



TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**ESTUDO DO DESPRENDIMENTO DE PÓ EM FILME MULTICAMADA TRANSPARENTE
DE POLIPROPILENO BIORIENTADO COM ESPECIALIDADE “HOT SLIP”**

João Gabriel de Sousa Figueira
00275673

Orientadora: Prof. Dr. Ruth Marlene Campomanes Santana

Setembro de 2022

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, pelo maior amor e cuidado que já testemunhei. Obrigado por me permitirem o privilégio de poder me dedicar apenas aos estudos.

Aos meus amigos. Em especial: Ana, Bruna, Júlia, Lucas e Marcele, por todo o amor e aceitação. Obrigado pela referência do que é uma amizade saudável e por me mostrarem que sempre há um jeito para tudo.

À Polo Films, por toda a estrutura para realização do trabalho e oportunidade de desenvolvimento. Em especial: Bruna, Gabrielly, Emmanuelli, Jéssica, Manuel, Rosicarla e Vinícius, por me mostrarem que o trabalho também pode ser um ambiente de amor, afeto e descontração.

Ao DEMAT e a todos os professores ali presentes, por todo o conhecimento compartilhado e ensinamentos para a vida. Optei conscientemente por cursar Engenharia de Materiais, mas a confirmação de que escolhi trilhar algo que me motiva se deu com o auxílio de vocês.

Em especial, meu muito obrigado à professora Ruth, não só pela participação neste trabalho, mas também na minha formação. Não poderia sequer cogitar outra pessoa para me orientar neste trabalho. Obrigado por sempre enxergar meu potencial, por mais que muitas vezes eu não fosse capaz de percebê-lo.

*"...I caved and decided it will be joy from now on. Then everything opened. The lights
blazed around me into a white weather / and I was lifted, wet and bloody, out of my
mother, into the world, screaming / and enough."
— "Not Even". Time Is A Mother by Ocean Vuong.*

RESUMO

Os filmes de Polipropileno Biorientado (BOPP) possuem estiramento nas direções longitudinal e transversal, o que garante que tenham bom desempenho mecânico, aspecto visual e baixa permeabilidade a gases e umidade. Desta forma, trata-se de um material cujo mercado está em constante crescimento, com aplicação principalmente em embalagens alimentícias. Dentre as especialidades existentes de filmes de BOPP, os filmes chamados de "*Hot Slip*" ou de alta velocidade têm processabilidade ideal para a indústria de alimentos, uma vez que mantêm o coeficiente de atrito quando atritam em alta velocidade contra as esteiras na etapa de conversão, que pode consistir na impressão gráfica e/ou na laminação com outra embalagem flexível. Um grande complicador para processos que ocorrem em altas velocidades é o desprendimento de pó, resultante do atrito da superfície do filme. Assim, este trabalho estudou o fenômeno do desprendimento de pó observado na etapa de conversão na face que não recebe tratamento corona de um filme com 20 µm de espessura, multicamadas, transparente e com especialidade "*Hot Slip*", propondo uma formulação que solucione o defeito. Foram utilizadas duas formulações de filme, onde a primeira é a que apresentou o defeito e a segunda foi proposta para solucioná-lo e melhorar os resultados de coeficiente de fricção da primeira, ambas processadas pelo processo "Tenter" (também chamado de processo plano) e cortadas após um dia de descanso. Os materiais foram caracterizados por análise de coeficiente de fricção, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva de raios-X. Os ensaios de coeficiente de fricção em várias superfícies e temperaturas mostraram que a formulação proposta conferiu ao filme propriedades que garantem melhor processabilidade, enquanto as caracterizações mostraram que o desprendimento de pó verificado para a primeira formulação foi causado pelo fenômeno de "*scuffing*" das partículas do *antiblock*/deslizante empregado, resultado que independe do princípio ativo deste, pois é consequência da espessura da camada mais externa, a qual era fina demais para ancorar o tamanho de partícula requerido.

Palavras-chave: BOPP, filme, embalagem, pó, *antiblock*.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema da polimerização do propeno em polipropileno.....	5
Figura 2: Configurações do polímero de polipropileno.....	6
Figura 3: Diferença no tamanho de filme após processo nas direções MD (máquina) e TD (transversal).....	8
Figura 4: Processo de extrusão com uma rosca.....	8
Figura 5: Layout 1 da linha de produção de Polipropileno Biorientado.....	10
Figura 6: Esquema que demonstra como funciona a aplicação da descarga corona.....	12
Figura 7: Exemplificação do sistema de flexografia.....	13
Figura 8: Exemplificação do sistema de rotogravura.....	14
Figura 9: Sistema de laminação utilizando adesivo com solvente à base d'água.....	15
Figura 10: Sistema de laminação sem solvente.....	15
Figura 11: Gráfico de divisão de segmentos que utilizam os filmes de BOPP.....	16
Figura 12: Exemplo de embalagem que utiliza filme de BOPP com um filme de BOPP metalizado.....	17
Figura 13: Fluxograma das etapas de desenvolvimento do trabalho.....	22
Figura 14: Imagem enviada pelo convertedor que mostra o acúmulo de pó na face do filme.....	22
Figura 15: Zona de atrito com o lado esquerdo do suporte metálico do sensor de borda (lado esquerdo).....	23
Figura 16: Zona de atrito com o lado esquerdo do suporte metálico do sensor de borda (lado direito).....	24
Figura 17: Exemplificação das cinco camadas do filme.....	27

Figura 18: Amostras das formulações 1 e 2 (indicadas na figura) pré-análise.....	31
Figura 19: a) Valores de CoF NT obtidos pela formulação 1 desde a constatação do desprendimento de pó. b) Amplitude dos valores obtidos.....	33
Figura 20: a) Valores de CoF NT/NT obtidos desde a concepção do projeto até a sua conclusão. b) Amplitude dos valores obtidos.....	34
Figura 21: a) Resultados obtidos para a formulação 2 já padronizada para a produção de agosto do filme <i>Hot Slip</i> com 20 µm de espessura. b) Amplitude dos valores obtidos.....	35
Figura 22: a) Valores obtidos de CoF NT/NT obtidos em teste atritando contra superfície metálica. b) Amplitude dos valores obtidos.....	36
Figura 23: a) Resultados de CoF obtidos mediante superfície metálica aquecida a 45°C. b) Amplitude dos valores obtidos.....	37
Figura 24: a) Resultados de CoF obtidos mediante superfície metálica aquecida a 60°C. b) Amplitude dos valores obtidos.....	37
Figura 25: Valores médios de CoF NT obtidos em até 2 meses após a produção ...	38
Figura 26: Análise morfológica do filme com formulação 1. Cada tracejado da régua corresponde a 2,5 µm.....	40
Figura 27: Análise morfológica do filme com formulação 2. Cada tracejado da régua corresponde a 2,5 µm.....	40
Figura 28: Análise morfológica do pó desprendido pelo filme de formulação 1. Cada tracejado da régua corresponde a 2,5 µm.....	41
Figura 29: Microscopia do silicone reticulado para comparativo. Cada tracejado da régua corresponde a 2,5 µm.....	41
Figura 30: Gráfico adaptado de material do fornecedor A. Em azul, a distribuição de tamanho de partícula do <i>antiblock</i> /deslizante 1. Em vermelho, a distribuição de um <i>antiblock</i> /deslizante com o mesmo princípio ativo do <i>antiblock</i> /deslizante 2.....	42

