auxiliares de processamento. A ausência ou redução nos níveis desses aditivos acarreta problemas durante a produção, processamento e, conseqüentemente, na qualidade do filme. Talcos modificados têm um bom balanço de propriedades, tais como baixa absorção de aditivos e de umidade, facilidade de manuseio, e

essa combinação fornece uma interessante alternativa a outros antibloqueantes. [20]

Sílica sintética: três tipos de sílica são usados como agentes antibloqueantes, incluindo sílica gel, precipitada e pirogênica. A sílica gel e a precipitada são as mais comuns. Os três tipos foram desenvolvidos de forma a conter uma estrutura amorfa, a qual não é considerada prejudicial à saúde. É sabido que sílicas absorvem aditivos deslizantes e, a partir do controle do tamanho dos poros da sílica, é possível diminuir essa absorção. Ao contrário de outros agentes antibloqueantes, como o talco, a sílica amorfa não influencia na cristalização e taxas de nucleação do polímero. [20]

3.3.2.2 Orgânicos

Amidas de ácidos graxos: além dos antibloqueantes inorgânicos, certos materiais orgânicos, como erucamida, oleamida, behenamida, estearamida, entre outros, também podem apresentar algum efeito antibloqueante. O mecanismo que previne o bloqueio não está claramente entendido, mas alguns estudos indicam que essas substâncias migram para a superfície do filme e atuam como uma barreira entre as duas faces do filme. Essas amidas, comparativamente aos materiais inorgânicos, têm uma baixa eficiência como antibloqueante, mas um excelente efeito como deslizante. Por isso, amidas de ácidos graxos são usadas majoritariamente como agentes deslizantes. É comum o uso combinado de antibloqueantes e deslizantes para garantir um bom balanço entre bloqueio e deslizamento dos filmes. [22]

3.3.2.3 Mecanismos de ação

Os agentes antibloqueantes minimizam a adesão entre as faces do filme (Figura 8) e então fazem com que a força de bloqueio seja reduzida. (Figura 8). Contudo, os estudos disponíveis em agentes antibloqueantes não são elucidativos o suficiente para esclarecer o mecanismo de ação destes. Há muito tempo sabe-se que o bloqueio é causado pela presença de polímeros de

baixa massa molar, como oligômeros. Condições especiais de polimerização e extração do material de baixa massa molar são geralmente suficientes para eliminar o bloqueio, mas raramente são utilizados porque a adição de aditivos antibloqueantes é mais econômica. A seguir alguns parâmetros que podem causar bloqueio ou reduzi-lo:

- migração de substâncias – bloqueio pode ser reduzido pela sua eliminação ou imobilização;
- temperatura de fabricação, estocagem e uso;
- pressão na qual o material é usado ou armazenado;
- taxa de difusão;
- rugosidade da superfície.

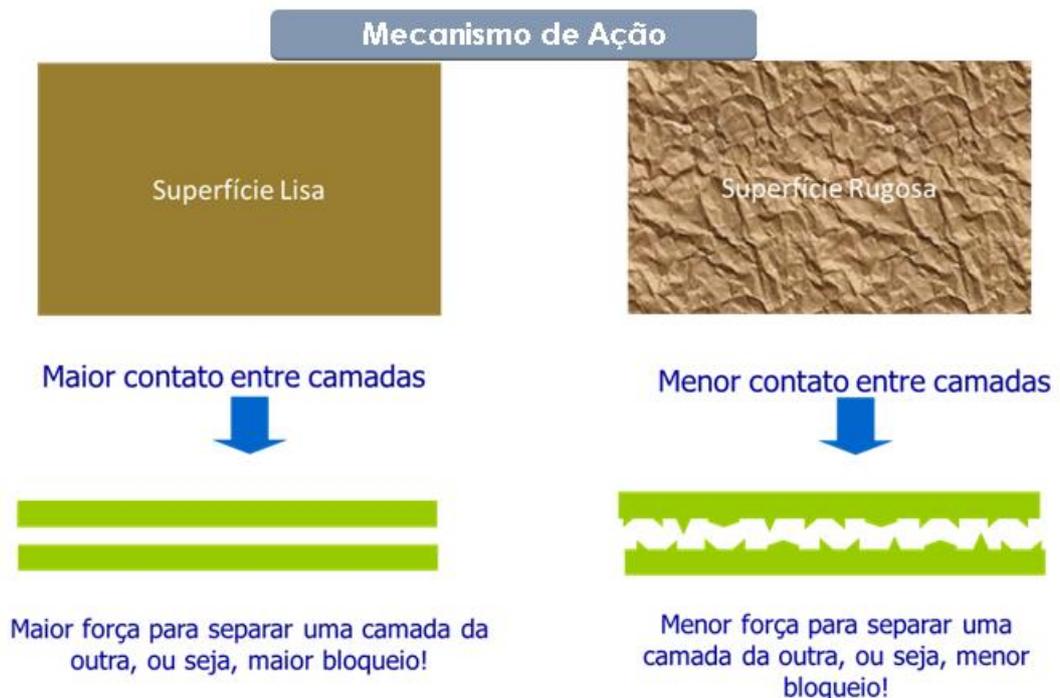


Figura 8: Mecanismo de ação dos antibloqueantes (Autor 2015)

É importante considerar a interação entre componentes orgânicos da formulação e os aditivos antibloqueantes, como sílica ou talco. Tal interação ocorre por causa das ligações químicas e forças físicas. Materiais minerais têm

grupos hidroxila na sua superfície e esses grupos podem reagir com muitos polímeros e aditivos. Muito provavelmente ligações de hidrogênio estão envolvidas no processo. Devido à baixa energia de formação da ligação hidrogênio, essas ligações são fáceis de serem rompidas e também de serem refeitas, o que significa que a ligação hidrogênio reduzirá a migração de substâncias, as quais são susceptíveis a essa ligação.

Temperaturas de fabricação, estocagem e uso do material influenciam a taxa de difusão de componentes migratórios porque a temperatura aumenta o movimento Browniano, reduzindo a viscosidade e a efetividade da ligação hidrogênio. Pressão ou uma forte tensão aumentam o contato entre as faces do filme e faz com que o processo de difusão seja menos restrito pelas barreiras relacionadas à superfície do material. [20]

3.3.3 Antioxidantes

Os antioxidantes são substâncias que inibem ou retardam o processo oxidativo. Podem ser divididos em dois grupos:

- antioxidantes primários, ou bloqueadores de radicais livres: são os que interrompem o ciclo de propagação, reagindo com os radicais $R\cdot$ e $ROO\cdot$, introduzindo daí novas reações de terminação;

- antioxidantes secundários: que destroem os hidroperóxidos, reagindo através de um mecanismo iônico, para formar não radicais, impedindo a ramificação.

A aplicação conjunta de antioxidantes primários e secundários tem efeito sinérgico, pois os primários neutralizam os radicais peróxi ou convertem-se em hidroperóxidos, reduzindo a velocidade de propagação, enquanto os secundários decompõem os $ROOH$ em álcoois estáveis, inibindo as reações em cadeia.

Antioxidantes primários: os principais tipos de antioxidantes primários são as aminas e os fenóis, que possuem átomos de hidrogênio mais reativos

com os radicais peróxi ou alcóxi do que os átomos de hidrogênio. Sua principal reação é com radicais peróxidos (ROO^\bullet). As moléculas do estabilizante competem efetivamente com o polímero pelo sacrifício do seu átomo de hidrogênio. A reação do radical peróxido com as moléculas de antioxidantes retarda a produção de radicais alquis que alimenta o ciclo de auto-oxidação. Cada antioxidante primário pode desativar dois radicais peróxidos. Fazendo isto, são formados óxidos, hidroperóxidos e radicais metis. ^[24]

Os principais tipos de antioxidantes primários são aminas e fenóis, que possuem átomos de hidrogênio mais reativos com os radicais peróxi ou alcóxi em relação aos átomos de hidrogênio de cadeia polimérica. Os fenóis são usados preferencialmente devido à menor tendência de descoloração, embora percam eficiência em temperaturas mais elevadas. Um mecanismo simples de atuação de um antioxidante fenólico é mostrado na Figura 9.

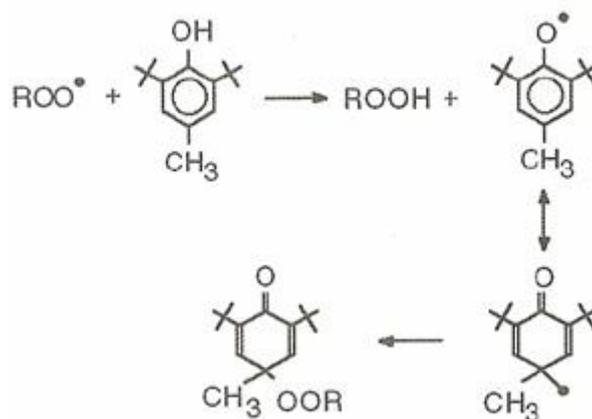


Figura 9: Mecanismo de atuação de um antioxidante fenólico (Adaptado de [14])

Antioxidantes secundários: nos processos oxidativos, a atuação dos antioxidantes secundários é bastante importante, uma vez que os antioxidantes primários formam hidroperóxidos (ROOH) que são instáveis e reiniciam as reações. O hidroperóxido é decomposto pelo antioxidante secundário em um radical ROH não-reativo (espécie alcoólica) e termicamente estável. Esta

decomposição impede o processo de auto-oxidação. Os sulfitos e os fosfitos são os principais tipos de antioxidantes secundários, que apresentam as seguintes estruturas gerais:



Figura 10: Exemplos de aditivos a base de fosfitos e sulfitos (Adaptado de [14]).

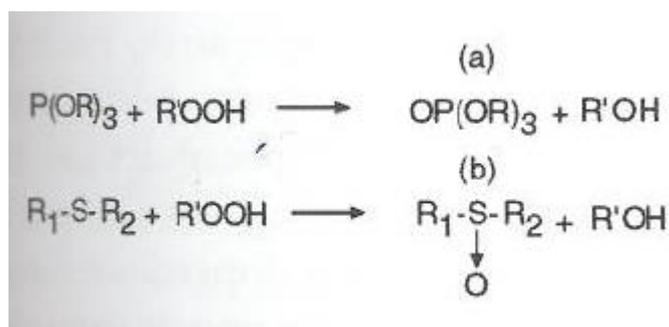


Figura 11: representação de mecanismo simplificado de atuação do antioxidante secundário. Os produtos oxidados (a) e (b), formados nesta reação, também são antioxidantes secundários e desativam outras moléculas de hidroperóxido (Adaptado de [14]).

Os antioxidantes fosfitos retardam a degradação do polímero pela reação com os peróxidos reativos intermediários que surgem da oxidação do polímero a altas temperaturas, interrompendo assim o ciclo de oxidação. Além disso, fosfitos podem ser usados sinergicamente com fenóis impedidos (antioxidantes primários) para dar uma estabilização superior que permite

aumentar o range das condições de processo, sem a perda de propriedades físicas, que poderiam ser causadas pela degradação do polímero.^[26]

Na Figura 12 são apresentados alguns tipos de antioxidantes à base de fosfito comercializados no mercado e usados na indústria do plástico.



Figura 12: Tipos de antioxidantes a base de fosfito (Adaptado de [15])

3.3.4 Auxiliar de Fluxo

A função dos auxiliares de fluxo é diretamente afetada pela forma como é misturado no polímero. O auxiliar de fluxo deve estar presente em partículas relativamente pequenas que serão distribuídos no polímero. Sabendo que os auxiliares de fluxo são utilizados em níveis relativamente baixos (menores que 0,1%), técnicas de cisalhamento são utilizadas para incorporar o auxiliar de fluxo ao polímero fundido. Uma regra geral reconhecida pela indústria é que as partículas de auxiliar de fluxo, contidas no polímero, não podem ter diâmetro superior a 2 µm.

Duas técnicas primárias são utilizadas para incorporar o auxiliar de fluxo: os produtores de resina frequentemente incluem o auxiliar de fluxo como um componente do pacote de aditivos do PE, assim é totalmente incorporado durante a produção. A segunda técnica consiste no fabricante misturar o auxiliar de fluxo concentrado no polímero.

Os auxiliares de fluxo a base de fluoropolímero foram adicionados no PE, primeiramente, no início dos anos 60. Naquela época a Dupont Canadá estava

desenvolvendo novos filmes na planta piloto em Kingston, Ontario, para sua planta de filmes em Whitby, Ontario.

O fluoropolímero mais utilizado como auxiliar de fluxo é o copolímero de fluoreto de vinilideno e hexafluoropropileno. Este material é comumente chamado de “fluorelastômero”, uma vez que o polímero não é reticulado quando utilizado como auxiliar de fluxo e dessa forma não possui propriedades elastoméricas.^[22]

3.3.5 Agente Branqueador Ótico

Muitos termoplásticos absorvem a luz de espectro azul da luz natural do dia (“defeito azul”), causando uma maior ou menor aparência amarelada. Existem três princípios básicos de compensar essa deficiência, isto é, aumentando o grau de brancura:

Branqueamento

Compensação para o defeito azul

Aumento da reflexão

Um método tradicional para reduzir a descoloração inicial de plásticos e fibras, especialmente algodão, mas também fibras sintéticas, como o poliéster, poliamida e acrílicos, é utilizar um branqueador. Enquanto o amarelamento diminui significativamente com o branqueamento, deve-se tomar cuidado para não danificar o produto, reduzindo sua resistência e prejudicando sua aparência.

Os agentes branqueadores óticos absorvem radiação ultravioleta não detectável na faixa de comprimento de onda de 360-380 nm convertendo para uma luz de comprimento de onda maior e reemitindo ela com uma luz visível azul ou violeta. Como resultado, o amarelamento indesejado do substrato é compensado e, adicionalmente, maior luz visível, na faixa de 400-600 nm, é refletida se comparado com a originalmente incidente, tornando o artigo mais

branco e mais brilhante. Este branqueamento ótico foi descoberto no início do século XX quando substâncias naturais eram utilizadas para branquear fibras.

Os fatores determinantes para seleção do branqueador ótico mais adequado para o material plástico são:

Efeito branqueador alcançável

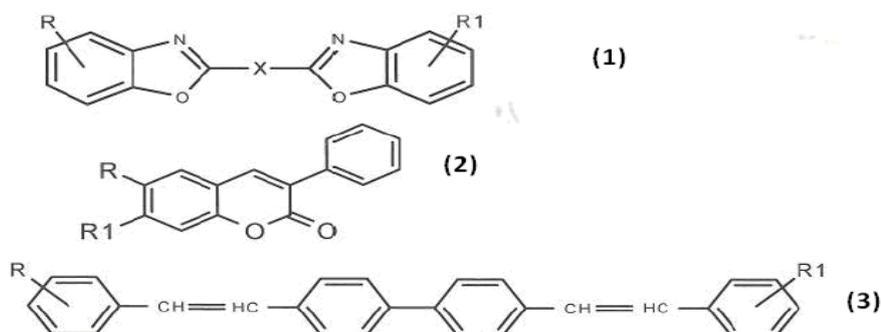
Compatibilidade

Resistência a luz

A seleção do branqueador é também afetada de certa forma por sua matiz. Em geral, matizes neutras e azul neutras a azul esverdeadas são preferidas. Entretanto, especialmente na Ásia, algumas vezes uma matiz avermelhada é preferida.

O grau de branqueamento por um agente branqueador ótico depende do substrato. Adicionalmente, o grau de branqueamento pode ser afetado por condições de processo, assim como por possíveis interações com outros componentes da formulação, tais como pigmentos e absorvedores de UV. [22]

Na Figura 13 são mostrados alguns exemplos de agentes branqueadores óticos:



(1) bis-benzoxazoles

(2) phenylcoumains

(3) bis-(styryl)biphenyls

Figura 13: Exemplos de agentes branqueadores óticos (Adaptado da referência [22])

3.4 INTERAÇÃO COM OUTROS COMPONENTES DA FORMULAÇÃO

É comum o uso combinado de sílica e agentes deslizantes, que atuam modificando as propriedades superficiais dos filmes reduzindo o coeficiente de fricção (COF) entre as faces do filme e entre o filme e outras superfícies que o mesmo entre em contato.

Num estudo em filmes de PE onde foi avaliado o efeito antibloqueante da sílica contendo 0,1% de estearamida ou oleamida, foi verificado que no caso da formulação contendo oleamida, a sílica atua como um antibloqueante e reduz o bloqueio conforme aumenta seu teor. No caso da formulação com estearamida foi verificado que a sílica não afeta o desempenho da estearamida, que nesse caso tem melhor desempenho como antibloqueante que a sílica. Já na avaliação de COF, a sílica não afetou esta propriedade da oleamida. Na combinação de oleamida e sílica, a sílica é o antibloqueante e a oleamida é o deslizante. Contudo, a sílica reduz o COF de filmes contendo estearamida. Nessa combinação de estearamida e sílica, a sílica atua como deslizante e a estearamida como antibloqueante. A partir desses exemplos é possível concluir que:

- aditivos usados em combinação podem atuar sinergicamente, ajudando a reduzir uma deficiência;

- dependendo da combinação, a função de um aditivo pode se modificar (um conhecido antibloqueante pode se tornar um deslizante e vice versa).

Em outro estudo [39], foram avaliados filmes de PEBDL contendo diferentes tipos de antibloqueantes e 1000 ppm (partes por milhão) de erucamida como agente deslizante. Erucamida tem menor efetividade quando combinada com sílica sintética de elevada área superficial e volume de poro.

Já em outro estudo,^[44] também em filmes de PEBDL, foram avaliados diferentes antibloqueantes e erucamida em diferentes teores e foi verificado que o melhor balanço de propriedades ópticas e antibloqueantes foi obtido quando usada uma sílica sintética, devido à porosidade.^[23]

3.5 TRATAMENTO CORONA

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

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

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

O tratamento consiste em uma descarga de alta frequência, na ordem de 3,0 kW e alta voltagem sobre o filme. Tal descarga produz ozônio e óxidos de nitrogênio que são fortes oxidantes, de odor característico, que, ao entrar em contato com a superfície do filme a torna polarizada, já que existe a formação de radicais orgânicos que são compatíveis com as tintas de impressão e adesivos, conforme ilustrado na Figura 14.

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

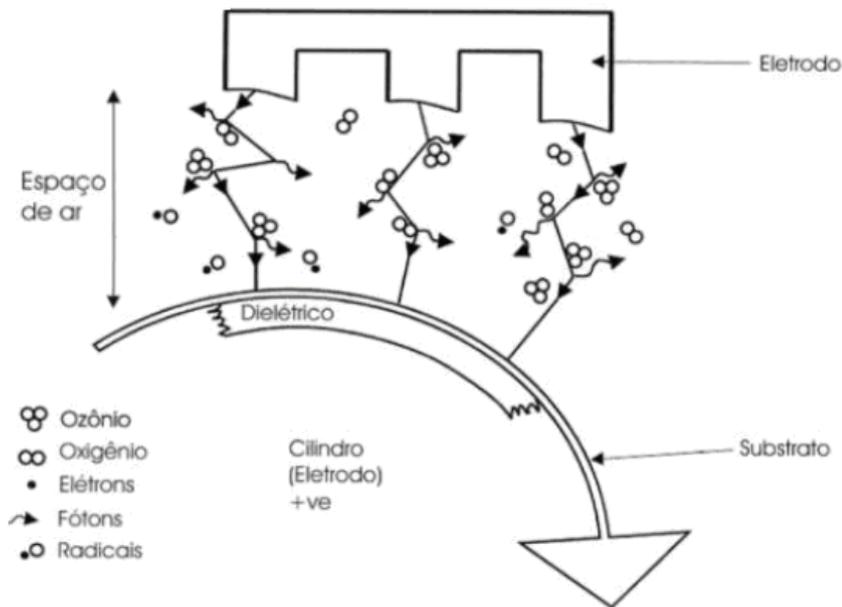


Figura 14: Dinâmica envolvida na aplicação do tratamento corona

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

A Figura 15 ilustra claramente o efeito do tratamento sobre uma gota de um líquido em uma superfície.

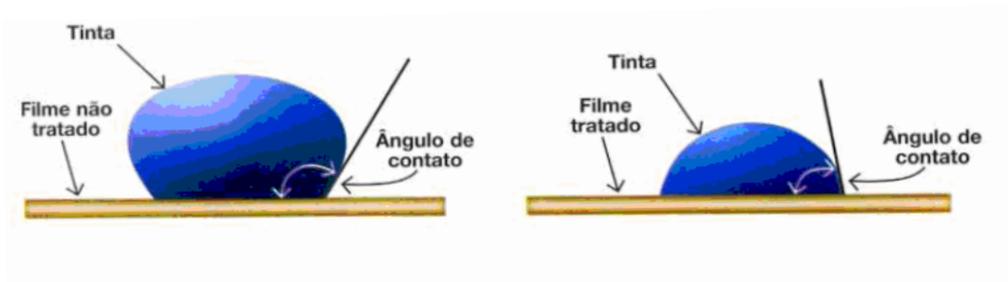


Figura 15: Ilustração de uma gota em uma superfície não tratada e tratada.

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

Os fatores que influenciam no tratamento são a espessura do filme, o teor de aditivos no filme, a velocidade de arraste do filme, a temperatura do filme durante o processamento e ainda, a potência do tratamento. ^[27]

Com o objetivo de avaliar a migração da amida e sua interação com outros aditivos, será avaliado um filme de PEBDL com diferentes aditificações, incluindo deslizantes, antioxidantes primários e secundários, antibloqueantes, auxiliares de fluxo e branqueador ótico. Além disso, para avaliar a influência do tratamento corona na migração dos aditivos, um filme com e sem tratamento superficial será avaliado via AFM.

4. PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritos os materiais bem como os métodos utilizados durante a realização deste estudo.

Materiais

O polímero utilizado foi um Polietileno de Baixa Densidade Linear (PEBDL) em forma de esferas, destinado ao segmento de filme, fornecido pela Braskem S/A, com Índice de Fluidez (IF) de 0,75 g/10min e Densidade (d) de 0,920 g/cm³ e comonômero octeno.

Nas esferas de PEBDL não aditivadas, além do deslizante, na granulação foram utilizados antioxidante primário tetrafenólico, antioxidante secundário fosfito, antibloqueante, auxiliar de fluxo (AF) e branqueador óptico (BO). Na Tabela 4 estão descritos todos os aditivos que foram utilizados para cada formulação.

Tabela 4: Constituintes (aditivos) empregados nas formulações.

Amostra	1	2	3	4
	Antioxidante Primário	Antioxidante Primário	Antioxidante Primário	Antioxidante Primário
	Antioxidante Secundário	Antioxidante Secundário	Antioxidante Secundário	Antioxidante Secundário
	Deslizante	Deslizante	Deslizante	Deslizante
		Antibloqueante	Auxiliar de Fluxo	Antibloqueante
				Auxiliar de Fluxo
				Branqueador Óptico

4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Preparação das formulações

Foram utilizados aditivos antioxidantes comercializados pela Basf, deslizantes pela Croda, antibloqueante pela PQ Corporation, auxiliar de fluxo pela Du Pont - Dow e branqueador ótico pela Basf. O teor dosado (que por motivo de sigilo não revelado) foi o mesmo utilizado na formulação de filmes industriais.

4.2 PREPARAÇÃO DOS PELLETS

A adição dos aditivos foi realizada em um misturador de sólidos Mixaco. Após a mistura física, as amostras foram processadas em uma extrusora Rulli com sistema de Granulação Gala, rosca simples, 70 mm de diâmetro, L/D 25:1. Os parâmetros durante a granulação encontram-se apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Parâmetros de Granulação

PARÂMETROS DE GRANULAÇÃO						
Temperatura	Desvio	Zonas	Funil (°C)		Furos da matriz	12 -
			1 (°C)	180	Rosca	-
			2 (°C)	190	Perfil de rosca	-
			3 (°C)	200	SEI	kwh/kh
			4 (°C)	200	Rotação da rosca	50 rpm
			5 (°C)	200	Amperagem/Torque	110 A / %
			6 (°C)	200	Velocidade Puxamento	m/min
			7 (°C)	195	Rotação peletizador	2500 rpm
			8 (°C)		Pressão de massa	95 bar
			9 (°C)		Jogo de telas	20/100/20 mesh
			10 (°C)		Produtividade	130 kg/h
			11 (°C)		Temperatura da água	45 °C
			12 (°C)		Vazão de N ₂	SIM -
			Acoplamento (°C)			kg/h
Matriz (°C)	230	Dosadores	kg/h			
Massa (°C)	225		kg/h			

4.3 PREPARAÇÃO DOS FILMES

Os filmes foram obtidos por extrusão tubular de filmes, que consiste basicamente na fusão do material polimérico no interior do equipamento e na

obtenção de um filme plano em forma de tubo, onde o filme é pressurizado com ar injetado no seu interior, promovendo sua orientação molecular no sentido transversal. Esse processo é amplamente empregado na obtenção de filmes destinados à produção de embalagens flexíveis onde há necessidade de resistência mecânica alta e percentual de alongamento alto.

Nesse processo, o material polimérico é fundido através do aquecimento gerado por resistências elétricas. A massa fundida é forçada a passar por uma matriz de formato circular, onde ocorre a formação de um balão, havendo estiramento do filme na direção axial à medida que o material emerge da matriz, onde o material expande como se fosse um balão. Na Figura 16 está ilustrada uma representação simplificada de uma extrusora de filme-balão. [29]

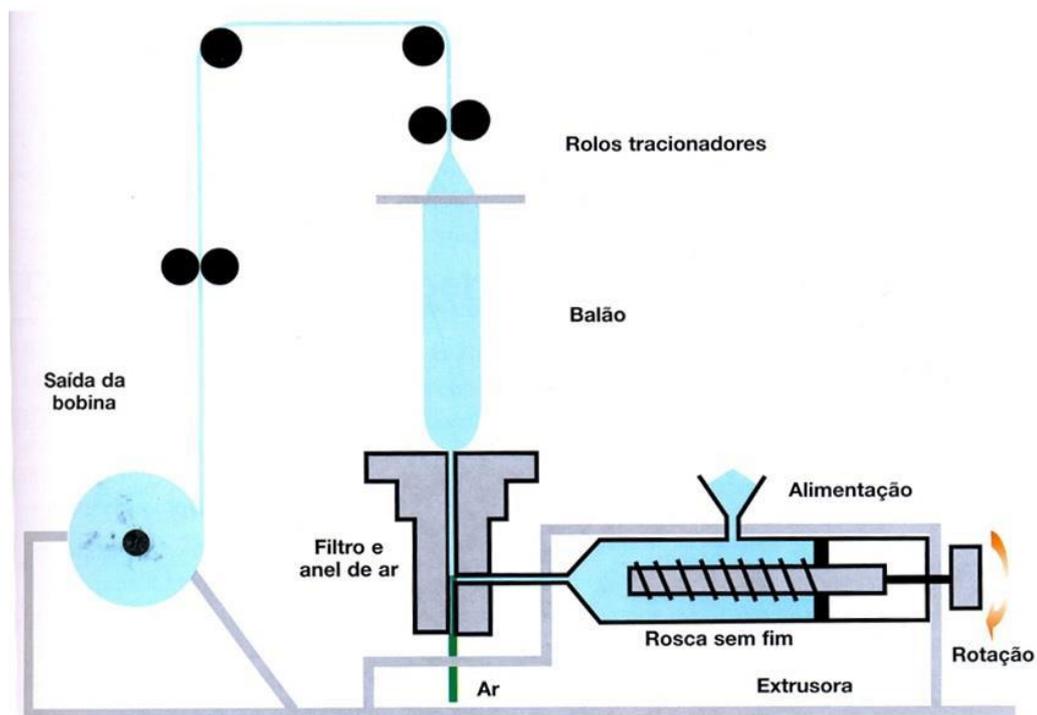


Figura 16: Esquema simplificado de uma extrusora de filme-balão (Adaptado de [28]).

Na presente dissertação foi utilizada uma extrusora de filmes tubulares marca Carnevalli modelo E-40 e na Tabela 6 estão relacionados os parâmetros utilizados durante a extrusão.

Tabela 6: Parâmetros de Extrusão.

PARÂMETROS DE EXTRUSÃO						
T e m p e r a t u r a	D e s c r i t o	Zona	1	°C	180	0
			2	°C	190	0
			3	°C	210	0
			4	°C	200	0
			5	°C	200	0
			6	°C	210	0
			7	°C	210	0
		Massa	°C	203		
		Ar do anel	°C	22		
Abertura da matriz			mm	1,2		
Diâmetro da matriz			mm	150		
Largura do filme			mm	50		
Espessura do filme			µm	40		
Rosca			rpm	40		
L/D			mm	25		
Filete			simples/duplo	duplo		
Rotação da Rosca			rpm	850		
Amperagem Motor			A	25		
Velocidade Puxamento			m/min	12		
Pressão Rolo Puxador			bar	3		
Linha de névoa			mm	350		
Vel. Ar Refrigeração			rpm	25		
Pressão de massa			bar	139		
Jogo de Telas			mesh	40/60/40		
Produtividade			kg/h	-		
Matriz			Fixa/Giratória	fixa		

4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras avaliadas neste estudo foram caracterizadas no formato de grânulos (pós-granulação) e filmes após extrusão. Os grãos foram avaliadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) e os filmes caracterizados de acordo com as técnicas de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), Análise termogravimétrica (TGA), Cromatografia Gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (GC-MS), Espectrometria de Infravermelho (FTIR), Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Coeficiente de Fricção em Filmes (COF), espessura média de filmes e Microscopia de Força Atômica (AFM).

4.4.1 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.

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 a mesma deve ter alto grau de pureza. Impurezas na FM podem absorver e elevar a linha de base, diminuindo o limite de detecção dos componentes da amostra. ^[30]

A determinação de erucamida foi realizada tanto nos pellets como nos filmes. A extração da erucamida foi realizada utilizando a técnica de refluxo com isopropanol por três horas. Além disso, com o objetivo de acompanhar essa perda, as determinações foram realizadas durante 90 dias, em tempos pré-determinados.

O equipamento utilizado foi da marca Waters com bomba quaternária modelo 600, injetor automático modelo 717 plus e detector de ultravioleta modelo UV486. A fase móvel utilizada é 77% Acetonitrila, 15% Água e 08%

Metanol. O solvente de extração utilizado foi isopropanol. O fluxo no cromatógrafo foi de 1,5m L/min. A temperatura da coluna a 35 °C e coluna C18.

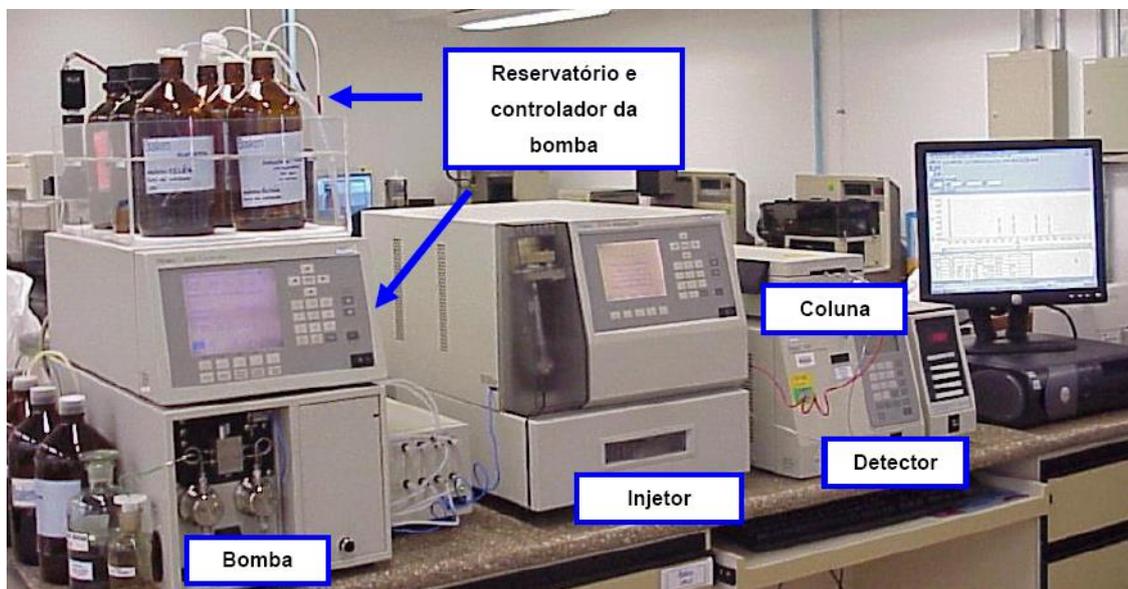


Figura 17: Imagem do Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (HPLC)

4.4.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A termogravimetria (TGA) é uma técnica da análise térmica na qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química, fixa, definida e constante, a temperatura em que começam a se decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição, etc. Três modos de TGA são comumente usados, conforme ilustrado na Figura 18: a) TGA isotérmica, em que a massa da amostra é registrada em função do tempo e temperatura constante. b) TGA quasi-isotérmica, em que a amostra é aquecida a uma razão de aquecimento linear enquanto não ocorre variação de massa; a partir do momento em que a

balança detecta a variação de massa, a temperatura é mantida constante até se obter um novo patamar, característico de massa constante para a amostra, e assim sucessivamente; c) TGA dinâmico ou convencional, em que a amostra é aquecida ou resfriada num ambiente cuja temperatura varia de maneira pré-determinada, de preferência, à razão de aquecimento ou resfriamento linear.

Os experimentos para se avaliar as variações de massa de um dado material em função da temperatura, são executados mediante uma termobalança (associação forno-balança), que deve permitir o trabalho sob as mais variadas condições experimentais (diferentes atmosferas gasosas e massa de amostra, variadas razões de aquecimento e/ou condições isotérmicas em temperaturas específicas, etc.). As curvas geradas originam informações quanto à estabilidade térmica da amostra, à composição e à estabilidade dos compostos intermediários e do produto final. [30]

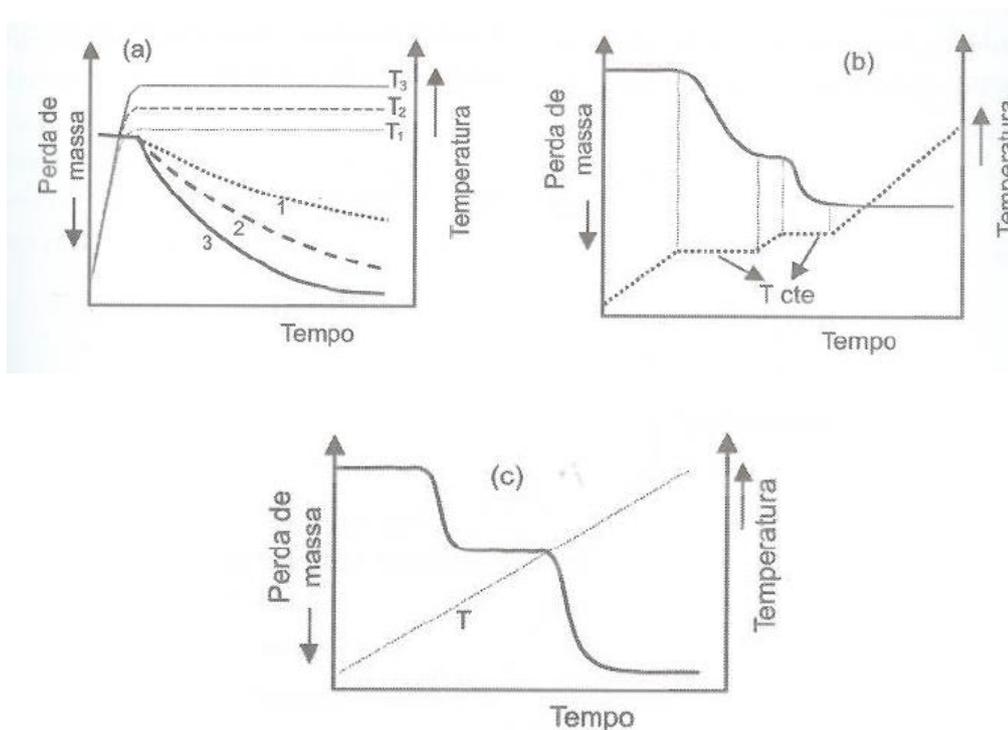


Figura 18: Três modos de termogravimetria. (a) TGA isotérmica; (b) TGA quase-isotérmica; (c) TGA dinâmico (Adaptado de [30]).

O equipamento utilizado nesta análise é da marca TA Instruments modelo Q500 com unidade de controle e processamento de dados TA 5000.



Figura 19: Imagem do TGA Q500

4.4.3 Cromatografia Gasosa acoplado ao espectrômetro de massas (GC-MS)

A cromatografia gasosa, acoplada ao detector de massas (GC-MS) é uma técnica analítica utilizada para separar substâncias químicas, identificar seus componentes e ou suas concentrações na mistura. Os componentes da amostra ou solutos não volatilizados logo após de serem introduzidos no sistema cromatográfico, dissolvidos em um gás de arraste (fase móvel – He) são arrastados por uma coluna cromatográfica que contém uma fase líquida ou sólida como fase estacionária. A separação ocorre porque os componentes da amostra têm diferentes solubilidades na fase estacionária, resultando em diferentes retenções; ou seja, os componentes com maior solubilidade migram mais lentamente pela coluna que os de menor solubilidade.

Para realizar a identificação desses componentes, estes quando chegam ao detector de massas, recebem energia suficiente para que as moléculas destes compostos se rompam. Esse processo, também conhecido como fragmentação, ocorre de maneira dependente da estrutura molecular do composto e, portanto é característico a cada composto orgânico analisado.