Figura 31: Adaptação de esquema fornecido pelo fornecedor A para explicar a relação entre os tamanhos de partícula e a superfície.....	43
Figura 32: Espectro de FTIR para as ambos os lados das amostras dos filmes com formulação 1 e 2.....	44
Figura 33: Espectro de FTIR para as ambos os lados das amostras pós-raspagem dos filmes com formulação 1 e 2.....	45
Figura 34: Espectro de FTIR do pó desprendido no convertedor antes e depois da calcinação e seu comparativo com o espectro mais similar.....	46
Figura 35: Imagem obtida por MEV do filme com formulação 1 com 1000x de aproximação.....	47
Figura 36: Imagem obtida por MEV do filme com formulação 1 com 2000x de aproximação e escala para medir as partículas.....	48
Figura 37: Região analisada por EDS do filme com formulação 1.....	48
Figura 38: Imagem obtida por MEV do filme com formulação 2 com 1000x de aproximação.....	50
Figura 39: Imagem obtida por MEV do filme com formulação 2 com 2000x de aproximação e escala para medir as partículas.....	50
Figura 40: Região analisada por EDS do filme com formulação 2.....	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tendência de influência da Massa Molar e da Distribuição de Massa Molar nas propriedades de um mesmo polímero.....	4
Tabela 2: Formulação do filme com defeito de desprendimento de pó.....	25
Tabela 3: Formulação do filme desenvolvido para não apresentar defeito de desprendimento de pó. As diferenças com relação à formulação 1 estão destacadas em negrito.....	26
Tabela 4: Propriedades fornecidas em <i>data sheet</i> pelos fornecedores A e B.....	27
Tabela 5: Adaptação de tabela gerada em relatório do EDS com relação à composição da região “ <i>Spectrum 1</i> ”.....	49
Tabela 6: Adaptação de tabela gerada em relatório do EDS com relação à composição da região “ <i>Spectrum 4</i> ”.....	51

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 OBJETIVO GERAL.....	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 POLÍMEROS.....	4
3.2 POLIPROPILENO.....	5
3.3 POLIPROPILENO BIORIENTADO.....	7
3.3.1 Processo Plano.....	7
3.3.1.1 Etapa 1 - Extrusão e resfriamento.....	8
3.3.1.2 Etapa 2 - Orientação ou estiramento.....	9
3.3.1.3 Etapa 3 - Relaxamento.....	10
3.3.1.4 Etapa 4 - Tratamento superficial.....	11
3.3.1.5 Bobinamento.....	12
3.3.2 Conversão dos filmes.....	13
3.3.2.1 Flexografia.....	13
3.3.2.2 Rotogravura.....	14
3.3.2.3 Laminação.....	14
3.3.3 Aplicações de filmes de BOPP.....	16
3.4 ADITIVAÇÃO DE FILMES DE BOPP.....	17
3.4.1 Antiblocks.....	17
3.4.2 Copolímeros e terpolímeros.....	17
3.4.3 Deslizantes.....	18
3.4.4 Antiestáticos.....	19
3.5 DEFEITOS EM FILMES DE BOPP.....	19
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
4.1 MATERIAIS.....	21
4.1.1 Histórico do defeito de desprendimento de pó.....	21
4.1.2 Formulações.....	24
4.1.2.1 Formulação do filme com defeito.....	24
4.1.2.2 Proposta de nova formulação.....	25
4.2 MÉTODOS.....	27
4.2.1 Amostragem dos filmes.....	28
4.2.2 Amostragem do pó.....	28
4.2.3 Calcinação das amostras.....	29
4.3 CARACTERIZAÇÃO.....	29

4.3.1 Coeficiente de atrito.....	29
4.3.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	30
4.3.3 Microscopia óptica.....	30
4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	30
4.3.5 Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X (EDS).....	31
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
5.1. MELHORIA DE CoF DO FILME.....	32
5.1.1 Desempenho do coeficiente de fricção.....	32
5.1.2 Desempenho em superfície metálica à temperatura ambiente.....	35
5.1.3 Desempenho em superfície metálica aquecida.....	36
5.1.4 Variação do coeficiente de fricção ao longo do tempo.....	38
5.2 CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE.....	39
5.2.1 Análise morfológica.....	39
5.2.2 Espectroscopia de infravermelho.....	44
5.2.2.1 Análise dos filmes pós-raspagem.....	45
5.2.2.2 Análise do pó desprendido.....	46
5.2.3 Análises de MEV e EDS.....	47
5.2.3.1 Análise do filme de formulação 1.....	47
5.2.3.2 Análise do filme de formulação 2.....	49
6 CONCLUSÕES.....	52
7 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.....	53
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	54

1 INTRODUÇÃO

Os filmes de polipropileno biorientado (BOPP) diferem dos filmes de polipropileno (PP) por possuírem estiramento não apenas na direção da extrusora, como também na direção transversal (SARANTOPOULOUS; TEIXEIRA, 2017). Este estiramento nos dois sentidos e a utilização de coextrusoras contribuem para a concepção de um filme multicamadas com aumento de brilho, transparência e aspecto visual, além de conferirem boas propriedades mecânicas e melhorarem as propriedades de barreira, que correspondem à permeabilidade do filme à umidade, oxigênio, gás carbônico e outros gases, aumentando a vida de prateleira do produto (FONSECA, 2014). A Applied Market Information (AMI) (2016) apontou que os principais ramos de utilização das embalagens de BOPP são de embalagens alimentícias, fitas adesivas, rótulos, etiquetas e cigarros.

Um estudo feito pela Mordor Intelligence (2021) mostra que o mercado de filmes de BOPP, que possuía previsão de estagnação em 2019, acabou sendo alavancado pelo alto consumo de embalagens descartáveis durante a pandemia da COVID-19, sendo avaliado em US\$ 3,99 bilhões em 2020 e com uma previsão de atingir US\$ 6,27 bilhões em 2026. Além disso, trata-se de um mercado que está se tornando fragmentado, com aumento de rivalidade competitiva pela presença de empresas que se destacam executando seus negócios em fronteiras nacionais e internacionais.

Desta forma, não apenas o atual cenário de mercado torna imprescindível a produção de filmes de BOPP de alta qualidade por parte das empresas para permitir destaque no segmento, como também o fato da grande maioria dos filmes serem destinados à indústria alimentícia, o que implica no atendimento de rigorosas determinações relacionadas com a segurança de alimentos. Por alta qualidade, entende-se filmes com propriedades que atendam as especificações técnicas da empresa, com bom aspecto visual e que possuam bom desempenho nas máquinas dos convertedores, onde passam por processos como impressão e laminação, do chamado "usuário final", onde são utilizados para envasar o produto e, por fim, na prateleira.

Um mercado tão segmentado e competitivo acaba por impactar também as empresas que produzem aditivos para a produção de BOPP. Isso faz com que haja um rígido sigilo, como com relação à composição das matérias-primas, mecanismos de funcionamento de cada uma e também algumas condições de processo e concepção de um filme polimérico flexível.

No processo de fabricação de embalagens flexíveis, existem diversas variáveis de processamento e de formulação que podem implicar em defeitos. Na indústria do ramo, estas condições estão normalmente ligadas com a formulação (aditivação) e as condições de processamento do filme.

Para a Polo Films, empresa que produz filmes de BOPP, um grande problema de qualidade é o aparecimento de defeitos em etapas subsequentes à produção do filme, como o defeito de desprendimento de pó, que se manifesta quando o filme é exposto a condições específicas de atrito.

Assim, este trabalho pretende se aprofundar em um dos padrões de recomendação da indústria de aditivos para BOPP, listando as prováveis causas do defeito de desprendimento de pó em um filme multicamadas transparente de BOPP com especialidade "*Hot Slip*", projetado para que não ocorra variação do coeficiente de fricção quando submetido à altas temperaturas, relatado por convertedores do ramo de embalagens flexíveis.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Identificar as possíveis causas do defeito intitulado “desprendimento de pó” em filme multicamadas transparente de polipropileno biorientado com formulação para especialidade “*Hot Slip*”.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I. Caracterizar o pó desprendido através de técnicas físico-químicas;
- II. Propor uma nova formulação para que o defeito não volte a ocorrer;
- III. Comparar as propriedades obtidas entre a nova formulação e a antiga.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLÍMEROS

Polímeros são tidos como macromoléculas compostas por várias unidades de repetição. A produção de um polímero se dá a partir de um ou mais monômeros, que são moléculas com uma (*mono*) unidade de repetição (*mero*). Quanto maior o comprimento da molécula, maior a sua massa molar - o que implica na variação de diversas propriedades. Esta variação, por sinal, pode ser observada dentro de um mesmo polímero, uma vez que estes envolvem uma ampla faixa de valores de massa molar, conforme explicitado na tabela 1.

Tabela 1: Tendência de influência da Massa Molar e da Distribuição de Massa Molar nas propriedades de um mesmo polímero.

Propriedade	Aumento de Massa Molar	Ampla Distribuição de Massa Molar
Resistência ao stress (<i>cracking</i>)	Aumenta	Diminui
Resistência ao Impacto	Aumenta	Diminui
Resistência à Abrasão	Aumenta	-
Processabilidade	Diminui	Aumenta
Resistência do Fundido	Aumenta	Aumenta
Viscosidade do Fundido	Aumenta	Diminui
Resistência à Tração	Aumenta	Diminui

Fonte: Adaptado de (MODERN, 1998; BRISTON, 2003).

Um polímero pode apresentar macromoléculas lineares ou ramificadas. Nas lineares, uma sequência de ligações covalentes entre os monômeros é o que concebe a cadeia principal, praticamente sem desvios de direção com relação à esta (RUDIN; CHOI, 2014). As estruturas ramificadas, por sua vez, apresentam derivações das cadeias laterais em relação à cadeia principal, que podem variar em comprimento, ocorrência ou não de derivações secundárias e em características constitucionais. Tanto em cadeias lineares quanto em ramificadas, a interação entre as macromoléculas se dá por forças de natureza físico-química consideradas fracas,

do tipo Van der Waals, pontes de hidrogênio e, em alguns casos, por atração iônica. Estas ligações fracas são determinantes para a moldabilidade dos polímeros chamados de termoplásticos após aplicação de calor.

Dentre os polímeros, os que possuem estrutura mais simples são as poliolefinas, uma vez que são derivadas de hidrocarbonetos insaturados (ALMEIDA, 2014). Alguns exemplos são o polietileno e o polipropileno. O último, por sinal, é o termoplástico semicristalino mais aplicado em bens de consumo e em produtos técnicos devido às suas ótimas propriedades mecânicas, processabilidade e baixo custo (MALPASS *et al*, 2012).

3.2 POLIPROPILENO

O polipropileno é uma poliolefina obtida pela polimerização do monômero propeno, um subproduto gasoso do refino do petróleo, na presença de um catalisador e sob pressão e temperatura controladas. É um polímero semicristalino e linear, cuja reação de obtenção é expressa na figura 1 abaixo.

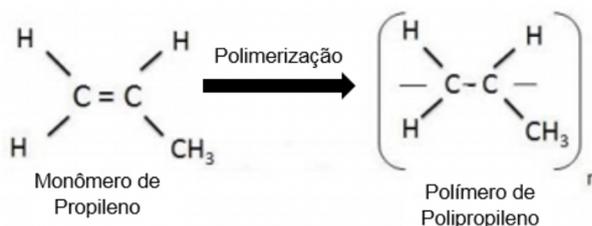


Figura 1: Esquema da polimerização do propeno em polipropileno.

Fonte: Adaptado de (CANEVAROLO, 2006).

Em 1954, Giulio Natta investigou o comportamento de um catalisador estereoespecífico combinado de compostos de metal de transição e compostos organometálicos, descoberto pelo professor Karl Ziegler, na polimerização de propeno. Os principais resultados da pesquisa foram os princípios básicos do que conhecemos hoje por estereorregularidade e estereorregulação na polimerização de α -olefinas (BOOR, 2012). Natta identificou três tipos de estereorregularidade denominadas de isotática, sindiotática e atática, vide figura 2.

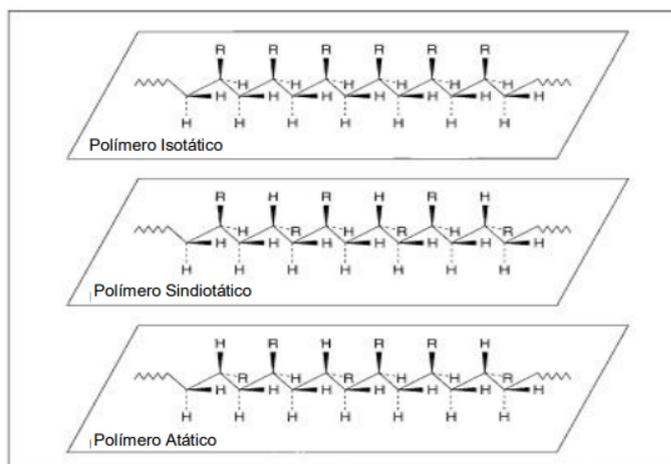


Figura 2: Configurações do polímero de polipropileno.

Fonte: Adaptado de (MANO, 2004).

Num polímero isotático, como os grupos laterais são distribuídos de forma regular e ordenada, as macromoléculas podem se alinhar e se aproximar com maior facilidade, aumentando a interação entre elas, o grau de cristalinidade e a densidade do polímero. O mesmo ocorre, porém em menor grau, com polímeros sindiotáticos. Polímeros atáticos, por sua vez, pela distribuição aleatória da conformação básica dos grupos laterais, são amorfos, menos densos e mais flexíveis, comumente usados na aplicação de selantes e adesivos. O polipropileno comercial não é perfeitamente estereorregular, com o grau de isotaticidade variando entre 88% e 97% (ROBERTSON, 2013). Quanto maior o teor de ramificações isotáticas, maior a cristalinidade e, por consequência, maior é o ponto de fusão cristalina, maior a dureza e maior a resistência à tração.

As propriedades que determinam a aplicação do polipropileno em embalagens flexíveis são: transparência, rigidez, resistência a óleos e gorduras e baixa permeabilidade ao vapor d'água (SARANTOPOULOS; TEIXEIRA, 2017).

Os processos de conformação de polímeros termoplásticos são análogos aos processos de conformação de metais. Os principais processos são a fusão, a extrusão, a injeção, o sopro e a termoformagem. Isso acontece porque, quando aquecidos, os termoplásticos tornam-se fluidos e podem ser submetidos à pressão dentro de uma matriz (ROMEIRO *et al*, 2013).

Filmes poliméricos costumam ser produzidos pelo processo de extrusão, onde o processo de estiramento biaxial é utilizado para produzir filmes resistentes em ambas as direções do estiramento. Além disso, alguns dos filmes mais modernos são produzidos por coextrusão - o que significa que se tratam de filmes multicamadas (que são extrudadas simultaneamente). O material produzido em mais larga escala por este mecanismo é o BOPP que, segundo levantamento da AMI em 2016, movimentou 17 bilhões de dólares.

3.3 POLIPROPILENO BIORIENTADO

A orientação de filmes é um processo físico de orientação das cadeias moleculares do polímero, permitindo a obtenção de filmes muito finos e com propriedades adequadas à conversão e ao manuseio, uma vez que promove o aumento da resistência à tração e a rigidez do filme, além de melhorar a transparência, o brilho, a lisura e, para polímeros semicristalinos como o polipropileno, também reduz significativamente as permeabilidades a gases (TPO₂) e ao vapor d'água (TPVA), dependendo do grau e da temperatura de orientação (ROBERTSON, 2013; GARCIA, 1989).

Na indústria de fabricação de filmes de BOPP, os dois processos mais empregados são o plano e o por sopro (SELKE, 2015). O processo plano também é chamado de Tenter ou Tenter Frame, enquanto o por sopro também é chamado de Balão.

3.3.1 Processo Plano

Também chamado de processo "Tenter", é, junto com o processo tubular, uma das duas formas de obtenção do BOPP. Neste, é possível produzir filmes de uma só camada, coextrudados ou revestidos, podendo ser dividido nas 4 etapas a seguir (SARANTOPOULOS; TEIXEIRA, 2017). A figura 3 mostra a diferença nas dimensões do filme após o estiramento.