Essa fragmentação nos fornece uma impressão digital, registrada num gráfico chamado de espectro de massas (Figura 20) e este é comparado com uma base de dados existente no computador nos fornecendo a identificação ou quantificação. [31] [32] [34]

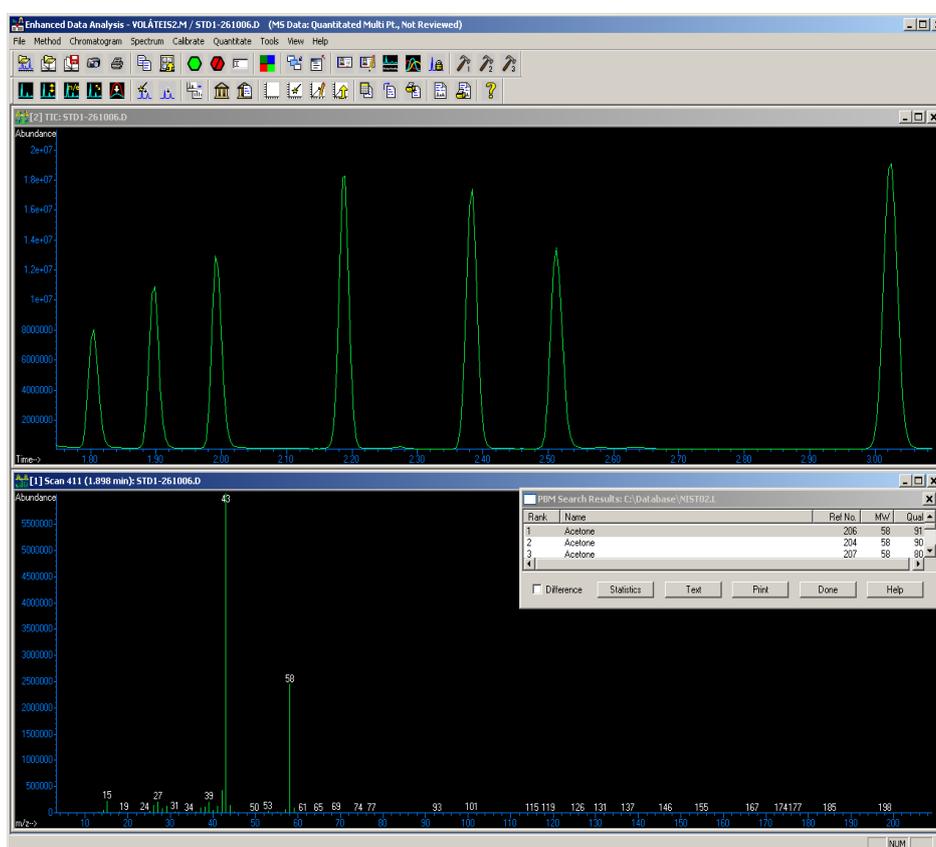


Figura 20: Exemplo gráfico de espectro de massas

A amostra foi pesada dentro de um vial de vidro e a mesma pode ser na forma de pellets, filmes, pó, etc. Esse vial é colocado no carrossel do amostrador tipo Headspace. O vial contendo a amostra será aquecido nesse amostrador por 120°C durante 30min. Após esse período, as substâncias voláteis presentes, foram injetadas na coluna cromatográfica, onde serão

separadas conforme seu tempo de retenção para posterior identificação no espectrômetro de massas. A avaliação do cromatograma obtido é feita posteriormente e os componentes foram qualificados utilizando o software GCMS #1 Enhanced Data Analyses.

As análises foram realizadas em um Cromatógrafo Gasoso, marca Agilent, modelo 6890 acoplado num Espectrômetro de Massas, marca Agilent, modelo 5973 INERT, com Headspace Sampler, marca Agilent, modelo 7694E.



Figura 21: Figura do Headspace Sampler, Espectrômetro de Massas acoplado ao Cromatógrafo Gasoso

4.4.4 Espectroscopia molecular no Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia molecular no infravermelho é certamente uma das técnicas analíticas mais versáteis à disposição dos cientistas de hoje. Uma das grandes vantagens é que praticamente qualquer amostra, em qualquer estado, pode ser analisada. Líquidos, soluções, pastas, pós, filmes, fibras, gases e superfícies podem ser todos examinados com uma escolha criteriosa da

técnica de amostragem. Da mesma forma, moléculas orgânicas ou inorgânicas absorvem nessa região.

A chamada radiação infravermelha (IR) corresponde à parte do espectro situada entre as regiões do visível e das micro-ondas. A porção mais importante para a maioria das amostras está situada entre 4000 e 400 cm^{-1} . [9]

A técnica é baseada na detecção de vibrações dos átomos de uma molécula. 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).^[33]

Assim como ocorre em outros tipos de absorção de energia, as moléculas, quando absorvem radiação no infravermelho, são excitadas para atingir um estado de maior energia. A absorção de radiação no infravermelho é, como outros processos de absorção, um processo quantizado. Uma molécula absorve apenas frequências (energias) selecionadas de radiação do infravermelho. A radiação nessa faixa engloba frequências vibracionais de estiramento e dobramento das ligações na maioria das moléculas mais covalentes. Porém, apenas as ligações que têm um momento de dipolo que muda como uma função do tempo são capazes de absorver radiação no infravermelho. Para transferir energia, uma ligação deve apresentar um dipolo elétrico que mude na mesma frequência da radiação que está sendo introduzida.

Com o desenvolvimento da Transformada de Fourier, a coleta do espectro ocorre mais rapidamente. Em vez de se coletar os dados variando-se a frequência da luz infravermelha monocromática, como ocorria nos primeiros espectrômetros, a luz IV (com todos os comprimentos de onda da faixa usada) é guiada através de um interferômetro. Depois de passar pela amostra o sinal medido é o interferograma. Aplicando-se uma Transformada de Fourier neste sinal resultante, obtém-se um espectro idêntico ao da espectroscopia IV convencional (dispersiva).

A transformação de Fourier em posições sucessivas do espelho dá origem ao espectro completo de infravermelho. A passagem da radiação por

uma amostra submete-a a uma faixa larga de energias. Em princípio, a análise dessa faixa de radiação que passa pela amostra da origem ao espectro completo de infravermelho.

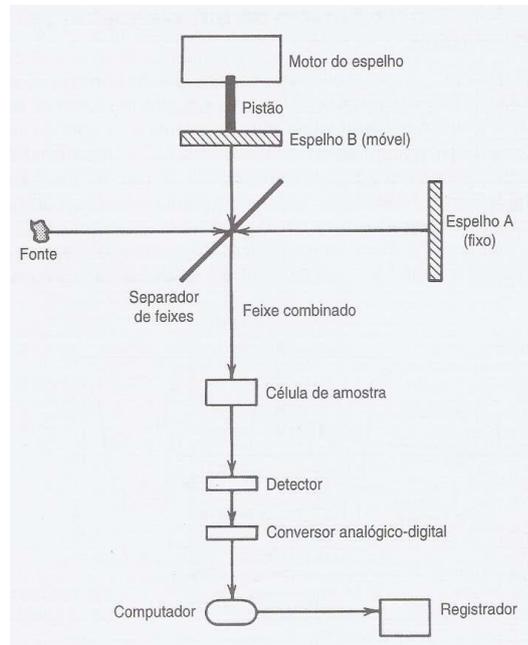


Figura 22: Representação do delineamento instrumental de um equipamento baseado na modalidade de transformada de Fourier.^[34]

Para analisar da superfície das amostras, utiliza-se a avaliação por Refletância Total Atenuada (ATR - *Attenuated Total Reflectance*). O acessório de ATR é usado para se obter espectros de infravermelho de boa qualidade de polímeros em forma de filme, folha plana, chapa plana, líquido ou em solução, nos quais a amostra deve estar em perfeito contato físico com a superfície do cristal. O acessório é montado no compartimento de amostra do espectrômetro, normalmente adaptado à configuração específica de cada espectrômetro convencional. O elemento principal do acessório é o cristal, cujo material deve ser transparente à radiação infravermelho, 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 de incidência ao cristal e o outro que orienta o feixe que sai do cristal ao detector conforme a Figura 22. [30]

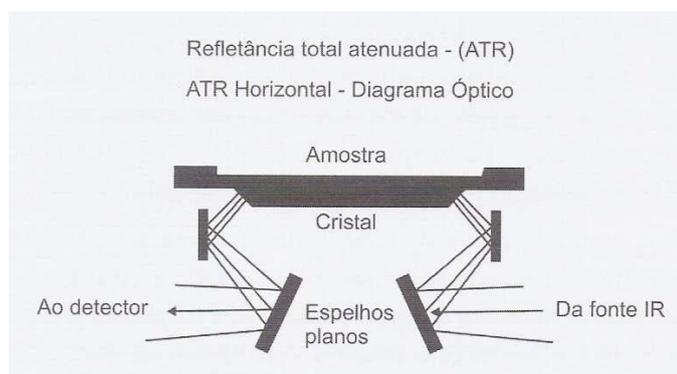


Figura 23: Representação do sistema óptico de um acessório ATR típico. [30]

Para esta avaliação foi utilizado o acessório ATR multiponto, que é muito prático, rápido, não destrói a amostra e dispensa preparação prévia, além de analisar a superfície das amostras.

Para a caracterização, foi avaliado o pico em 1645 cm^{-1} (estiramento – C=O na amida) e o pico em 1465 cm^{-1} (estiramento –CH₂-CH₂- em poliolefinas). Foi realizada uma relação de áreas (PAR) dividindo-se a área obtida em 1645 cm^{-1} pela área obtida em 1465 cm^{-1} . [38] [34]

O Espectrômetro de Infravermelho utilizado foi da marca Nicolet, modelo Nexus 670 acoplado ao acessório de ATR multiponto. O ATR é equipado com cristal de Seleneto de Zinco (ZnSe) e ângulo de incidência de 45° graus. O equipamento é mantido à temperatura ambiente de aproximadamente $23\text{ }^\circ\text{C}$ e umidade de aproximadamente 50 %. Uma corrente de nitrogênio à pressão de aproximadamente 40 psi com uma vazão ajustada em fluxímetro de aproximadamente 50 psi é mantida no aparelho para preservar o seu sistema óptico, minimizando a presença de umidade e CO₂ no interior do mesmo, e também para melhorar a qualidade dos espectros obtidos. Para análise dos dados foi utilizado o software Omnic.

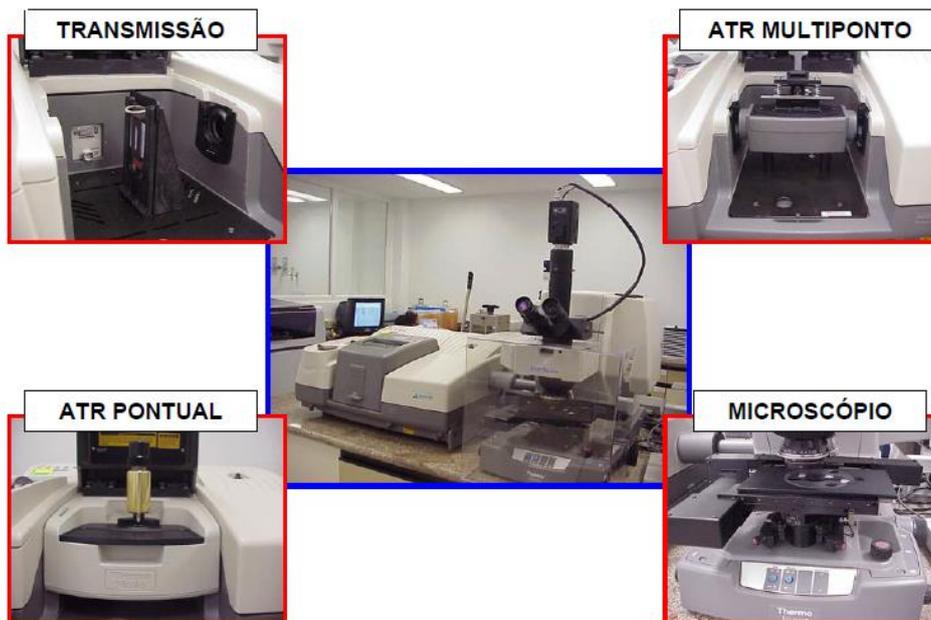


Figura 24: Imagens do Espectrômetro FTIR e acessórios

4.4.5 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é, sem dúvida, o microscópio eletrônico mais versátil, devido às suas várias características. É geralmente utilizado para o estudo de estruturas superficiais ou subsuperficiais de amostras com dimensões relativamente grandes. As imagens tem alta profundidade de foco, o que significa obter diferentes relevos da superfície da amostra simultaneamente em foco. A preparação de amostras e a obtenção de imagens são relativamente simples. A combinação destas características justifica o fato do microscópio eletrônico de varredura ser hoje um dos mais utilizados na pesquisa de materiais.

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto-a-ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha

retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Ele é, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um spot menor que 4 nm. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletadas por detectores adequados e convertidas em um sinal de vídeo.

Quando o feixe primário incide na amostra, parte dos elétrons difunde-se e constitui um volume de interação cuja forma depende principalmente da tensão de aceleração e do número atômico da amostra, conforme Figura 24. Neste volume, os elétrons e as ondas eletromagnéticas produzidos são utilizados para formar as imagens ou para efetuar análises físico-químicas.

Para serem detectadas, as partículas e/ou os raios eletromagnéticos resultantes da interação do feixe eletrônico com a amostra devem retornar à superfície da amostra e daí atingirem o detector. A profundidade máxima de detecção, portanto, a resolução espacial, depende da energia com que estas partículas ou raios atingem o detector, ou são capturadas pelo mesmo. Por exemplo: elétrons retroespalhados possuem maior energia do que os elétrons secundários, assim, o detector de elétrons retroespalhados irá operar na faixa de energia maior e o de elétrons secundários na faixa menor.

A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra. Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados. ^[35]

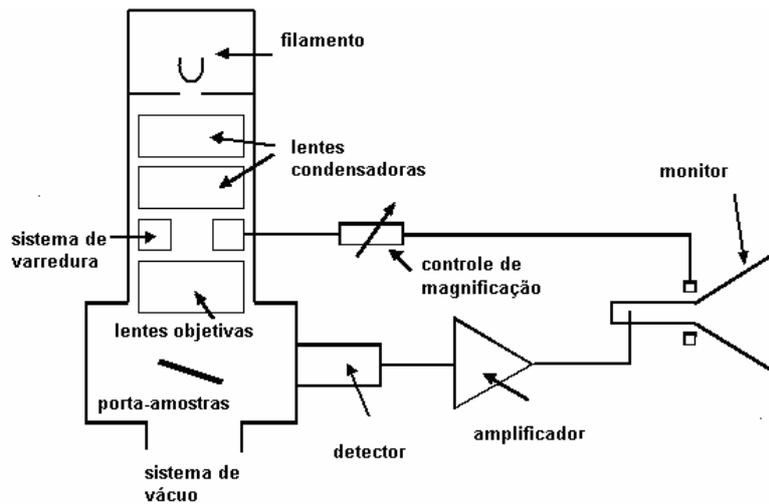


Figura 25: Delineamento instrumental dos componentes básicos do MEV. (Adaptado de referência ^[35])

O Equipamento utilizado foi o MEV XL-30 FEI do Centro de Microscopia da PUCRS, as amostras em forma de filmes foram metalizadas com ouro por 90s a 60 mA utilizando metalizadora SCD30.



Figura 26: Vista geral de um MEV modelo XL30 da Phillips



Figura 27: Equipamento utilizado para recobrimento com carbono ou deposição metálica sobre as amostras não condutoras

4.4.6 Coeficiente de Fricção em Filmes (COF)

Coeficiente de fricção está relacionado com as propriedades de atrito ou deslizamento de filmes flexíveis. O atrito é a força de resistência que surge quando duas superfícies deslizam ou tentam deslizar uma sobre a outra, ou seja, é uma medida da dificuldade relativa do deslizamento entre duas superfícies. Essas superfícies podem ser ambas plásticas ou uma metálica e uma plástica ou mesmo de outras naturezas. A força de atrito tem direção paralela às superfícies e sentido contrário ao do movimento.

Existem dois tipos de atrito: (i) atrito estático e (ii) atrito dinâmico. Atrito estático é a resistência oposta ao início do movimento relativo entre duas superfícies; atrito dinâmico: é a resistência oposta à continuidade de um movimento relativo entre duas superfícies. Normalmente, o atrito estático é maior que o dinâmico, porém, para alguns materiais plásticos, esta relação pode se inverter ou se igualar.

Na prática, a propriedade de atrito é avaliada pela determinação do coeficiente de atrito (COF), que é a relação entre a força de atrito e a força perpendicular que atua entre as duas superfícies de contato, normalmente a

força da gravidade. Assim, da mesma forma que para a força de atrito, existem dois tipos de coeficientes de atrito: estático e dinâmico.

O atrito estático tem sua importância no empilhamento de embalagens, onde um coeficiente de atrito muito baixo é responsável pela instabilidade das pilhas, devido ao deslizamento das embalagens. O COF estático também pode ser associado com o desempenho de embalagens em esteiras transportadoras.

O atrito dinâmico é de grande importância na maquinabilidade de filmes flexíveis, devendo ser adequado à aplicação: nem baixo, nem alto. Caso não seja adequado, irão ocorrer problemas como: dificuldade no controle da tensão da bobina, alteração no registro de impressão, alongamento do material em máquina e interferência no desempenho do material em máquinas de acondicionamento. Neste caso, pode ocorrer o bloqueio do material na bobina e/ou rasgamento do material no ombro das máquinas, etc. A presença de aditivos deslizantes diminui o atrito. Esses aditivos, normalmente, exsudam para a superfície do material com o tempo e, portanto, a análise de um material em diferentes épocas pode fornecer valores diferentes de COF. A comparação de materiais em épocas distintas de fabricação só é aconselhável se o objetivo for avaliar o efeito do tempo de estocagem nessa propriedade superficial. ^[7]

A análise foi realizada nos filmes conforme ASTM D-1894 e obtido média de três leituras para cada amostra. E com o objetivo de avaliar o COF ao longo do tempo, as medições foram realizadas em tempos pré-determinados desde o tempo zero (logo após a extrusão do filme) até 90 dias.

O equipamento utilizado é da marca DSM com Sled de 115x75x13 mm e massa de 295 g, recoberto por borracha. As dimensões do plano polido são 550x250mm.



Figura 28: Imagem do equipamento para medição do Coeficiente de Fricção (COF)

O método baseia-se na medida direta da força de resistência ao movimento de um bloco (*sled*) por uma célula de carga calibrada. O software calcula o coeficiente de fricção estático e dinâmico instantaneamente, à medida que ocorre o movimento.

4.4.7 Espessura média de Filmes

A espessura é a distância perpendicular entre duas superfícies principais de um material, sendo este parâmetro utilizado como referência na área de embalagens plásticas. Conhecendo-se a espessura de um material e sua natureza química é possível obter informações teóricas sobre suas propriedades mecânicas e de barreira a gases e ao vapor d'água, bem como fazer estimativas sobre a vida útil de alguns alimentos acondicionados neste material e o desempenho mecânico da embalagem, desde que sejam conhecidos alguns dados como, por exemplo, as dimensões e capacidade da embalagem e o sistema de distribuição.

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

Na presente dissertação, o ensaio foi realizado com espessímetro digital marca TMI (Testing Machines, Inc.), segundo a ASTM D-6988. A espessura da amostra é dada pela média aritmética de 20 leituras ao longo do corpo de prova, sendo que o filme deve ser medido na direção transversal.



Figura 29: Equipamento para medição de Espessura média em filmes

4.4.8 Microscopia de Força Atômica

A microscopia de força atômica (AFM) tem sido utilizada largamente no estudo de polímeros, devido à sua capacidade de fornecer informações que não eram possíveis de se obter com o uso da microscopia eletrônica de varredura. Por conseguir obter imagens de superfície de materiais sob as mais variadas condições (ar, vácuo e em meio líquido), tornou-se um dos equipamentos mais adequados para o estudo de materiais na micro- e nanoescala. A AFM apresenta várias vantagens em relação às microscopias eletrônicas de varredura e eletrônica de transmissão, para o estudo de polímeros, dentre elas a de dispensar o uso de vácuo ou do recobrimento da amostra, a possibilidade de realizar medidas diretas de altura e rugosidade, além de, para estruturas ordenadas, poder obter imagens com resolução atômica. As imagens obtidas com os diferentes tipos de AFM são relacionadas

com a natureza das forças envolvidas: repulsão coulombica (AFM-modo contato), força de van der Waals (AFM – modo não contato e contato intermitente), forças magnética, força elétrica e força de atrito, entre outras.

Embora o AFM apresente várias vantagens em relação à microscopia eletrônica quanto à preparação das amostras e obtenção de imagens, ela não pode substituir totalmente aquela no estudo dos polímeros e deve ser vista como uma técnica complementar, que permite conseguir várias informações sobre as superfícies dos materiais: I) possibilidade de se realizar medidas em ar e em meio líquido, permitindo 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. ^[30]

A Figura 30 representa uma versão esquemática de um AFM moderno. Uma microviga varre a superfície da amostra, e sofre deflexão que é medida por um sistema de laser e diodos sensíveis a posição, que pode ter sensibilidade inferior a 1 nm.

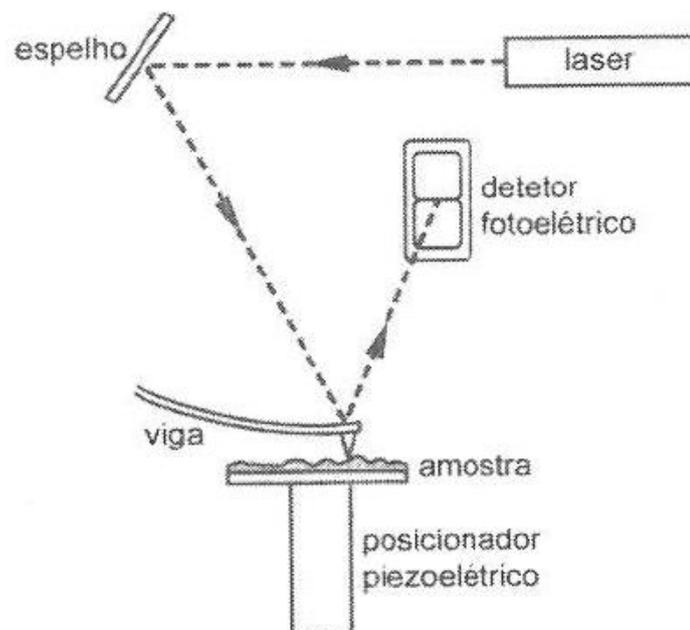


Figura 30: Esquema do microscópio de força atômica (Veeco).

As vigas são microfabricadas de silício, sílica e nitreto de silício usando técnicas fotolitográficas. Dimensões típicas são largura e espessura respectivamente de 100 e de 1 μm , com constante elástica de 0,1-1 N/m e frequências de ressonância de 10-100kHz. A deflexão pode ser medida na ordem de 0,01 nm.

Diversas forças atuam para a deflexão da viga, sendo a principal a força de Van der Waals. Segundo a distância entre a ponta da sonda e a amostra, esta força pode atuar como atração ou de repulsão.



Figura 31: Fabricação de sondas e vigas para o AFM (Veeco)

O AFM pode operar em três regimes diferentes: contato, sem contato e contato intermitente.^[37]

Modo Contato: Nesse modo de operação, é utilizado um cantilever com baixa constante de mola, na faixa de 0,02 a 2 N/m. A imagem é obtida com a agulha tocando suavemente a amostra. Durante esta varredura, o sistema de realimentação/controla monitora o feixe de laser refletido pelo cantilever, mantendo constante a força exercida pelo cantilever sobre a amostra. Esta forma de obtenção de imagens é mais indicada para amostras rígidas, pois a varredura da agulha do cantilever não danifica a amostra.

Modo sem contato e contato intermitente: Neste modo de operação, é utilizado cantilever bem mais rígido do que o utilizado para o modo contato. Para este tipo de varredura, a constante de mola varia de 10 a 80 N/m. No caso do modo contato intermitente, a agulha do cantilever vibra em alta frequência, dezenas a centenas de megahertz, sobre a amostra, tocando-a

suavemente durante a varredura, podendo ocorrer contaminação do cantilever com o material retirado da amostra durante o contato. Quanto maior a constante de mola, mais rígido o cantilever e, conseqüentemente, maior será a frequência de oscilação deste durante a varredura.

No caso do modo não-contato, o cantilever oscila sobre a amostra sem tocá-la. Neste caso, não há contaminação da agulha com material retirado da amostra. Nesta situação, as imagens obtidas apresentam menos detalhes que as obtidas em modo contato ou contato intermitente, pelo fato de a varredura ocorrer com a agulha mais afastada da amostra. [30]

As amostras de filme foram caracterizadas por AFM empregando o modo intermitente (*tapping*) e sonda de Si dopada com Sb. Foram empregadas áreas de varredura 20 µm x 20 µm e 40 µm x 40 µm e analisadas pelo menos duas diferentes regiões de cada amostra. A caracterização dos filmes foi realizada à temperatura ambiente e após 72 h a 60°C, a fim de avaliar o efeito do tempo e temperatura sobre a cinética de migração da amida.

Para avaliação da migração, avaliou-se a rugosidade da superfície (R_a - Equação 1) utilizando o software para análise NanoScope V 720.

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |Z_i - Z_m|, \text{ onde } Z_m = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Z_i \quad (\text{Equação 1})$$

onde N é o número de pontos, Z_m representa a altura média dos pontos e Z_i altura de cada ponto da amostra. Logo, interpretação estatística do R_a como conceito de rugosidade, é o valor médio dos desvios das alturas dos diferentes pontos da topografia em relação à altura média dos pontos [42].

Na presente dissertação, foi utilizado o equipamento NanoScope V, da Veeco, modo *tapping* com ponta super sharp e Software 7.30R1SR1 Nanoscope.

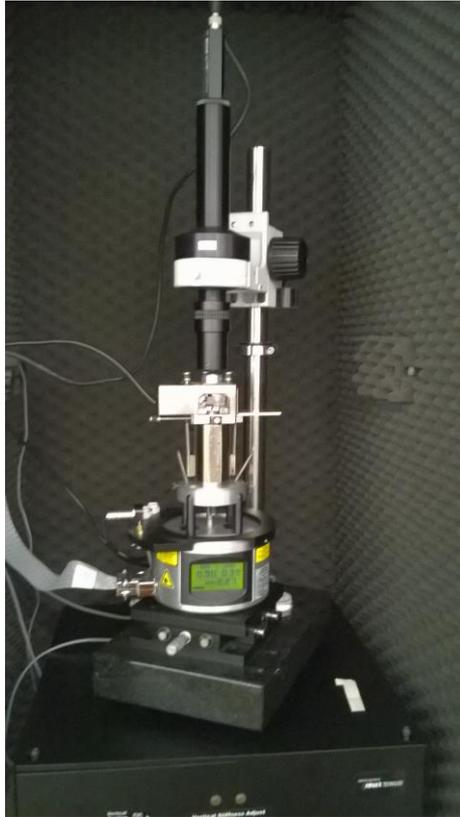


Figura 32: Imagem do Microscópio de Força Atômica

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo será realizada a discussão dos resultados obtidos na presente pesquisa.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS USADAS

A caracterização dos polímeros buscou avaliar qualitativamente e quantitativamente a estrutura das resinas estudadas. Nesse item serão discutidos os resultados referentes às caracterizações dessas amostras levando em conta cada técnica utilizada.

5.2 ESPESSURA MÉDIA EM FILMES

A análise de espessura foi realizada com o objetivo de verificar a uniformidade da espessura no filme, para que a mesma não influenciasse nos resultados das demais determinações. Foram realizadas 20 determinações para cada amostra e o resultado está expresso em μm (Tabela 7). Os resultados apresentaram-se dentro dos limites esperados.

Tabela 7: Resultados de espessura média dos filmes

MEDIÇÃO	AMOSTRA 1 (μm)	AMOSTRA 2 (μm)	AMOSTRA 3 (μm)	AMOSTRA 4 (μm)
1	38,0	42,9	41,3	39,8
2	37,8	41,7	42,7	39,9
3	38,9	38,8	41,9	40,5
4	40,0	42,9	40,5	41,6
5	41,7	39,8	41,5	43,6
6	36,9	43,8	39,8	44,8
7	42,9	42,9	39,1	42,6
8	43,9	39,0	39,8	41,2
9	39,1	38,7	37,5	38,9
10	39,3	37,8	38,6	41,0
11	39,1	42,5	41,0	39,8
12	40,5	41,3	42,9	36,8
13	37,8	39,8	36,7	38,7
14	44,1	42,6	38,0	39,0
15	36,9	40,1	38,9	38,2
16	43,3	40,0	39,9	38,4
17	42,5	41,9	39,8	39,0
18	36,8	40,8	40,0	40,5
19	39,8	42,0	41,6	41,6
20	41,9	39,0	41,6	40,1
MÉDIA	40,1	40,9	40,2	40,3
DESVIO	2,4	1,8	1,7	1,9
CV	0	0	0	0

5.3 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA

A migração de substâncias (geralmente aditivos) da massa polimérica ao produto embalado tem várias causas, dentre elas, a natureza da embalagem ou do produto embalado, o tipo de aditivo utilizado, a superfície de contato e as condições de exposição ao ambiente.

Saber quanto aditivo migrou do polímero (ou pode migrar do polímero), pode trazer respostas sobre os mecanismos e os fatores que influenciam esse fenômeno, além de que essa quantificação está intimamente ligada com as perdas de propriedade do polímero.

Para se determinar essa quantidade de aditivo, geralmente é necessário empregar metodologias e equipamentos capazes de detectar essas substâncias em quantidades muito pequenas (partes por milhão), sendo utilizados métodos cromatográficos. Para esta quantificação, foi utilizado um Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (HPLC) e a avaliação foi realizada tanto nos pellets como nos filmes. A Figura 33 apresenta o perfil de liberação do aditivo (perda) das amostras de pellets, correspondentes às quatro formulações, A1 – A4.

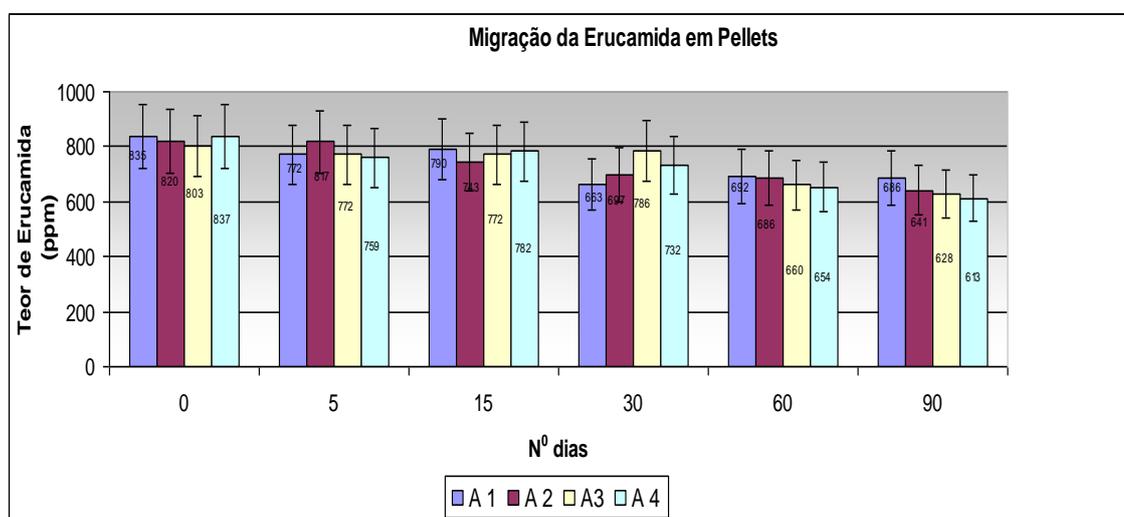


Figura 33: Teor de Erucamida nas amostras de pellets (A1-A4) ao longo de um período de 0 a 90 dias de armazenamento

De acordo com a Figura 33, observa-se que nas quatro formulações houve migração (perda) do aditivo (deslizante). A formulação A4 foi aquela onde ocorreu maior quantidade de migração (27%), seguido das amostras A2 e A3 (22%). A formulação referente à A1 foi aquela que permitiu o menor percentual de migração (18%) ao longo dos 90 dias investigados.

As formulações A4 e A2 possuem, além do aditivo deslizante, antibloqueante, que absorvem aditivos deslizantes [20, 39, 40]. Tal interação se deve à porosidade na partícula de sílica. Quanto menor a porosidade da sílica, menor será a absorção. Posteriormente (item 5.8) será discutido o efeito da adição de algumas sílicas dotadas de diferentes porosidade.

A Figura 34 apresenta os dados referentes às formulações A1-A4, dispostas sob forma de filmes.

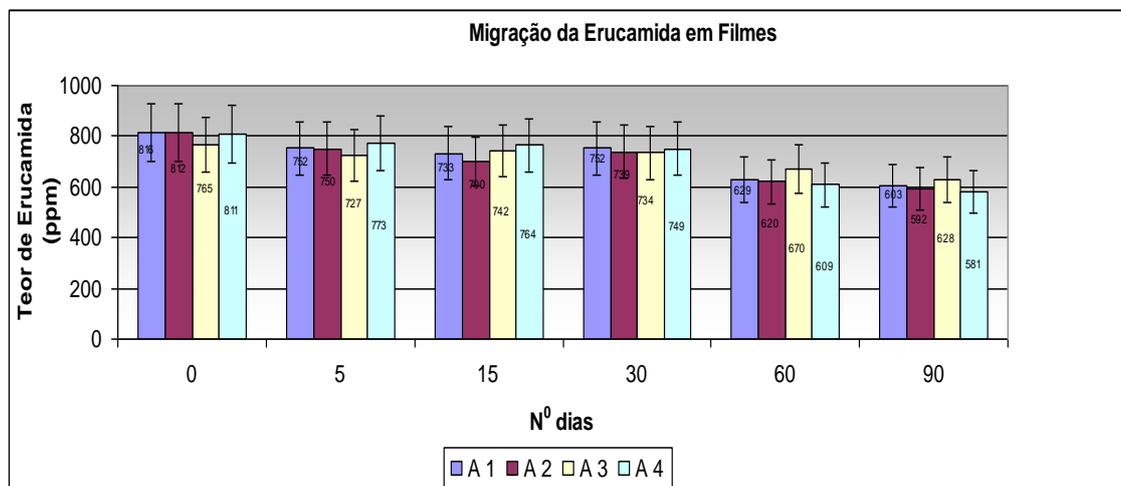


Figura 34: Teor de Erucamida nas amostras de filmes (A1-A4) ao longo de um período de 0 a 90 dias.

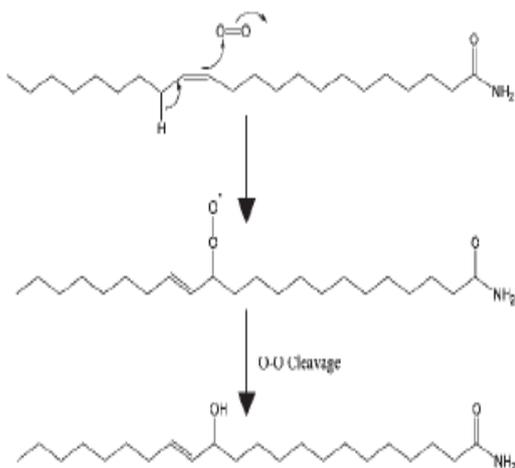
De acordo com a Figura 34, para os filmes, observa-se uma redução no teor de Erucamida de 28% para A4, 27% para A2, 26% para A1 e 18% para A3, no período investigado (de 0 a 90 dias). Os teores de migração foram comparáveis àqueles observados para os pellets (Figura 33), mas observa-se aqui uma inversão entre as formulações A1 e A3. A3 foi aquela que possibilitou a menor taxa de migração entre as quatro formulações.

Considerando a incerteza da metodologia que é de 14%, não é possível afirmar que esta diferença observada entre as diferentes amostras seja justificada pela alteração na aditivção. É possível concluir apenas, que ao longo do tempo, percebe-se um decréscimo no valor de erucamida, tanto nos pellets como nos filmes.

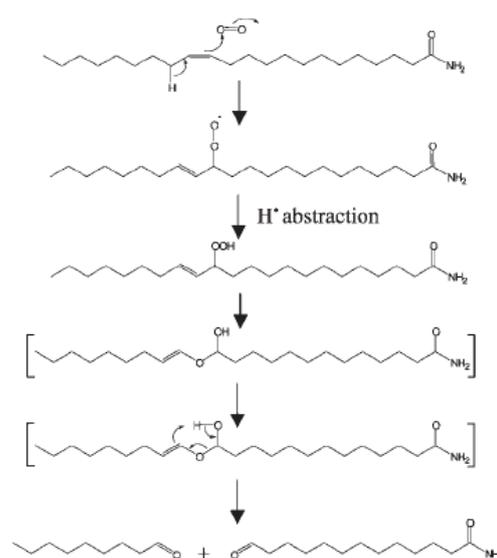
Segundo a literatura, vários mecanismos têm sido propostos para explicar a degradação de compostos alifáticos insaturados. A Figura 35 mostra dois destes mecanismos para prever a degradação de produtos de erucamida. O mecanismo A envolve a oxidação de um dos átomos de carbono insaturados (carbono número 13 do final da amida, C13) seguido da ruptura da ligação O-O

levando a formação de uma –OH substituída derivada da Erucamida. O mecanismo B envolve a oxidação no C13 seguido pela separação do hidrogênio levando à formação de um hidroperóxido secundário, o qual pode sofrer rearranjo e se degradar em dois compostos aldeídos: nonanal e amida do ácido 13-oxi-tridecanoico. Mecanismos similares podem ser escritos para os derivados resultantes da oxidação do C14. [38]

Como a técnica de HPLC avalia apenas o composto de Erucamida, qualquer tipo de degradação da mesma, não é identificada.



Mecanismo A



Mecanismo B

Figura 35: Propostas de mecanismos de degradação de compostos alifáticos. (Adaptado da referência 38)

5.4 TERMOGRAVIMETRIA DE MASSA

Com o objetivo de confirmar a degradação da Erucamida, realizou-se uma avaliação no TGA para verificar a temperatura de decomposição da erucamida e posterior degradação da mesma para avaliação no GC-MS e no FTIR.