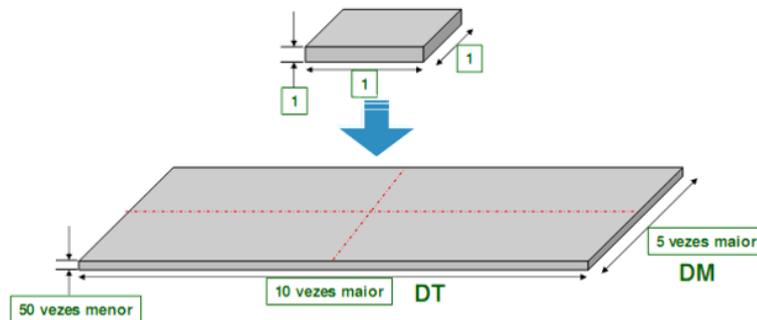


Figura 3: Diferença no tamanho de filme após processo nas direções MD (máquina) e TD (transversal).

Fonte: (POLO FILMS, 2021).

3.3.1.1 Etapa 1 - Extrusão e resfriamento

No processo de extrusão, os materiais são forçados por um conjunto de etapas de processamento. Uma rosca auxilia na passagem do material através do interior da máquina (canhão), que é aquecido para auxiliar o material a atingir sua temperatura de fusão. Além disso, uma quantidade significativa de calor é gerada internamente, resultado do trabalho mecânico da rosca realizado contra as forças viscosas e de atrito. O termoplástico absorve o calor à medida que é transportado pela máquina e deve estar completamente fundido no momento em que é forçado por um molde. Atualmente, existem no mercado extrusoras que podem possuir um ou mais roscas, que, por sinal, também podem possuir diferentes formatos geométricos (ABEYKOON *et al*, 2021). A figura 4 exemplifica o processo.

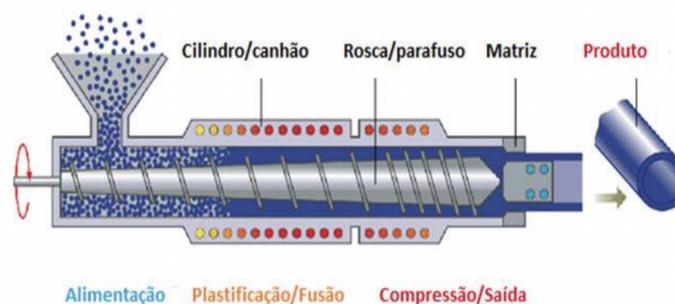


Figura 4: Processo de extrusão com uma rosca.

Fonte: (ABIPLAST, *s.d.*).

Para que ocorra estabilização das cadeias do extrudado após deixar a matriz, é necessário que ocorra o resfriamento do extrudado, que também é chamado de *cast*. Isso ocorre com o auxílio do *chill-roll*, que é um grande rolo de resfriamento (opera com temperatura menor que a do extrudado) e da chamada faca de ar, que resfria o filme através da injeção de ar no sistema. Estas etapas preparam o *cast* para que ocorra um resfriamento uniforme de ambos os lados, que se dá pela imersão em uma banheira de água (BRÜCKNER-MASCHINENBAU, s.d.). A mudança de temperatura brusca ocasionada pela ausência do chill roll e da faca de ar poderiam implicar em defeitos superficiais e ópticos no filme.

3.3.1.2 Etapa 2 - Orientação ou estiramento

É a fase principal do processo, durante a qual a "chapa" de polipropileno formada na extrusão é estirada nas direções da máquina e na transversal, conferindo ao filme excelentes propriedades ópticas, mecânicas e de barreira. O estiramento é feito à uma temperatura abaixo da temperatura de extrusão do material, mas acima da temperatura de transição vítrea (T_g), que é uma propriedade comum a todos os materiais poliméricos, representando a temperatura com a qual os segmentos das cadeias poliméricas de cada polímero ganham mobilidade. Na T_g , as regiões amorfas do material sofrem uma transição de um estado "vítreo" para um estado "borrachoso", que corresponde ao relaxamento do segmento das cadeias (SHRIVASTAVA, 2018).

A razão de estiramento está, normalmente, entre 4:1 e 10:1. A figura 5 exemplifica o funcionamento de uma planta industrial de produção de BOPP.

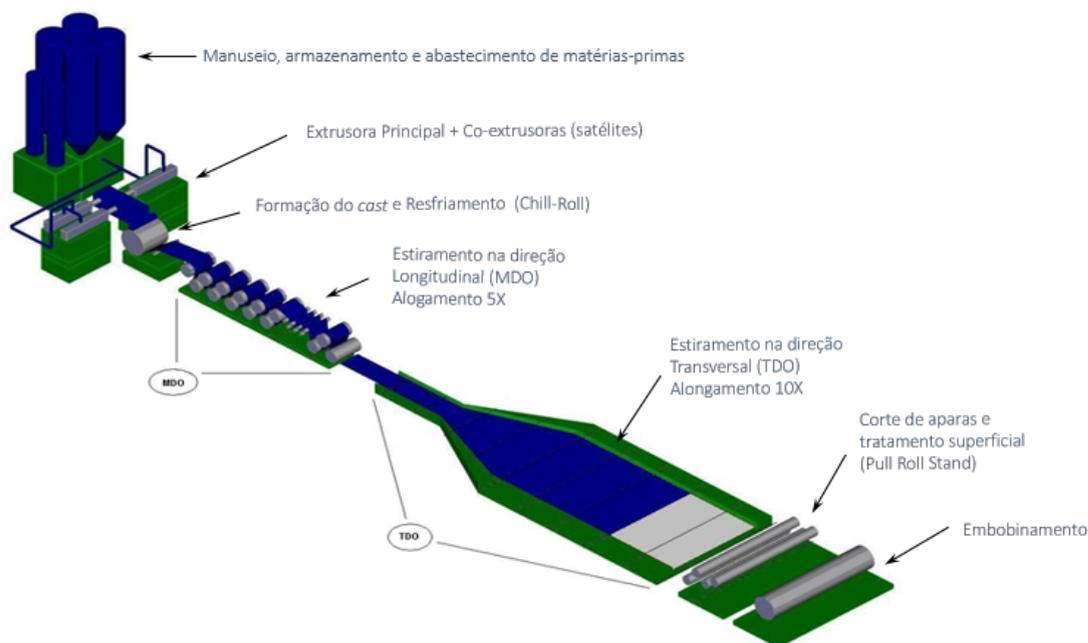


Figura 5: Layout 1 da linha de produção de Polipropileno Biorientado.

Fonte: (POLO FILMS, 2021).

O mercado brasileiro de produção de BOPP trabalha com filmes cujas espessuras normalmente variam entre 15 μm e 50 μm . Quanto menor a espessura do filme, maior é a produtividade, pois maior é a velocidade com a qual a linha de produção consegue operar.

3.3.1.3 Etapa 3 - Relaxamento

O relaxamento, assim como a T_g , também está relacionado com a cristalinidade do material polimérico. A concepção de modelos matemáticos precisos para prever a temperatura de transição vítrea tornou possível também discernir os mecanismos de relaxamento de filmes finos poliméricos de acordo com as condições da superfície. Hoje, sabe-se que outros fatores que implicam no relaxamento são as condições de superfície, que pode se encontrar livre, "enterrada" (quando se trata de um substrato) ou encapsulada entre dois substratos (LI *et al*, 2021). Outro fator que influencia é a presença de substratos inorgânicos e/ou metálicos, que podem influenciar com relação à movimentação das cadeias.

Para os filmes de BOPP processados pelo processo Tenter, esta etapa ocorre normalmente dentro de uma estufa pela qual passa o filme, sendo reaquecido a um

perfil de temperatura e produzindo, de forma controlada, uma ligeira contração e estabilização do material. Nessa etapa, ocorre o relaxamento das tensões internas ocasionadas pelo estiramento, reduzindo estas tensões e conferindo estabilidade dimensional ao filme. Assim, o filme não encolhe mediante aplicação de calor. Para filmes com especialidade de encolhimento, esta etapa não ocorre.