Conforme Figura 36, a temperatura de máxima decomposição da Erucamida é de aproximadamente 317 °C. Diante desta informação, uma pequena quantidade de erucamida foi aquecida no TGA a 300 °C por 10 minutos, para que fosse degradada.

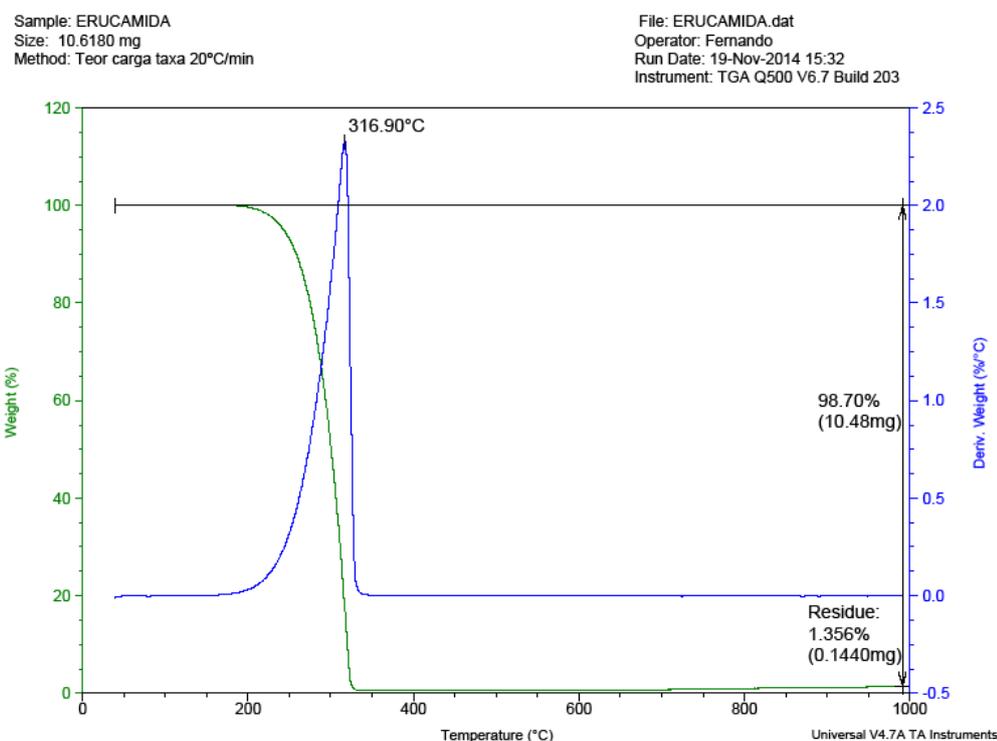


Figura 36: Termograma de decomposição de Erucamida

De acordo com o termograma da Figura 36, a Erucamida apresenta máximo de decomposição na temperatura de 317 °C.

5.5 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA AO ESPECTRÔMETRO DE MASSAS

No GC-MS, avaliando-se uma Erucamida sem degradar e após degradação, observa-se a formação de alguns compostos na Erucamida degradada que não estão presentes na amida sem degradar.

Os compostos foram identificados através da espectrometria de massas e estão relacionados na Figura 37.

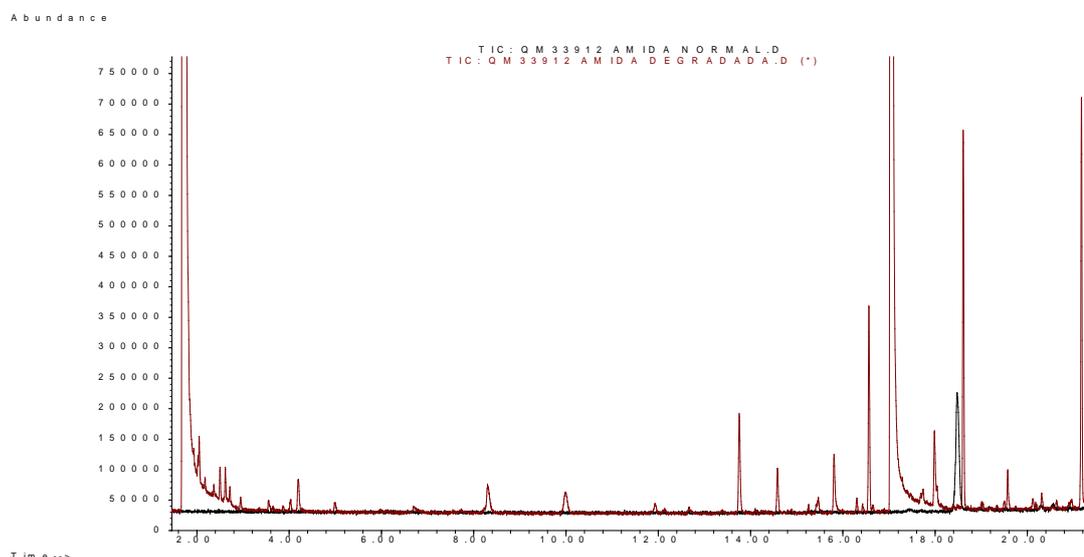


Figura 37: Sobreposição entre cromatograma da amida sem degradar e após degradação

A Tabela 7 apresenta os prováveis compostos identificados com base na biblioteca do equipamento.

Tabela 7: Compostos voláteis identificados na erucamida degradada.

VOLÁTEIS			
Substância	Mw	Tr	P.D. (%)
Propanal	58	2.05	85
2-Butenal	70	2.50	78
Butanal	72	2.62	95
2-Butenal-2metil	84	2.95	72
1-Butanol	74	3.53	90
Pentanal	86	4.20	90
2-Pentanal, 2-metil	98	4.99	74
Hexanal	100	8.30	91
Heptanal	114	13.76	83
1-Heptanol	116	15.81	90
Octanal	128	16.56	96
1-Octanol	130	17.99	91
Nonanal	142	18.61	91

Mw = peso molecular; Tr = tempo de retenção (min); PD = probabilidade de detecção

Os compostos da Tabela 7 foram caracterizados de forma qualitativa através da biblioteca interna do equipamento. Por isso, os resultados expressos na coluna “P.D. (%)” referem-se à probabilidade de detecção do composto comparado. Probabilidades menores que 60 % não foram consideradas.

Observa-se que na amostra de erucamida degradada, existe a formação de diversos compostos a base de álcoois e aldeídos, que são sugeridos nos mecanismos da Figura 35, confirmando que a erucamida sofre alteração ao longo do tempo.

Avaliando-se os cromatogramas das amostras de filmes no tempo zero e 60 dias após o processamento, observa-se a formação de alguns compostos conforme sobreposição ilustrada na Figura 38.

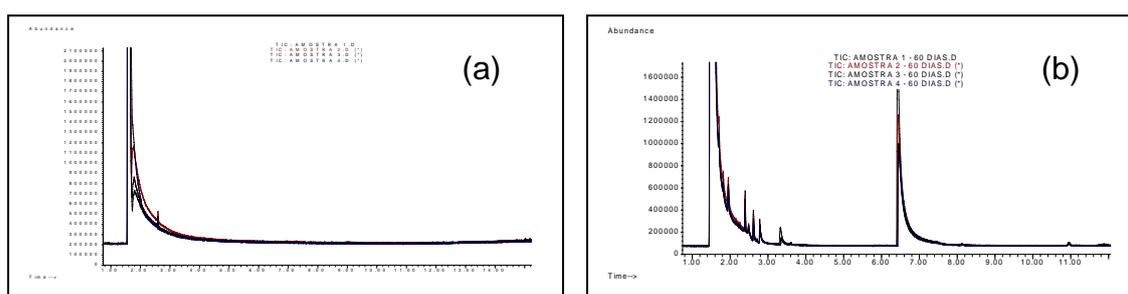


Figura 38: (a) sobreposição dos cromatogramas das amostras no tempo zero e (b) sobreposição dos cromatogramas das amostras 60 dias de armazenamento dos filmes.

Os compostos presentes nas amostras de 1-4, após 60 dias de armazenamento, foram identificados através da espectrometria de massas e estão relacionados na Tabela 8.

Tabela 8: Dados dos compostos voláteis identificados por GC-MS após 60 dias.

Substância	M _w	T _r	PD (%)			
			Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
Pentano	72	1,82	93	90	91	82
2-propanol, 2-metil	78	1,95	78	82	82	90
Hexano	86	2,40	91	89	85	92
1-Pentanol	88	6,43	83	85	82	91

M_w = peso molecular; T_r = tempo de retenção (min); PD = probabilidade de detecção

Observa-se que os compostos identificados nos filmes não são os mesmo presentes na amida degradada. No entanto, alguns compostos foram formados, indicando que provavelmente houve alteração em algum aditivo presente nas formulações dos filmes ou até mesmo uma degradação parcial da amida.

5.6 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO– FTIR

A análise de FTIR foi realizada com a finalidade de identificar a migração da erucamida para a superfície do filme.

Os dois lados do filme (interno e externo) foram analisados, e conforme as Figuras 39 e 40, em ambos os lados observou-se migração da amida, já que a relação entre as áreas foi aumentando ao longo do tempo. Esse comportamento era esperado, já que se sabe que a amida migra para a superfície com o passar do tempo.

Essa migração deve ser controlada, pois uma elevada concentração de erucamida para a superfície dificulta o empilhamento de embalagens, bem como uma baixa migração dificulta o deslizamento de embalagens na prateleira do consumidor.

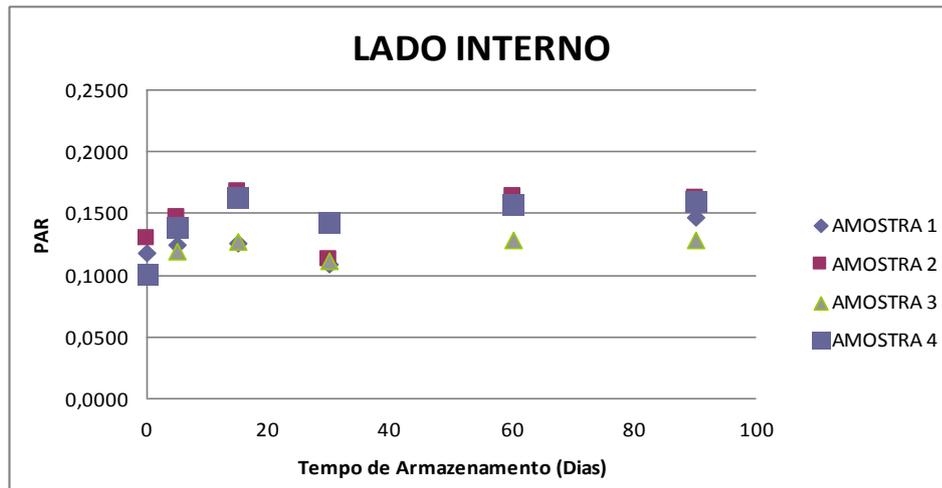


Figura 39: Relação de áreas do lado interno do filme ao longo de 90 dias

Para o lado interno, observa-se que as amostras 4 e 2 obtiveram a maior relação de áreas, concluindo-se que a migração foi maior para estas duas amostras. Comparando-se às amostras 1 e 3, a relação foi 19% maior em relação à amostra 3 e 8% superior à amostra 1.

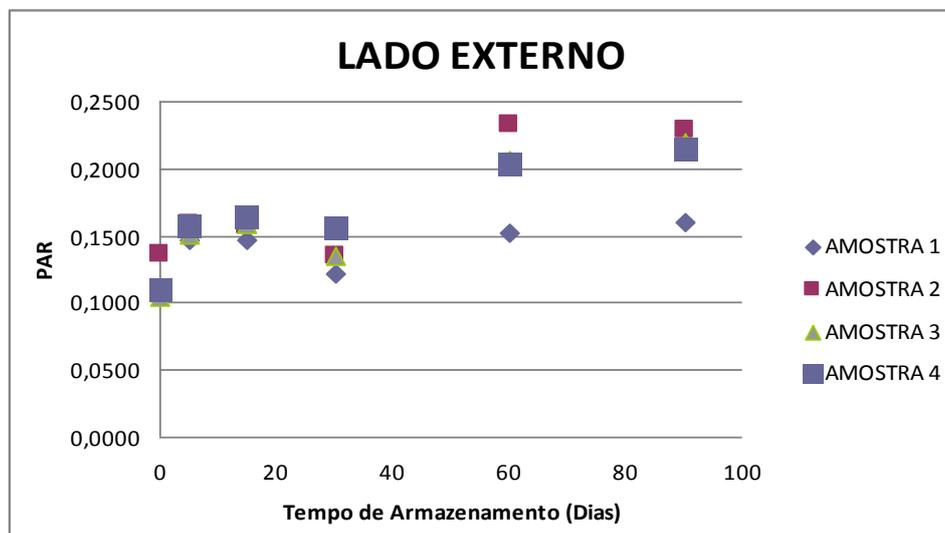


Figura 40: Relação de áreas do lado externo do filme ao longo de 90 dias

Para o lado externo, a relação de áreas indicou que a migração foi muito semelhante para as amostras 2, 3 e 4, além de ser aproximadamente 30% superior àquela da amostra 1.

Observa-se que as duas amostras que possuem além do deslizador, antibloqueante em sua formulação, obtiveram maior migração tanto na parte interna do filme, quanto na parte externa, o que confirma alguns estudos realizados anteriormente [20, 39, 40] onde sílicas absorvem agentes deslizantes e, dependendo da combinação, podem trocar de função entre si.

Avaliando-se os espectros de infravermelho no tempo zero (Figura 41), observa-se as bandas em 3380 cm^{-1} e 3200 cm^{-1} atribuídas às vibrações de deformação axial de N-H, devido à formação de ligações hidrogênio e a presença das bandas em 1645 cm^{-1} , atribuída à deformação axial de C=O e 1620 cm^{-1} , atribuída à deformação angular de N-H, também chamada de banda de amida II. Estas bandas indicam a presença de erucamida na superfície, já que a mesma migra rapidamente para a superfície do filme. [34]

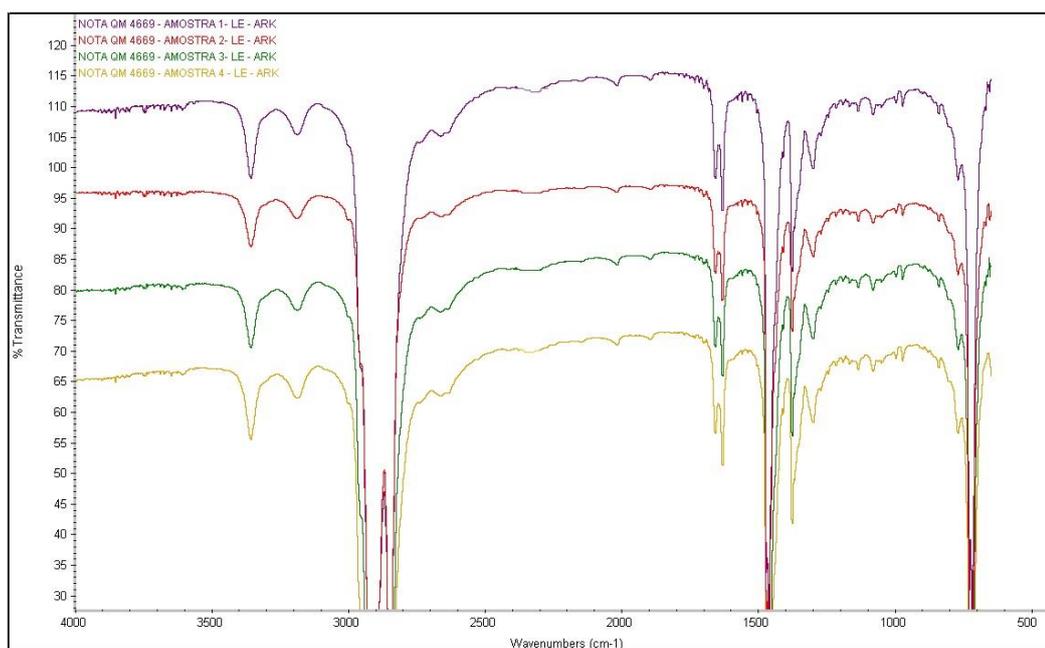


Figura 41: Espectros de Infravermelho do lado externo dos filmes – tempo zero

Na avaliação feita após 60 dias de armazenamento dos filmes (Figura 42), observa-se que houve alterações no espectro. Na região de deformação axial de H-N-H, houve a formação de uma banda em 3400 cm^{-1} , provavelmente

devido à formação de outro composto. Na região de deformação axial de C=O (Banda de amida I), houve uma inversão na intensidade dos picos. A absorção mais intensa em 1650 cm^{-1} indica a presença predominante de amida em fase sólida. Além disso, nesta região (Figura 43), observa-se a formação de uma banda em 1660 cm^{-1} , que pode ser atribuída à formação de aldeído com ligação de hidrogênio intramolecular.^[34]

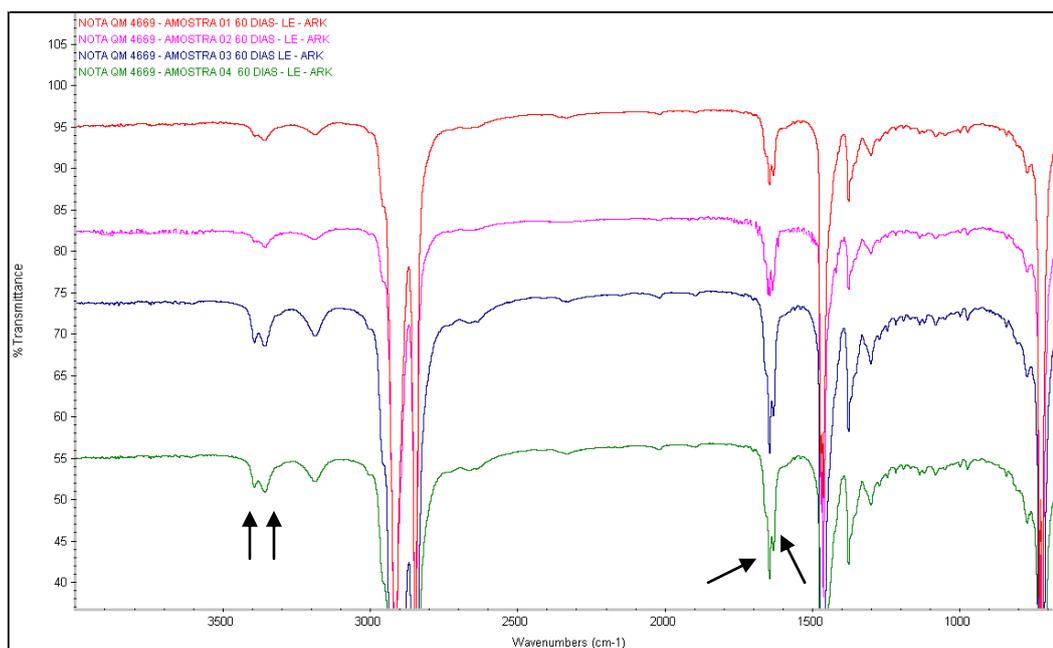


Figura 42: Espectros de Infravermelho do Lado externo – após 60 dias

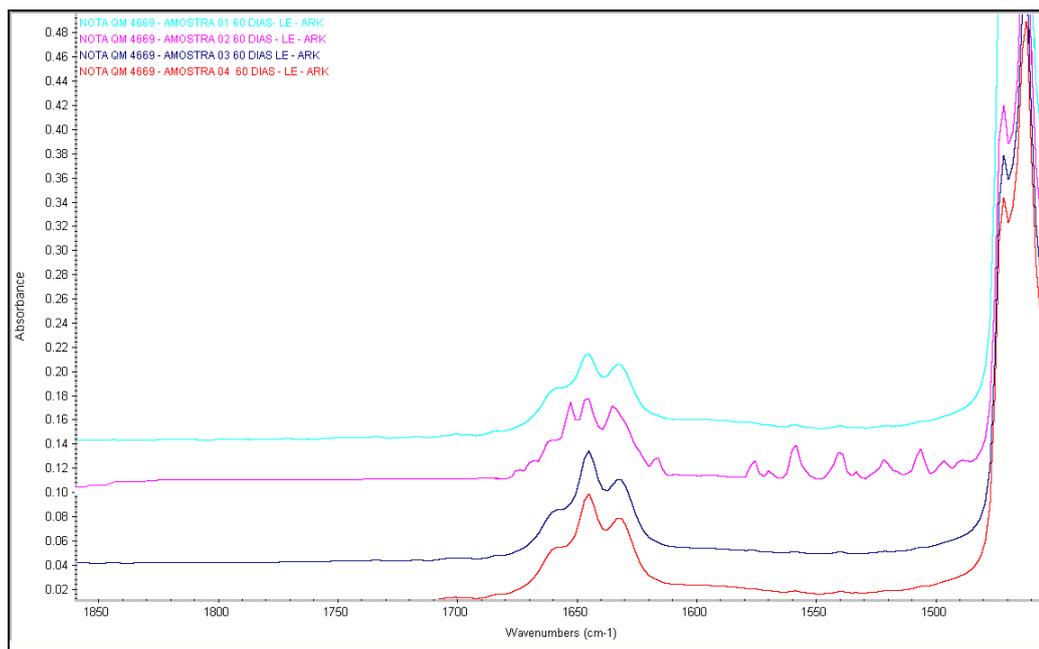


Figura 43: Espectro de Infravermelho do Lado externo – após 60 dias, da região de deformação axial de C=O

Uma amostra degradada no TGA, conforme descrito no item 5.4 foi analisada pelo FTIR a fim de identificar alterações no espectro. Analisando-se o espectro obtido (Figura 44), observa-se que houve alteração principalmente na região da carbonila, onde após degradação, o espectro apresentou bandas em 1735 cm⁻¹, 1708 cm⁻¹ e 1645 cm⁻¹, o que pode indicar a presença de C=O de aldeídos e amidas.^[34]

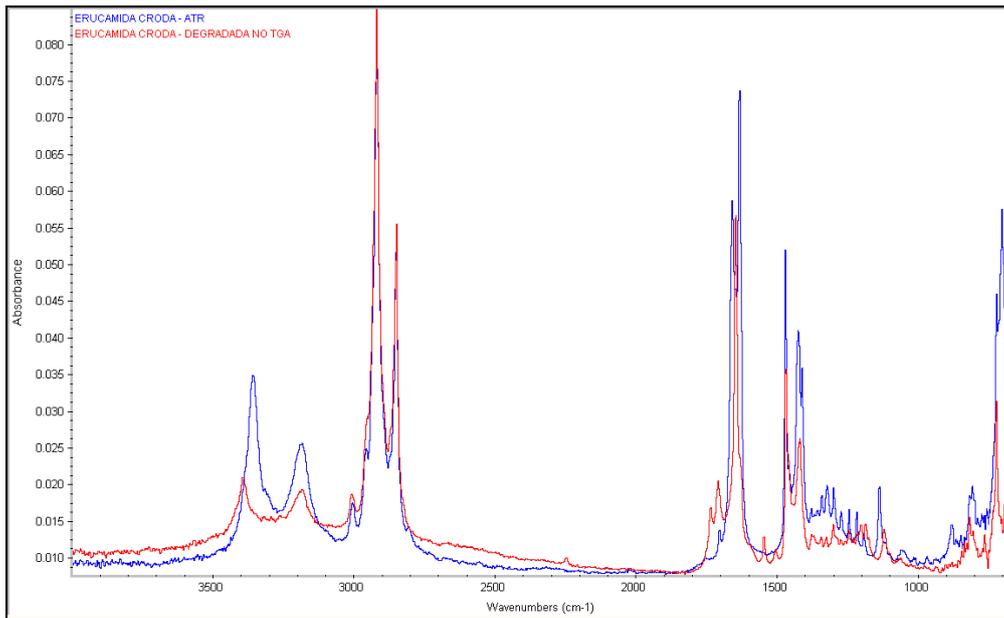


Figura 444: Espectro de infravermelho de amida normal (azul) e amida degradada (vermelha)

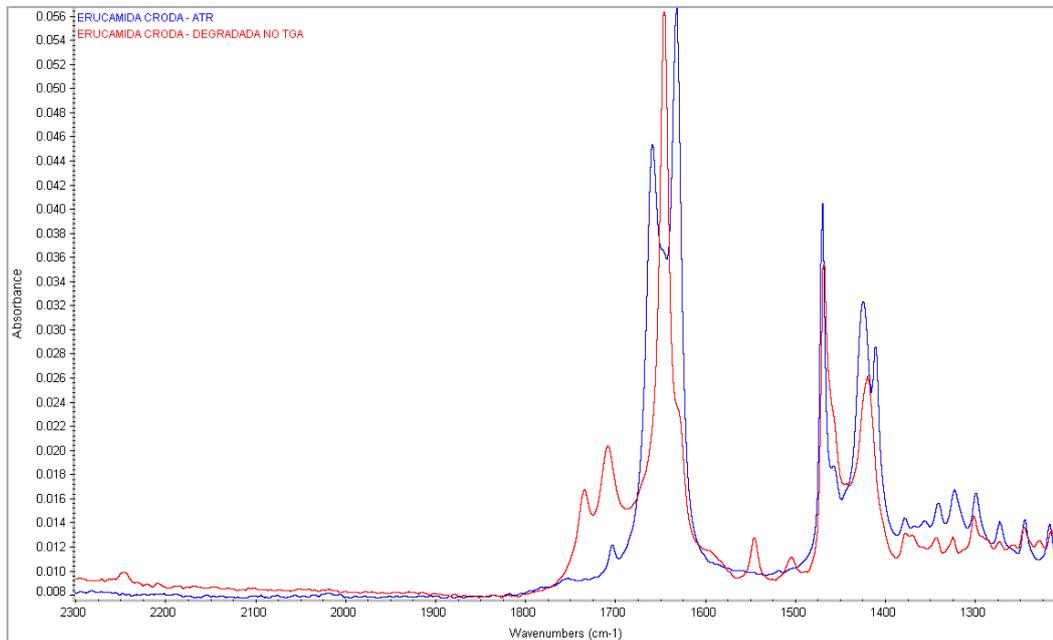


Figura 45: Espectro de infravermelho de amida normal (azul) e amida degradada (vermelha) na região de deformação axial de C=O

5.7 COEFICIENTE DE FRICÇÃO – COF

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

O nível de COF desejado geralmente se obtém através da utilização de aditivos deslizantes durante o processo de extrusão. Para que os valores de COF atinjam os valores desejados, é fundamental que ocorra a migração desses aditivos para a superfície do filme, em quantidade adequada para que se forme uma camada superficial. Como o polímero apresenta longas cadeias e em sua estrutura há espaço entre elas, as moléculas de aditivos utilizam esses espaços para alcançar a superfície. ^[16]

O COF inicial elevado deve-se ao estiramento máximo das cadeias poliméricas ocasionado pela forte orientação molecular no processo de extrusão onde ocorre o aumento da área de contato conseqüentemente, aderindo mais e causando maior atrito. Com o passar do tempo, ocorre a acomodação das cadeias poliméricas o que diminui naturalmente a área de contato e diminui o valor de COF.

Como os aditivos utilizados como deslizantes apresentam uma extremidade polar e outra apolar, depois de um determinado tempo, o aditivo migra para a superfície do filme. Sobre a superfície do filme, formam-se camadas de aditivos ordenadas, fazendo com que o coeficiente de fricção do mesmo diminua. ^[41]



Figura 46: Ilustração da migração das amidas no filme (Adaptado de [17]).

Para este tipo de aplicação, e devido ao teor de deslizador adicionado, espera-se um COF entre 0,2 e 0,4, após o tempo de estabilização.

Como os polímeros apresentam fases cristalinas e amorfas, os aditivos deslizantes incorporados no filme migram por entre as cadeias poliméricas para a superfície. Essa migração ocorre geralmente em um período de 24 horas, onde com o passar do tempo, observa-se uma redução nos valores de COF.

Analisando-se as Figuras 47 e 48, todos os filmes apresentaram um COF inicial (tempo zero) mais elevado e os valores estabilizaram aproximadamente após 60 dias.

Para o lado externo, após o tempo de estabilização, observa-se um COF entre 0,10 e 0,30 para as quatro formulações testadas. Levando-se em consideração o pacote de aditivação utilizado, a formulação 4 atingiu o valor de COF esperado, próximo a 0,30, que são os valores necessários para evitar escorregamento das pilhas durante seu transporte e armazenamento.

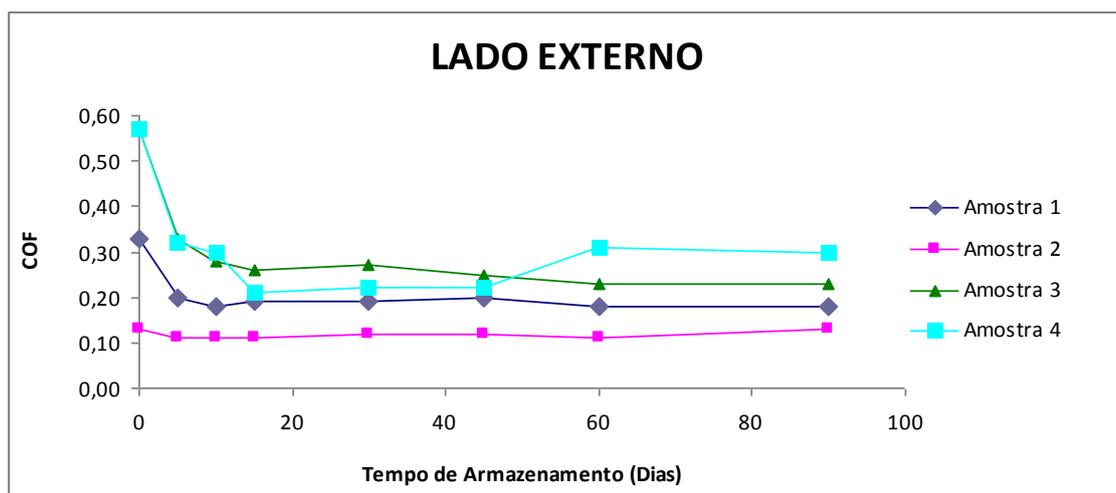


Figura 47: Resultados de COF do lado externo do filme

Para o lado interno do filme (Figura 48), observa-se um comportamento totalmente inesperado, e que não pode ser explicado nem relacionado com os demais resultados, provavelmente devido a algum problema na superfície interna do filme, como por exemplo, problemas na matriz da extrusora.

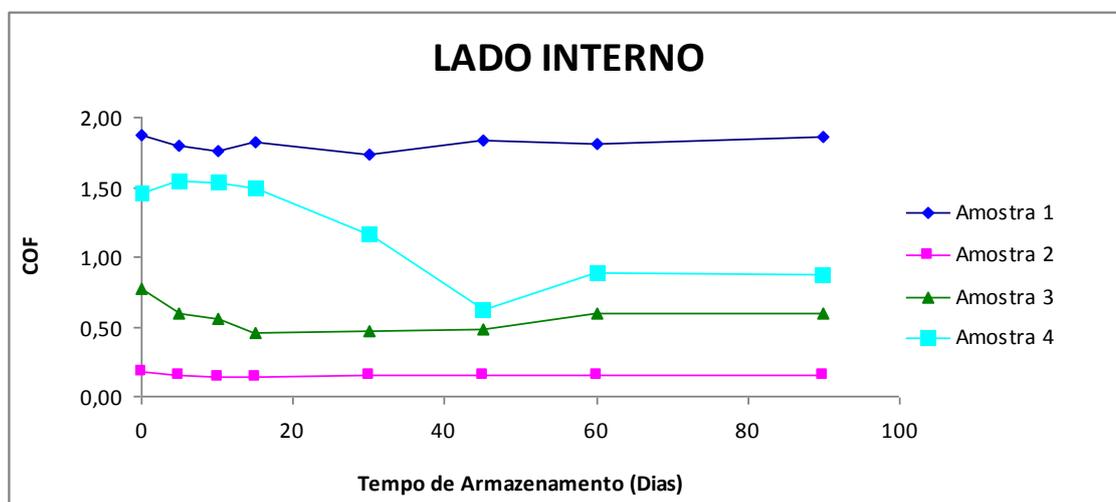


Figura 48: Resultados de COF do lado interno do filme

O COF inicial mais elevado deve-se ao estiramento máximo das cadeias poliméricas ocasionado pela forte orientação molecular no processo de extrusão onde ocorre o aumento da área de contato conseqüentemente,

aderindo mais e causando maior atrito. Com o passar do tempo, ocorre a acomodação das cadeias poliméricas, o que diminui naturalmente a área de contato e diminui o valor de COF. [27]

Comparando-se o COF e a relação de áreas obtidas no FTIR – ATR (Figura 49), observa-se que ao longo do tempo, a amida migra para a superfície do filme e conseqüentemente o valor de COF diminui, já que a amida atua diminuindo o coeficiente de fricção na superfície do filme.

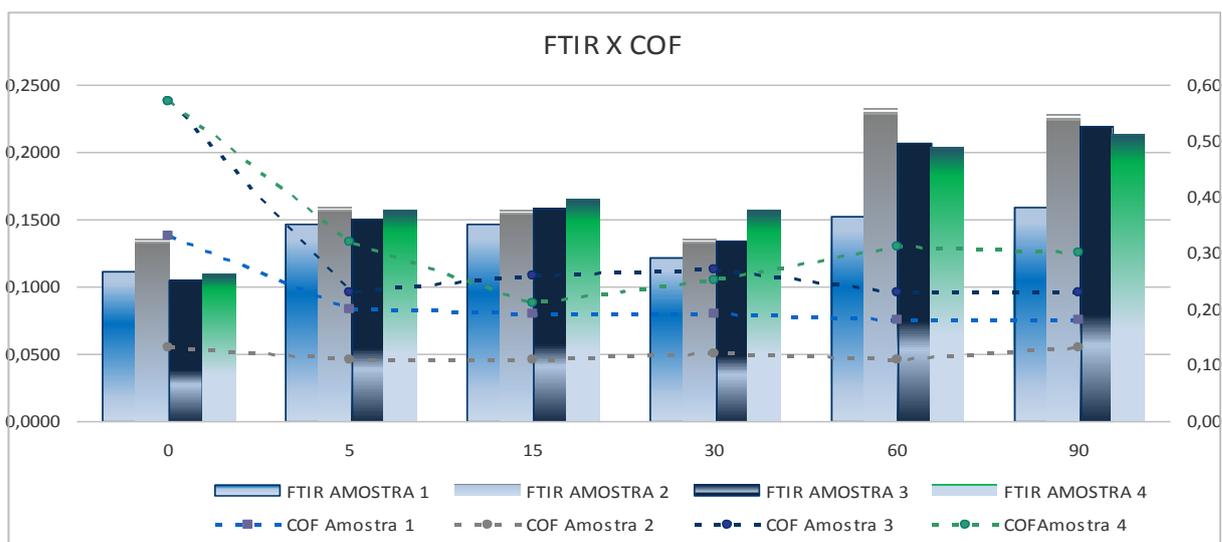


Figura 49: Correlação entre relação de áreas do FTIR e resultados de COF

Avaliando-se o gráfico onde se relaciona o teor de erucamida determinado no HPLC em relação ao COF (Figura 50), observa-se que ao longo do tempo o teor de erucamida vai diminuindo e o valor de COF também. Isso porque o deslizante migra para a superfície, facilitando o deslizamento. Já o valor mais baixo de erucamida é devido à degradação ou transformação da erucamida, já que a cromatografia líquida determinada apenas o composto em sua forma original.

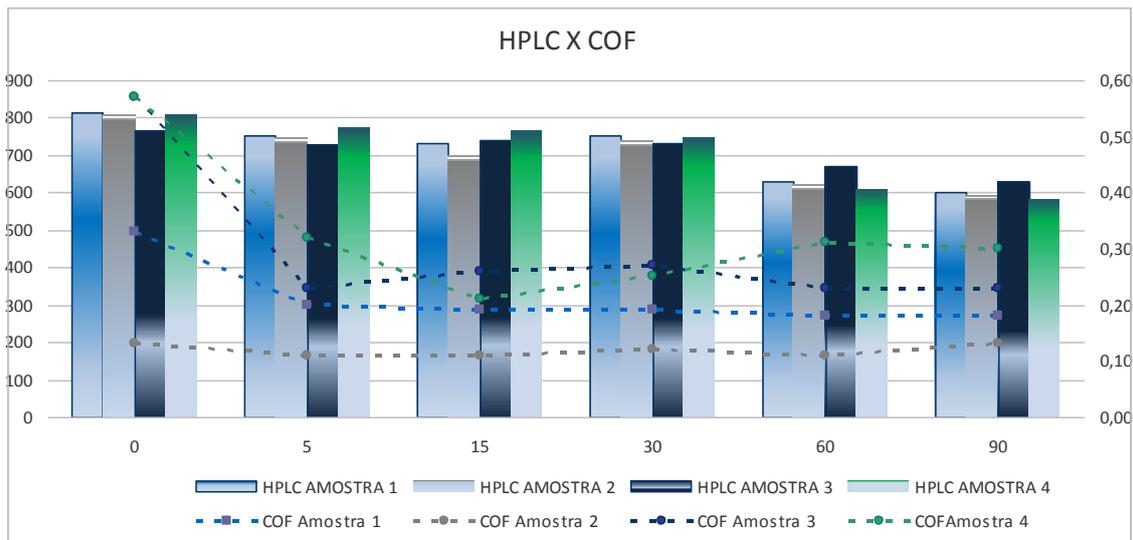


Figura 50: Correlação entre resultados de HPLC e resultados de COF

5.8 MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA – MEV

O microscópio eletrônico de varredura é capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. Devido à maneira com que as imagens são obtidas, elas têm uma aparência tridimensional característica e são úteis para avaliar a estrutura superficial de uma amostra. No entanto, não foi possível observar as estruturas ocasionadas pela presença das amidas ou concluir alterações de superfície através do MEV devido às possíveis causas:

- o feixe de elétrons pode causar alterações nas estruturas das amidas (sequências curtas de carbono C_{22}).