3.3.1.4 Etapa 4 - Tratamento superficial

Embora os filmes de BOPP possuam diversas propriedades que tornam justificável a sua escolha dentre os demais materiais para embalagens flexíveis, a sua estrutura não possui grupos ativos, o que implica em uma baixa energia superficial e consequente baixa molhabilidade e adesão (CHEN *et al*, 2015; CHEN *et al*, 2016; HU *et al*, 2017). Estas características impactam diretamente na energia necessária para selagem, bem como na ancoragem de tintas, adesivos e *coatings* e tornam necessária a aplicação de um tratamento superficial no BOPP como a última etapa antes de transformá-lo em bobina. Dentre as diversas opções de tratamento superficial, destacam-se o tratamento corona, o tratamento chama, a grafitização química, a oxidação ácida, o *coating* químico e a radiação gama.

O que faz com que o tratamento corona seja amplamente utilizado é o seu fácil controle, rápida velocidade e baixo tempo de aplicação, por consequência. Ainda, o tratamento corona é especialmente benéfico para aumentar a atividade da superfície do substrato antes de processos conseguintes como impressão, polimerização, recombinação e laminação (KALAPAT *et al*, 2012; ROCCA-SMITH *et al*, 2016; POPELKA *et al*, 2018). A principal desvantagem deste processo, porém, é que o efeito corona na superfície do filme é instável, resultando em queda da energia superficial com o passar do tempo de estoque e mudanças de ambiente. Desta forma, filmes tratados com corona, para manterem suas propriedades, devem ser utilizados o mais rápido possível (DING *et al*, 2020). O processo de aplicação da descarga corona está exemplificado na figura 6.

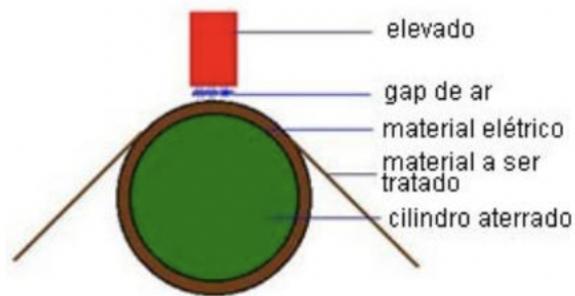


Figura 6: Esquema que demonstra como funciona a aplicação da descarga corona.

Fonte: (MELLO, s.d.)

Muitas são as variáveis que influenciam na definição da densidade de potência a ser empregada no tratamento e o resultado do tratamento corona como um todo, tais como a temperatura do material, a quantidade e o tipo de aditivo ou deslizante, o tratamento na extrusão ou no processo de impressão e o tipo de aplicação (MELLO, s.d.).

3.3.1.5 Bobinamento

É a etapa final do processo, sendo realizada sob tensão controlada. Esta tensão deve ser alta o suficiente para que o rolo formado tenha formato arredondado e tenha as camadas devidamente compactadas. Porém, uma tensão elevada de bobinamento pode ocasionar problemas de bloqueio (quando as camadas de filme do rolo se fundem ou aderem) ou elevada dureza, prejudicando o desbobinamento (SMITH, 2015).

A bobina resultante normalmente é armazenada para sofrer um relaxamento e estabilização posterior, antes de sofrer as operações seguintes. Para aumentar a produtividade do processo e aproveitar todo o tamanho do maquinário exigido, os filmes de BOPP normalmente são produzidos em rolos extensos chamados de *jumbo* ou *mill roll*. Por serem rolos tão compridos (variando em torno de 8 metros), necessitam de etapa posterior de redução de comprimento, que é chamada de corte e gera bobinas menores, facilitando o manuseio e a logística.

3.3.2 Conversão dos filmes

Uma vez concluídas, as bobinas dos filmes são enviadas para os convertedores, onde passam pelos processos de laminação e/ou impressão.

3.3.2.1 Flexografia

Este processo de impressão é amplamente utilizado por permitir tintas com uma ampla variedade de viscosidades - isso se deve à utilização do sistema *anilox*, que controla a quantidade de tinta a ser transferida para o substrato através do rolo de impressão (LPC INC., 2010), conforme elucidado pela figura 7, onde o rolo *anilox* passa a tinta para um cilindro de impressão com clichê em alto relevo, que marca o filme.

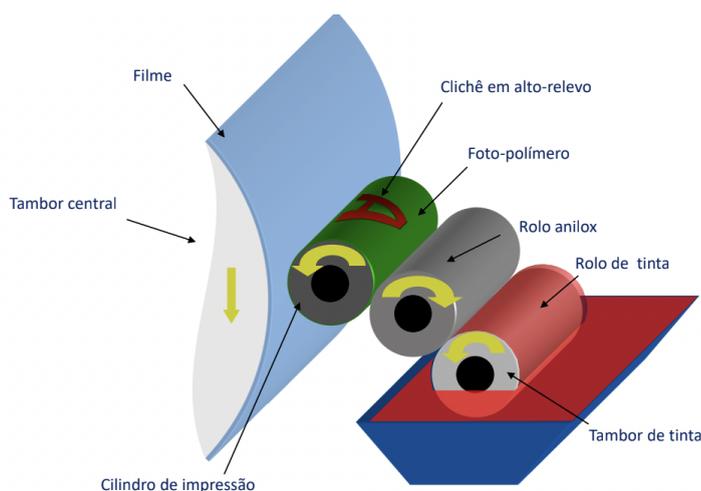


Figura 7: Exemplificação do sistema de flexografia.

Fonte: (POLO FILMS, 2021).

Por mais que seja um processo cuja reprodutibilidade de resultados é questionada, sabe-se que este é um ponto que pode ser sanado com a qualidade do tratamento superficial. Quanto mais atual o método, como a aplicação de um plasma controlado, a superfície pode ancorar satisfatoriamente a impressão (COSNAHAN *et al*, 2018).

3.3.2.2 Rotogravura

A rotogravura é uma outra maneira de impressão. Como o cilindro metálico gravado possui gravação em baixo relevo, é necessário um rolo para pressionar o filme virgem contra este. Difere da flexografia por não ter a presença do rolo *anilox* e ter gravação em baixo relevo, vide figura 8.

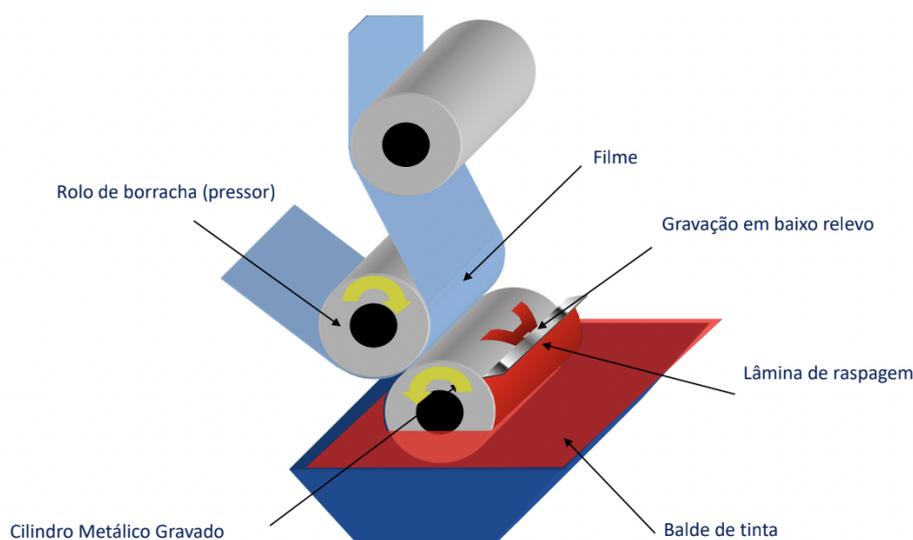


Figura 8: Exemplificação do sistema de rotogravura.