- a teoria de formação da imagem indica que a formação da imagem ocorre através dos elétrons abaixo da superfície (Figura 51). Para avaliar as amidas, o objetivo é analisar com elevada resolução o que está sobre a superfície, e a estrutura da amida possui uma espessura lamelar de poucos nm.

- processo de metalização utiliza alto-vácuo (10^{-5} mbar), o que também pode ter causado alterações na estrutura das amidas.

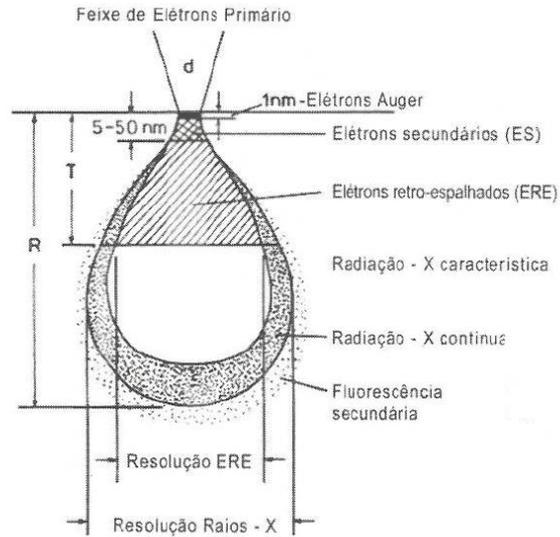
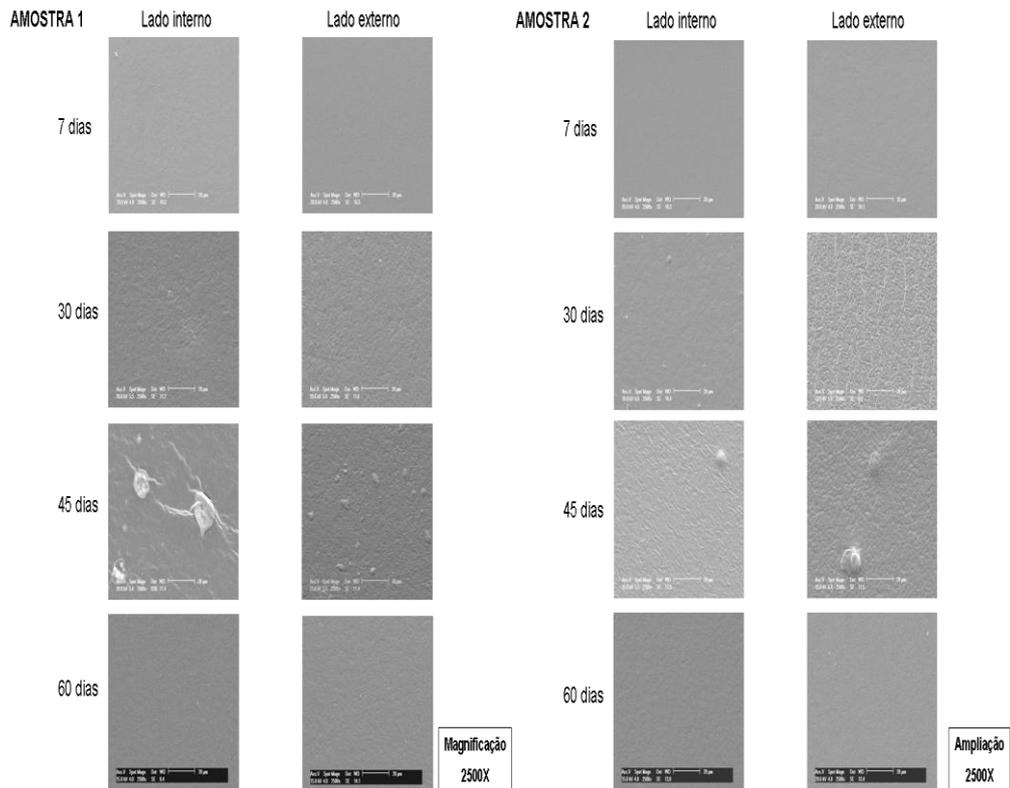


Figura 51: Imagem ilustrando volume de interação (Adaptado de [37]).

A Figura 52 ilustra as micrografias obtidas por MEV.



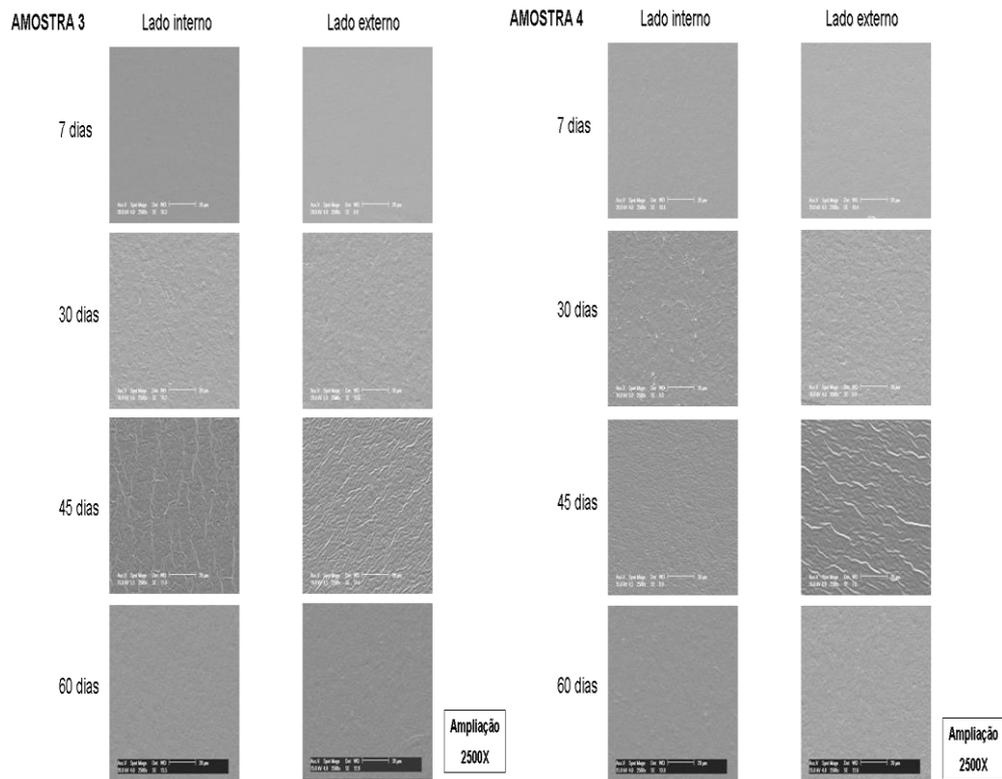


Figura 52: Micrografias obtidas das amostras armazenadas por 7, 30, 45 e 60 dias

Como a migração da erucamida não foi observada, as avaliações foram interrompidas após 60 dias de armazenamento. Os defeitos que são visualizados em algumas amostras, como observado na Figura 52: Amostra 1 – Lado interno após 45 dias, não possuem correlação com a migração da amida, podendo tratar-se de contaminações diversas.

Como pode ser observado, não foi possível visualizar o processo de migração da amida pelo MEV, pois a superfície do filme sofre deformação (Figura 53). Neste exemplo, o filme sofreu alteração pela ação do feixe de elétrons, criando esta textura não usual.

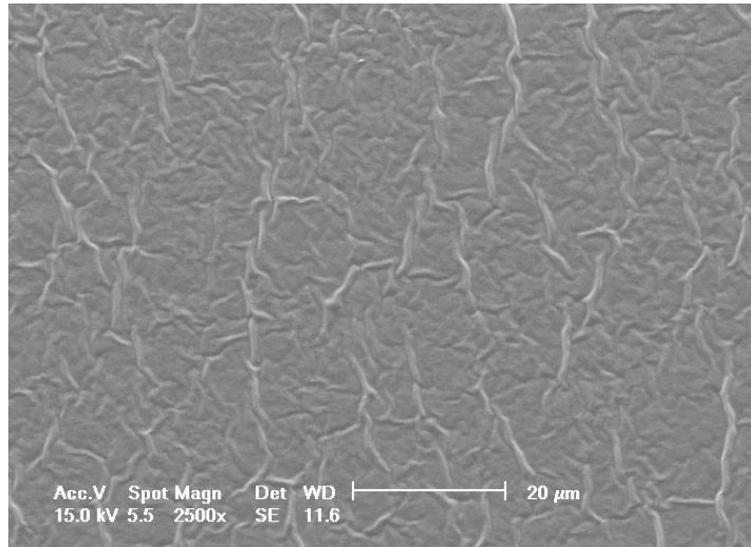


Figura 53: Micrografia da Amostra 3 – Lado externo após 45 dias

Em uma das imagens, conseguimos observar a estrutura característica da sílica, mas como foi apenas uma, a mesma não deve ser considerada como resultado nesta avaliação (Figura 54).

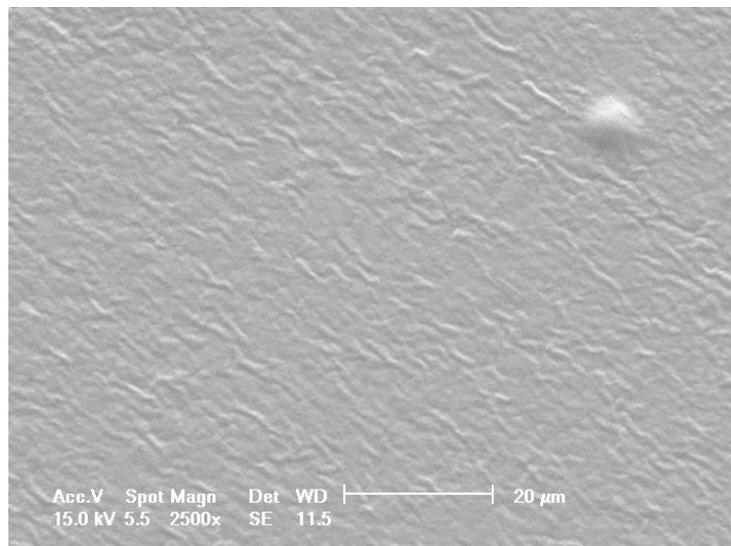


Figura 54: Micrografia da Amostra 2 – Lado interno após 45 dias – Filme com estrutura característica de sílica

Como em alguns estudos foi evidenciado que as sílicas absorvem alguns desluzantes e isso é devido ao tamanho de poros da mesma, avaliamos

através do MEV, algumas sílicas disponíveis comercialmente com o objetivo de identificar alguma diferença entre elas (Figura 55).

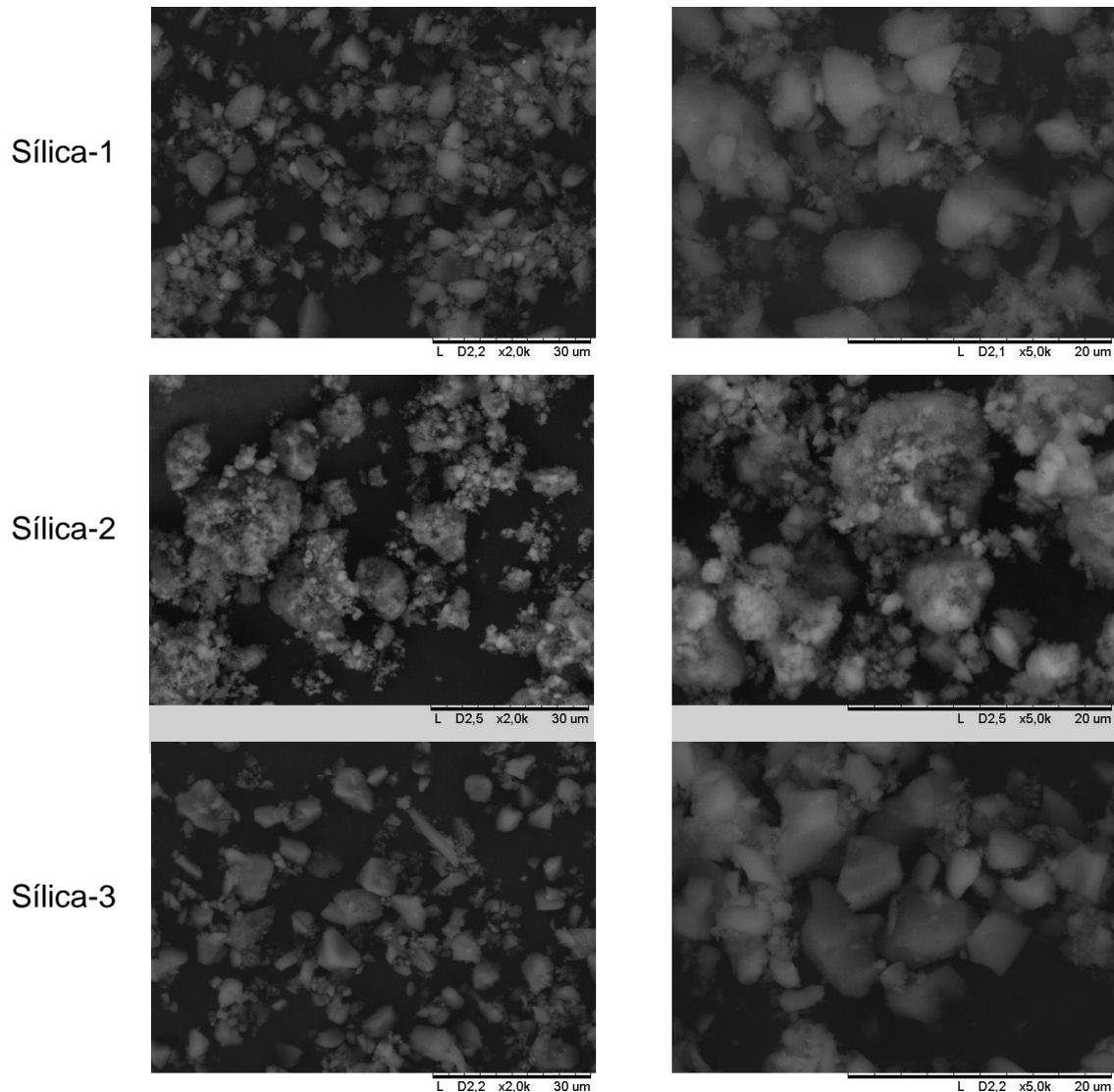


Figura 55: Micrografias de algumas sílicas disponíveis no mercado

Observa-se que as três sílicas avaliadas (Figura 55), possuem tamanho de partícula diferentes, sendo a 1 e a 3 mais semelhantes entre si, apresentando particulados grandes e com arestas definidas. A sílica-2 apresenta em sua grande maioria, particulados muito pequenos, o que aumenta a absorção de amida (maior superfície de contato), e apresenta partículas com aspecto arredondado.

5.9 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA – AFM

Como nestas avaliações, concluímos que independente do pacote de aditivação, existe a migração da erucamida ao longo do tempo, confeccionamos um filme com os mesmos parâmetros e aditivos da amostra 4 (aditivação completa) para avaliação da superfície por AFM. Além disso, os mesmos foram produzidos com e sem tratamento corona na superfície, já que este *grade* é direcionado para filmes de laminação, processo de empacotamento automático, coextrusão e de uso em geral.

Considerando que a variação do COF é devido à diminuição do atrito, em função da migração de aditivos do interior do filme para a superfície, é possível que esta migração cause alterações na superfície do filme, justificando a alteração no valor de COF.

Tabela 9: Cálculo de Rugosidade (Ra)

Amostra com Tratamento Corona	T. Amb. Ra (nm)	60°C/72h Ra (nm)	Amostra sem Tratamento Corona	T. Amb. Ra (nm)	60°C/72h Ra (nm)
Área analisada 20µm	40,7	38,8	Área analisada 20µm	36,3	40
	36,1	38,2		40,3	44,4
Média	38,4	38,5	Média	38,3	42,2
Desvio	3,3	0,4	Desvio	2,8	3,1
Amostra com Tratamento Corona	T. Amb. Ra (nm)	60°C/72h Ra (nm)	Amostra sem Tratamento Corona	T. Amb. Ra (nm)	60°C/72h Ra (nm)
Área analisada 40µm	46,2	45,6	Área analisada 40µm	49,5	49,9
	48,3	41,9		48,3	48,9
Média	47,3	43,8	Média	48,9	49,4
Desvio	1,5	2,6	Desvio	0,8	0,7

Pelos resultados dos cálculos de rugosidade, não é possível explicar as alterações nos resultados de COF através dos resultados de Ra, pois apesar de ser visível a migração da amida para a superfície e também a diminuição destas estruturas após as 72h a 60°C, os resultados não foram coerentes. Isso se deve ao fato de que 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.