Fonte: (POLO FILMS, 2021).

É comprovado na prática que os fatores mais críticos para este processo são a viscosidade e a tensão superficial da tinta, bem como a tensão da interface. Outro fator importante, para filmes de BOPP, é a velocidade com que o filme entra em contato com o rolo de gravação, uma vez que a tinta se espalha com dificuldade na superfície do filme devido ao efeito de imobilização capilar causada pelos poros (LEE *et al*, 2009).

3.3.2.3 Laminação

É um processo que visa juntar duas superfícies distintas para fins de acabamento e para aumentar ainda mais a propriedade de barreira (FARRIS *et al*, 2014). Na conversão de BOPP, este processo se dá com a utilização de adesivos.

O processo de laminação pode se dar utilizando adesivos com solvente base água ou sem solvente. Esta alteração no tipo de adesivo implica em mudanças no sistema de laminação. Comparando ambos, no processo sem solvente, além de não haver forno, o adesivo é aplicado no substrato 2 pouco antes dele entrar em contato com o substrato 1, conforme é possível perceber pelas figuras 9 e 10, que mostram o funcionamento de ambos.

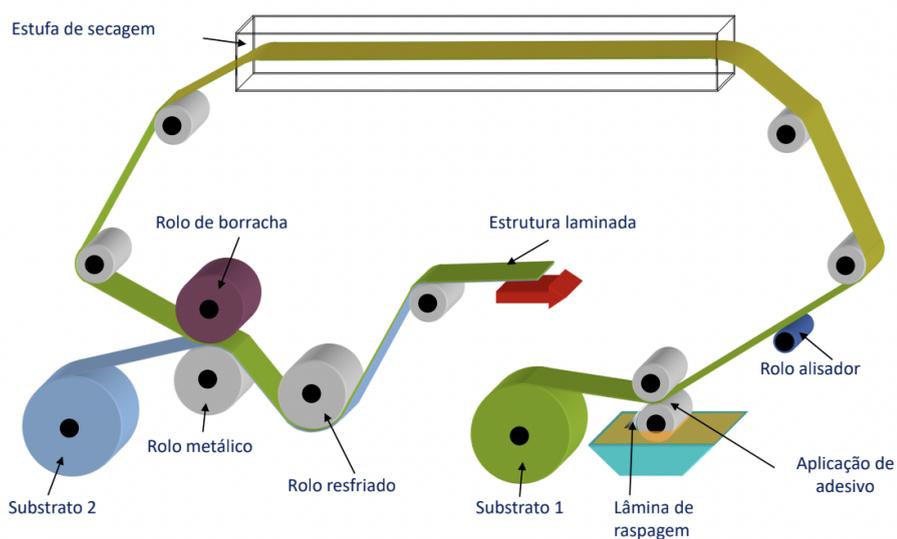


Figura 9: Sistema de laminação utilizando adesivo com solvente à base d'água.

Fonte: (POLO FILMS, 2021).

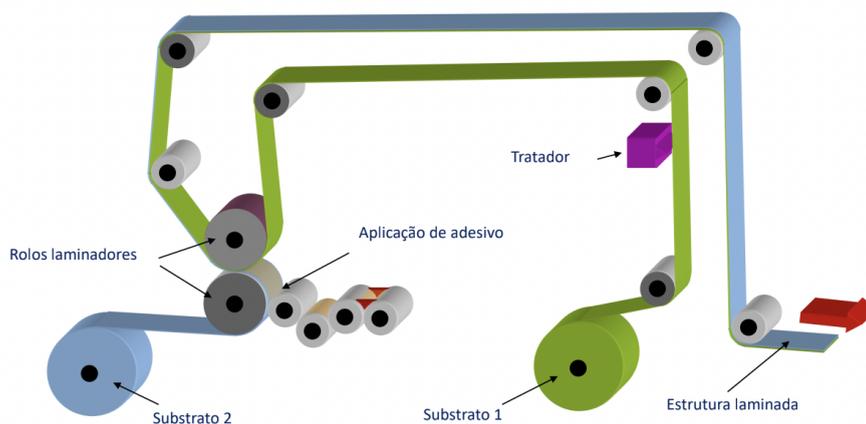


Figura 10: Sistema de laminação sem solvente.

Fonte: (POLO FILMS, 2021).

3.3.3 Aplicações de filmes de BOPP

Segundo levantamento feito pela AMI em 2016, a principal aplicação dos filmes de BOPP é em embalagens da indústria alimentícia, conforme evidenciável pelo somatório das categorias "bolos e biscoitos", "snacks", "barras/chocolates/refrigerantes", "doces" e "massas" presentes na figura 11, que totaliza 75%.

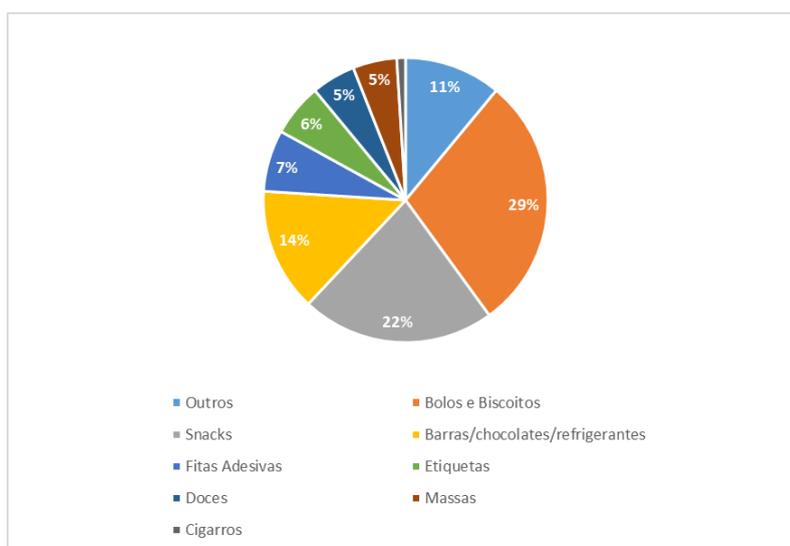


Figura 11: Gráfico de divisão de segmentos que utilizam os filmes de BOPP.

Fonte: Adaptado de dados fornecidos pela (AMI, 2016).

Os filmes de BOPP, conforme levantamento, também podem ser utilizados em fitas adesivas, etiquetas (rótulos) e como envoltório em embalagens de cigarros. Na categoria "outros", o levantamento considerou temas como "flores e presentes". A figura 12 mostra um exemplo de aplicação de BOPP em produto acabado.



Figura 12: Exemplo de embalagem que utiliza filme de BOPP laminado com um filme de BOPP metalizado.

Fonte: Adaptado de (OPEN FOOD FACTS, *s.d.*).

Para atingir as melhores propriedades possíveis para que possa ser convertido em produto final, os filmes de BOPP precisam ter a aditivação adequada para o seu emprego.

3.4 ADITIVAÇÃO DE FILMES DE BOPP

3.4.1 *Antiblocks*

São utilizados para evitar que ocorra a adesão ou fusão das camadas do filme (PLASTICS ADDITIVES & COMPOUNDING, 2007). Quando isso acontece, é impossível manter a integridade do filme ao desbobina-lo.

Na indústria de BOPP, são pellets de polipropileno enriquecidos com um chamado "princípio ativo", que é a adição de partículas o agente *antiblock*, como PMMA reticulado, sílica natural e talco, por exemplo (AMPACET, *s.d.*). Como não migram, são sempre adicionados na capa mais externa do filme multicamadas.

3.4.2 Copolímeros e terpolímeros

Para a obtenção de filmes biorientados de polipropileno, utiliza-se, na maior parte, o PP homopolímero. Além disso, também são utilizados copolímeros aleatórios de propileno-etileno, onde o etileno compreende em média 7% da resina

(estes copolímeros são frequentemente utilizados a fim de aperfeiçoar a resistência mecânica de produtos à base de PP). A incorporação de polietileno nas cadeias de polipropileno diminui o grau de cristalinidade, aumentando a sua fase amorfa e, por consequência desta mudança espacial das cadeias, o uso deste copolímero em filmes flexíveis ocasiona uma maior tenacidade e menor temperatura de início de selagem, que é o processo de adesão das faces mediante aquecimento (MAZZOLA, 2010).

Outro tipo de copolímero aleatório trata-se dos terpolímeros, que comumente se tratam de blendas de etileno-propileno-buteno e que, devido às suas ramificações e ordenamento espacial, promovem um menor ponto de fusão, o que propicia uma menor temperatura inicial de selagem (TIS) ao filme. Uma possibilidade é utilizar PP copolímero com arranjo em blocos, onde, em uma primeira etapa, obtêm-se o PP homopolímero e, em uma segunda etapa, adiciona-se o etileno, promovendo uma copolimerização. A proporção de etileno nesse tipo de copolímero é mais elevada do que no arranjo aleatório, o que promove uma melhor resistência ao impacto desses materiais, porém pode diminuir a transparência final do filme.

3.4.3 Deslizantes

Deslizantes são utilizados com o intuito de reduzir o Coeficiente de Fricção (CoF) do filme (PLASTICS ADDITIVES & COMPOUNDING, 2007). O CoF é uma propriedade que, se muito elevado, pode implicar em aumento na dureza das bobinas (o que dificulta o desbobinamento) e no processamento do filme na etapa de conversão, pois o filme acaba atritando com a máquina e superaquecendo, o que pode inclusive degradá-lo. Um baixo CoF, em compensação, faz com que o filme não tenha ancoragem o suficiente nas esteiras, dificultando etapas como selagem (SARANTOPOULOS; TEIXEIRA, 2017).

É preciso que ocorra a migração do deslizante para que ocorra a diminuição do CoF. Esta migração deve ocorrer em quantidades ideais para a formação de uma camada superficial e se dá pelo fato de existirem espaços entre as cadeias poliméricas do filme, permitindo a movimentação do aditivo. Os migrantes mais utilizados são a erucamida e a oleamida, mas também existem deslizantes de silicone na indústria.

3.4.4 Antiestáticos

A presença de cargas estáticas acumuladas na superfície dos filmes poliméricos pode causar problemas, especialmente na produção de embalagens. Componentes eletrônicos sensíveis podem ser severamente prejudicados por um curto circuito de descarga eletrostática (PIONTECK; WYPYCH, 2016). Os agentes antiestáticos migram em direção à superfície e diminuem a sua resistividade, o que faz com que a carga se dissipe e, por consequência, não ocorra o seu acúmulo (PCC GROUP, s.d.).

Os antiestáticos mais utilizados na indústria são os surfactantes de baixa massa molecular (para BOPP, também como "princípios ativos" do homopolímero). Surfactantes são compostos que possuem uma parte hidrofóbica e outra hidrofílica. Dentre a ampla variedade de surfactantes possíveis, os não-iônicos são os mais empregados devido à sua não-toxicidade e boa estabilidade térmica (DING *et al*, 2008). Ainda, estudos mostram que os fatores mais importantes na efetividade de um antiestático são a quantidade adicionada, as condições de processamento e a umidade atmosférica (ZHENG *et al*, 2012).

Aliada com o processamento, a aditivação do BOPP é fundamental para que o filme tenha bom acabamento e bom desempenho. Quando um dos dois ou ambos apresenta alguma falha, o filme pode apresentar defeitos que comprometem as etapas subsequentes.

3.5 DEFEITOS EM FILMES DE BOPP

Existem múltiplas fontes de defeitos em filmes de BOPP. Eles podem ser, por exemplo, defeitos visuais originados por processamento ou produto fora de especificação gerado também por processamento ou por formulação, mas comumente são identificados durante a fabricação do próprio filme. Um grande complicador para os produtores de BOPP é quando o defeito se manifesta apenas no convertedor ou no *end-user*. Um exemplo deste tipo de defeito é o desprendimento de pó.

O defeito de desprendimento de pó normalmente está relacionado com o processamento do filme de BOPP em alta velocidade, pois partículas de *antiblocks*

orgânicos podem ser retirados (processo conhecido como "*scuffing*"), gerando acúmulo de pó na superfície do filme e variações imprevisíveis nas propriedades de deslizamento durante o processo de conversão (AMPACET, 2019).

Este fenômeno também pode ocorrer no processamento de embalagens de polietileno, sendo atribuído, neste caso, ao tipo de *antiblock* utilizado, ao tamanho e consistência do tamanho de partícula, à dispersão das partículas no *masterbatch*, à tensão de bobinamento (uma vez que superfícies soltas podem atritar entre si), ao movimento e manuseio dos pallets durante o transporte e à espessura, uma vez que filmes mais espessos possuem maior quantidade de *antiblock* (PPC FLEXIBLE PACKAGING, *s.d.*).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Como materiais, foram utilizados dois tipos de filmes de polipropileno biorientado transparentes de especialidade “*Hot slip*”, compostos com cinco camadas, mas com formulações distintas e produzidos na empresa Polo Films Indústria e Comércio S/A. As formulações, chamadas de 1 e 2, por mais que diferentes entre si, continham *antiblock*/deslizante, terpolímero, deslizante, antiestático/deslizante e homopolímero. A formulação 2 foi testada em sete produções, todas exclusivamente em situações que implicaram em impressão do filme nas mesmas máquinas que causaram o defeito de desprendimento de pó visualizado na formulação 1.

4.1.1 Histórico do defeito de desprendimento de pó

O caso estudado ocorreu em outubro de 2021, em um filme transparente de BOPP com 20 µm de espessura, selável em ambas as faces e cuja face externa é tratada com tratamento corona. Após a produção e envio ao convertedor, em cinco das seis máquinas de impressão gráfica da marca Rotomec, as quais o filme passa em sequência (todas operando a 200 m/min), este filme apresentou acúmulo de pó sobre a face interna do material (que não recebe tratamento corona e será chamada de “não tratada”), que fica virada para o lado da esteira do equipamento de impressão. A zona de atrito na máquina de impressão do convertedor se tratava de uma estrutura de aço inoxidável disposta ao fundo dos sensores de borda de ambos os lados, que são fundamentais para verificar o alinhamento do filme na esteira. A imagem do pó reportado pelo convertedor e as zonas de atrito do filme com o suporte metálico podem ser observadas na figuras 14, 15 e 16, respectivamente.