Observando as imagens, verifica-se que existe diferença na quantidade de amida que migra com o tratamento corona, assim como a morfologia da amida também sofre alteração – de placas lisas, que contornam a textura da matriz polietileno, para uma morfologia estrelada e menos aderida à matriz, conforme Figura 56

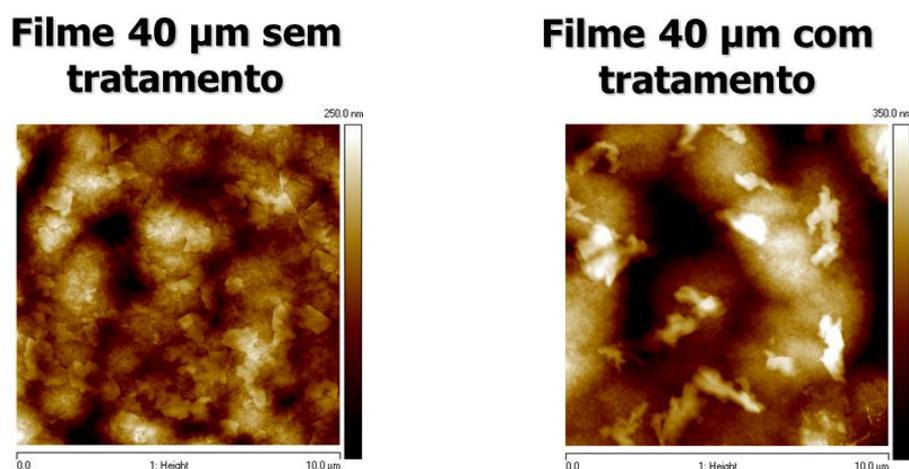
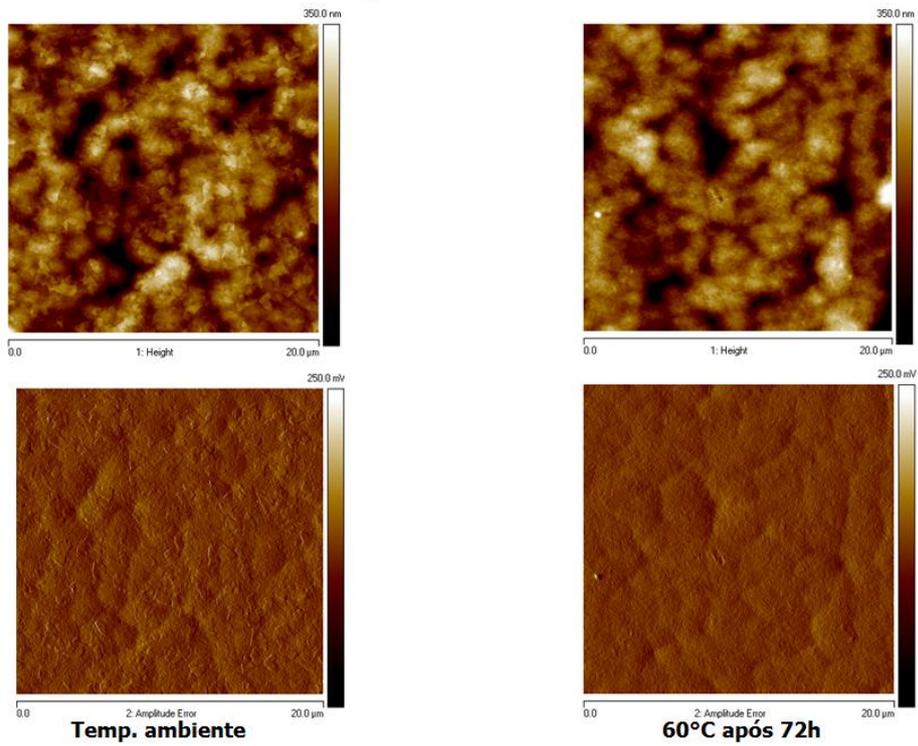


Figura 56: Imagens de AFM de filme sem tratamento e filme com tratamento corona

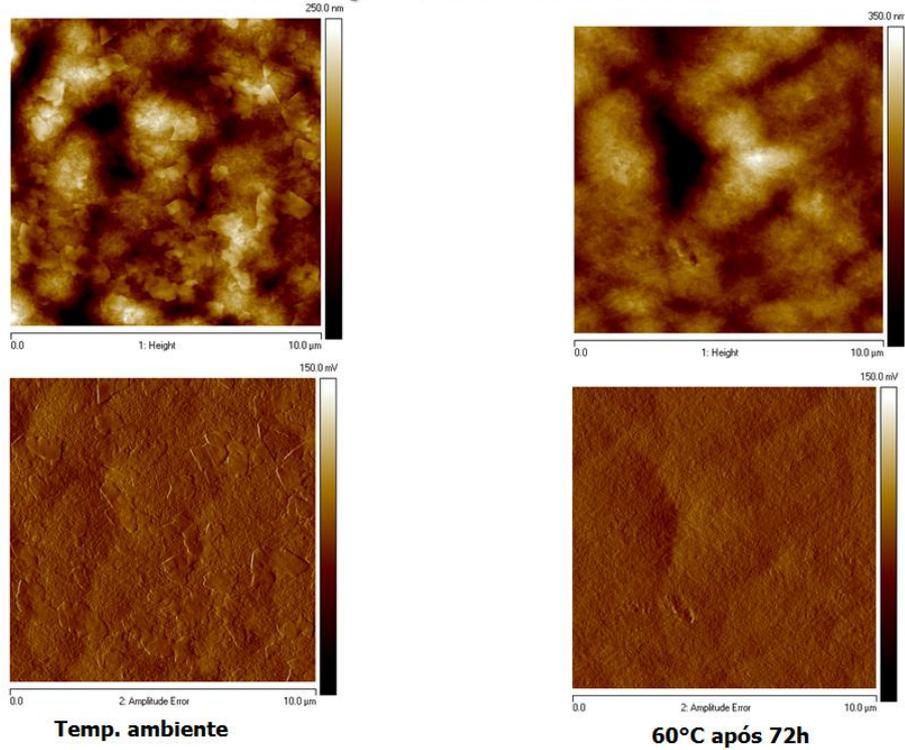
Nas imagens da Figura 56 e 57, observa-se claramente que o tratamento corona influencia na migração da amida, já que se formam regiões de maior polaridade que contribuem para a cinética de migração destas.

As placas de amida apresentam boa dispersão e boa definição, possibilitando visualizar até mesmo a sobreposição das lâminas, conforme ilustrado na Figura 57. Após 72h a 60°C, a quantidade destes domínios de amida é reduzida significativamente.

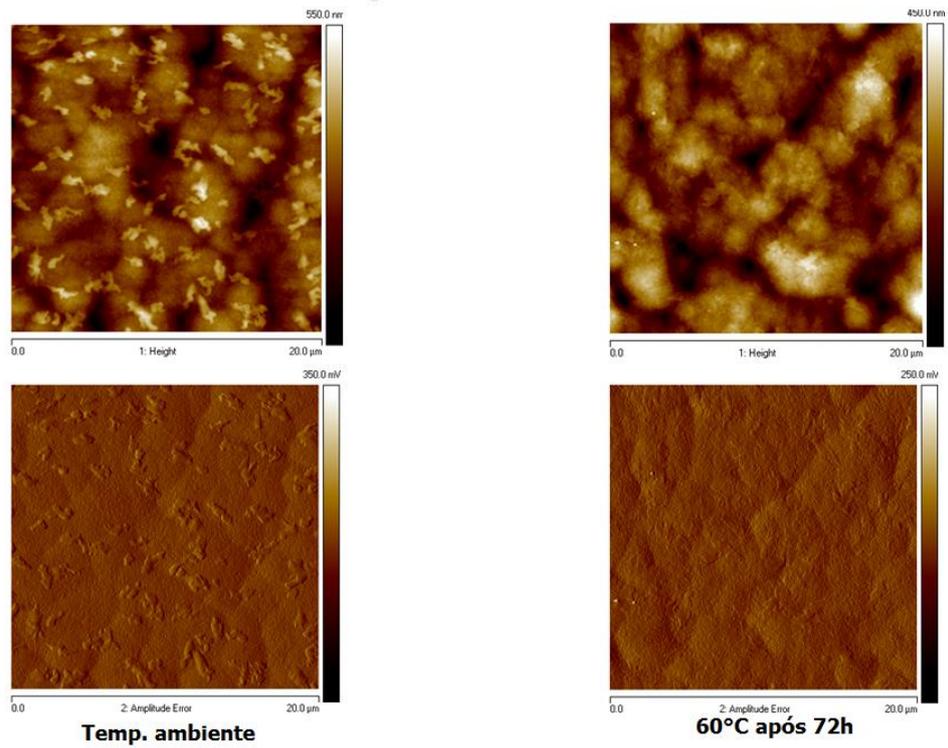
Filme 40 µm sem tratamento



Filme 40 µm sem tratamento



Filme 40 μm com tratamento



Filme 40 μm com tratamento

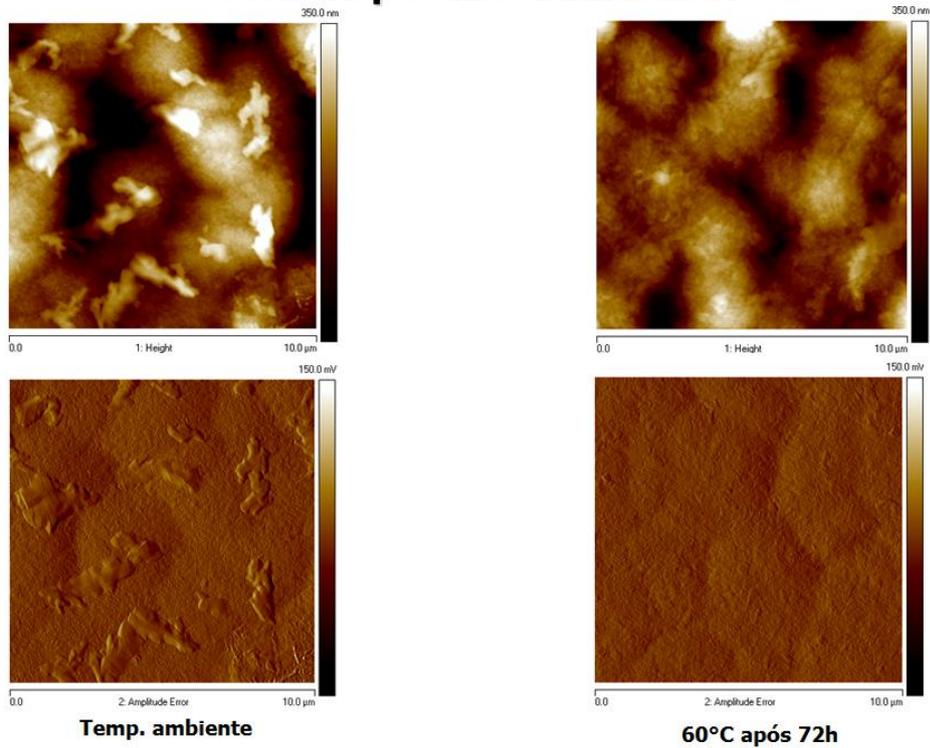


Figura 57: Imagens de AFM obtidas pelo método de contato intermitente

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram avaliadas quatro formulações de filmes com agente deslizante e variando-se os demais aditivos. Essas amostras foram avaliadas em tempos pré-determinados por um período de aproximadamente 90 dias após seu processamento.

A partir dos resultados obtidos, observa-se que ao longo do tempo existe um decaimento no teor de agente deslizante, que é detectado pela técnica de cromatografia líquida, tanto nos pellets como nos filmes. Além disso, apesar do decaimento no teor de erucamida, não foi possível estabelecer uma relação na migração da amida com os aditivos presentes da formulação, já que nas quatro amostras houve um decaimento de 20-30%. Conclui-se também, que provavelmente existe a degradação parcial da amida após 90 dias, já que na análise de GC-MS, observa-se a formação de alguns compostos após esse período de armazenamento.

Além disso, na análise de FTIR, observa-se que ao longo do tempo existe migração da amida para a superfície, já que a relação de áreas entre 1645cm^{-1} e 1465cm^{-1} aumento ao longo do tempo.

Na análise de COF, observa-se um COF mais elevado, que deve-se ao estiramento máximo das cadeias poliméricas ocasionado pela forte orientação molecular no processo de extrusão, e que ao longo do tempo, devido a migração da amida, o COF diminui, já que o deslizante migra para a superfície do filme com a função de diminuir o coeficiente de fricção.

Pela análise de AFM, através do cálculo de rugosidade, não foi possível explicar as alterações nos resultados de COF, já que não foi possível desmembrar do resultado o que é textura da matriz de polietileno ou alterações na quantidade/ e ou morfologia das placas de amida. Nesta avaliação, também foi possível observar como o tratamento corona influencia no processo de migração, seja alterando a morfologia da amida como na velocidade de migração do agente deslizante.

7. PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

Com o objetivo de dar continuidade neste estudo, alguns trabalhos propostos estão expostos abaixo:

- Realizar análise dos pellets e filmes através da técnica de cromatografia líquida acoplada ao espectrômetro de massa (LC-MS);
- Avaliar diferentes tipos de agentes deslizantes disponíveis no mercado;
- Realizar análise de CHN das amostras.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Twede, D.; Goddard, R. Materiais para Embalagens, Tradução da 2ª edição Americana: Sebastian V. Canevarolo Jr. São Paulo: Editora Blucher, **2009**.
- [2] Canevarolo Jr., S. Ciência de Polímeros. 2ª edição, São Paulo. Ed. Artliber, **2006**.
- [3] <http://www.alunosonline.com.br/quimica/polietileno.html>). (acesso em 30/07).
- [4] Cienfuegos, F., Vaitsman, D.; Análise Instrumental. Rio de Janeiro, Ed. Interciência, **2000**.
- [5] Ullmann Encyclopedia of Industrial Chemistry, "Plastics, Properties and Testing to Polyvinyl Compounds", v. A21, Ed. VCH, **1992**.
- [6] Rocha, P.M.F. Estudo das propriedades do filme Stretch produzido com polietileno linear de baixa densidade. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, **2013**.
- [7] Sarantópoulos, C. I. G. L.; Oliveira, L. M.; Padula, M.; Coltro, L.; R. ALVES, M. V.; Garcia, E. E. C. Embalagens Plásticas Flexíveis, Campinas: CETEA/ITAL, **2002**.
- [8] Tomasi, L.D.T. Correlação entre estrutura e propriedade do polietileno com a sinterização no processo de rotomoldagem. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, **2013**.
- [9] Dietrich, P.M. Caracterização de Embalagens Multicamadas para uso em pet food. TCC, Centro Universitário Feevale, **2009**.
- [10] Coutinho, F.M.B., Mello, I.L., Santa Maria, L.C. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 13, nº1, p.1-13, **2003**.
- [11] Silva. C. M. Estudo da formação de ramificações de cadeia longa (LCB) em PEAD para filmes produzidos com tecnologia fase gás. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, **2014**.
- [13] Carneiro, Elizabete Araújo e outros. Síntese, caracterização e análise termogravimétrica de aditivos oriundos de fonte natural e renovável. Universidade Federal do Ceará. Dep. De Engenharia química. Fortaleza. **2004**. Pag.2
- [14]. Rabello, Marcelo S. Aditivação de Polímeros. São Paulo: Artliber Editora, **2000**.

- [15] Englert, E.J. Proposta de uma metodologia alternativa para verificar a degradação de aditivo à base de fosfito em embalagens de PEBDL. TCC, Centro Universitário La Salle, **2009**.
- [16] 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, **2005**.
- [17] Martinelli, A. B. Controlled COF Films. VII International TAPPI/CETEA Conference on Flexible Packaging. **2010**.
- [18] Garcia, H.G. Efeito dos aditivos deslizantes nos polímeros olefínicos. TCC, Faculdade de tecnologia da zona leste – FATEC-ZL, São Paulo, **2009**
- [19] Rodolfo Jr., A., Nunes, L. R., Ormanji, W. Tecnologia do PVC. 2ªedição. São Paulo, Ed.: ProEditores Associados, **2006**.
- [20] Wypych, G.; Handbook of Antiblocking, Release, and Slip Additives. 2 ed.; ChemTec Publishing: Toronto, **2011**.
- [21] Wypych, G.; Handbook of Fillers 3 ed.; ChemTec Publishing: Toronto, **2010**.
- [22] Zweifel, H., Ed., Plastics Additives Handbook. 6 ed.; Carl Hanser Verlag: Munich, **2009**.
- [23] Tavares, T. T. da R. Efeito da natureza da sílica usada como antibloqueante nas propriedades de filmes de polipropileno. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, **2013**.
- [24] Peacock, Andrew J. Handbook of Polyethylene: Structures, Properties and Applications. 4th ed. New York: Marcel Dekker, Inc., **2000**.
- [25] Liop, 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, **2011**.
- [26] Stein, Darryl; Stevenson, Dom. A High Performance Phosphite Stabilizer. Journal of vinyl & additive technology, Newark. V.6, n.3, p.129-137, **2000**.
- [27] Piva, A.C. Caracterização de aditivos em filmes flexíveis de polietileno. Dissertação de mestrado, Universidade do Extremo Sul Catarinense, **2014**.

- [28] Aniunoh, K.; Harrison, G. M.; The Processing of Polypropylene Cast Films. Impact of Material Properties and Processing Conditions on Film Formation, Polymer Engineering and Science, South Carolina, p. 1-10, **2010**.
- [29] Anyadike, N. Embalagens Flexíveis, Tradução: Rogério Henrique Jönck. São Paulo: Editora Blucher, **2009**.
- [30] Canevarolo Jr., S. Técnicas de Caracterização de Polímeros. São Paulo. Ed. Artliber, **2003**.
- [31] NBR 13058 – Embalagens Flexíveis – Análise de solventes residuais – Fevereiro **2003**.
- [32] Souza L.M. Aplicações da Espectrometria de Massas e da Cromatografia Líquida na Caracterização Estrutural de Biomoléculas de baixa Massa Molecular. Tese de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, **2008**.
- [33] Skoog, Douglas A.; Holler, James F.; Nieman, Timothy A. Princípios de Análise Instrumental. São Paulo: Artmed, **2002**.
- [34] Silverstein, Robert M.; Webster, Francis X.; Kiemle, David J. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. Rio de Janeiro: LTC, **2006**.
- [35] Dedavid, B. A.; Gomes, C., I., Machado, G.; Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: EDIPUCRS, **2007**.
- [36] Sankle, S. Y., Janorkar, A.V., Hirt, D.E.; Characterization of Erucamide Profiles in LLDPE Films: Depth-Profiling Attempts using FTIR Photoacoustic Spectroscopy and Raman Microspectroscopy. Journal of Plastic Film & Sheeting, January **2003**.
- [37] Mannheimer, W.A. Microscopia dos Materiais, Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, **2002**.
- [38] Shuler C. A. ; Janorkar A. V. ; Hirt D. E. Fate of Erucamide in Polyolefin Films at Elevated Temperature. Polymer Engineering and Science, December **2004**.
- [39] Catino J. W.; Deutsch D. R.; Gardiner J.L., Surface Structural Characterization of antiblock films containing erucamide, 9th TAPPI European Place Conference, Rome, Italy, **2003**.

- [40] Hoang E.M., Liauw C.M., Allen N.S., Fontan E., Lafuente P., Effect of Additive Interactions on the Thermo-Oxidative Stabilization of a Film Grade Metallocene LLDPE, *Journal of Vinyl and Additive Technology* **2004**, 10(3), p. 149-156.
- [41] Brydson, J.A. *Plastics Materials* 7 ed. Oxford, UK, **1999**.
- [42] J. Long; C. Tzoganakis; P. Chen. *Polymer Engineering and Science*, **2004**, 44, 56.
- [43] De Paoli, M.A. *Degradação e Estabilização de Polímeros*; Artliber, **2009**.
- [44] Nayak K., Tollefson N.M., Experimental design approach: effect of slip and antiblocking agents on the performance of LLDPE polymer; *Journal of Plastic Film and Sheeting* **2000**, 16, p.84-94.
- [45] Ramirez, M.X., Hirt, D. E., Wright, L.L.; *AFM Characterization of Surface Segregated Erucamide and Behenamide in Linear Low Density Polyethylene Film*. ACS Publications, 2001.
- [46] Ramirez, M., Hirt, D. E., Roberts, B., Havens, M., Miranda, N.; *COF of LLDPE Films as a Function of Erucamide Surface Concentration*.
- [47] Jiaying, C., Hoang, P., Nilesh, S., Shouren, G.; *Aging Dependent Slip Agent Surface Morphology of LLDPE Films*. ANTEC, 2011.
- [48] Cienfuegos, F., Vaitsman, D.; *Análise Instrumental*. Rio de Janeiro, Ed. Interciência, 2000.
- [49] 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*, 2004.
- [50] Rawls, A.S., Joshi, N. B., Sakhalkar, S.S., Hirt, D. E.; *Evaluation of Surface Concentration of Additives in LLDPE Films*. Clemson, SC 29634-0909.
- [51] Reinecke, H., Navarro, R.; *How to control migration of slip agentes in polyethylene films*. Society of Plastics Engineers, 10.1002/spepro.003620.
- [52] Sankhe, S. Y., Hirt, D. E.; *Using Synchrotron-Based FT-IR Microspectroscopy to Study Erucamide Migration in 50- μ m-thick Bilayer Linear*

Low-Density Polyethylene and Polyolefin Plastomer Films. Clemson University,
Clemson, South Carolina 29634-0909.