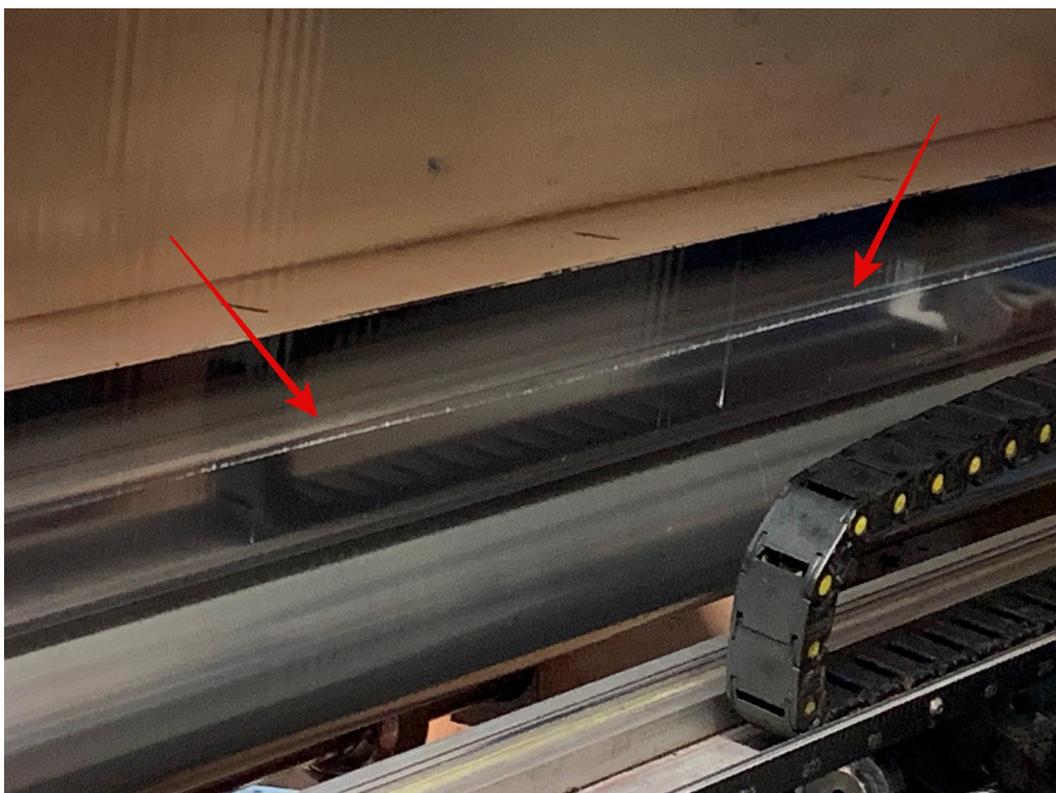


Figura 13: Imagem enviada pelo convertedor que mostra o acúmulo de pó na face do filme.



Figura 14: Zona de atrito com o lado esquerdo do suporte metálico do sensor de borda (lado esquerdo).



Figura 15: Zona de atrito com o lado esquerdo do suporte metálico do sensor de borda (lado direito).

O filme utilizado foi processado em uma extrusora específica para a produção de BOPP, com tecnologia Tenter e processo com condições sob sigilo, constituído por cinco camadas de BOPP, obtidas através de quatro coextrusoras. A formulação desenvolvida (a qual, neste trabalho, será chamada de "formulação 1") visava conferir características de uma especialidade chamada *Hot Slip*, cujo valor de CoF do filme não sofre variação significativa após o aquecimento. O processo de impressão não é aquecido, mas o atrito da face não tratada do filme com a esteira acaba por causar este aquecimento. Ou seja, o aquecimento deste processo é oriundo apenas da velocidade de processamento. Não há controle com relação à temperatura atingida com este atrito.

Ao contatar um fornecedor de aditivos, a sugestão deste foi a troca do *antiblock*/deslizante por um com menor tamanho de partícula como forma de melhoria, o que foi feito como primeiro passo para a proposição de uma nova formulação que sanasse o defeito.

4.1.2 Formulações

4.1.2.1 Formulação do filme com defeito

Devido ao sigilo exigido pela empresa, os nomes das matérias-primas utilizadas e fornecedores destas matérias-primas não foram divulgados. Os filmes produzidos são constituídos por cinco camadas, vide figura 17. Ainda por uma questão de sigilo, as formulações apresentadas neste trabalho mostram apenas as matérias-primas utilizadas nas coextrusoras da face não tratada até o núcleo.

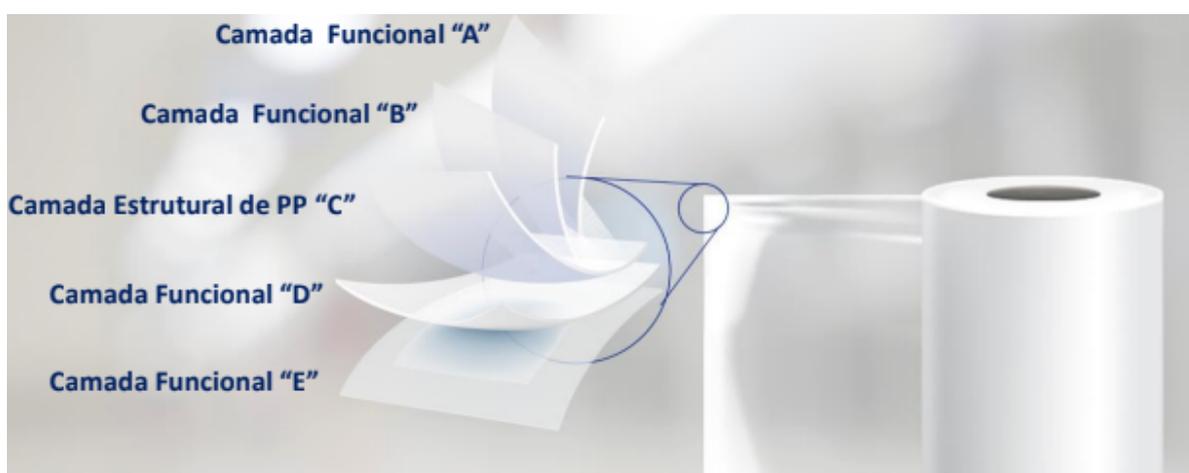


Figura 16: Exemplificação das cinco camadas do filme.

Fonte: Polo Films, 2021.

A formulação utilizada no filme que apresentou desprendimento de pó nas máquinas do convertedor, vigente desde 2016, está disposta na tabela 2.

Tabela 2: Formulação do filme com defeito de desprendimento de pó.

Extrusora	Matéria-Prima	Fornecedor	Espessura da camada (μm)	Proporção em massa na camada (%)
CAMADA 1	TERPOLÍMERO	"C"	1,0	91,0
	DESLIZANTE	"A"		4,0
	ANTIBLOCK/ DESLIZANTE 1	"A"		5,0
CAMADA 2	HOMOPOLÍMERO	"D"	2,0	98,5
	ANTIESTÁTICO/ DESLIZANTE	"B"		1,5
CAMADA 3	HOMOPOLÍMERO	"D"	13,8	98,5
	ANTIESTÁTICO/ DESLIZANTE	"B"		1,5

Por questões técnicas e de mercado, a empresa utiliza o deslizador (com princípio ativo de silicone de ultra alta massa molecular) e o *antiblock*/deslizante 1 de um fornecedor "A", o antiestático/deslizante (com princípio ativo de monoestearato de glicerol) de um fornecedor "B", o terpolímero de um fornecedor "C" e o homopolímero de um fornecedor "D".

4.1.2.2 Proposta de nova formulação

Com o intuito de corrigir o defeito de qualidade reportado pelo convertedor e explicitado nos objetivos e na metodologia deste trabalho, foi desenvolvida uma nova formulação, que será chamada no presente trabalho de "Formulação 2", e é mostrada na tabela 3. Esta formulação possui as mesmas condições de processamento da primeira formulação, chamada de "Formulação 1" e tem a divulgação de informações nos mesmos padrões de sigilo.

Tabela 3: Formulação do filme desenvolvido para não apresentar defeito de desprendimento de pó.
As diferenças com relação à formulação 1 estão destacadas em negrito.

Extrusora	Matéria-Prima	Fornecedor	Espessura da camada (μm)	Proporção em massa na camada (%)
CAMADA 1	TERPOLÍMERO	"C"	1,2	92,0
	DESLIZANTE	"A"		4,0
	ANTIBLOCK/ DESLIZANTE 2	"B"		4,0
CAMADA 2	HOMOPOLÍMERO	"D"	2,0	98,5
	ANTIESTÁTICO/ DESLIZANTE	"B"		1,5
CAMADA 3	HOMOPOLÍMERO	"D"	13,6	98,7
	ANTIESTÁTICO/ DESLIZANTE	"B"		1,3

Assim, a principal diferença entre a formulação 1 e a formulação 2 é na camada 1, mais especificamente no *antiblock*/deslizante, onde, para verificar a influência do princípio ativo do *antiblock*/deslizante, a formulação 2 utiliza um com base de poli(metacrilato de metila) reticulado (PMMA) ("*antiblock*/deslizante 2"), diferentemente do *antiblock*/deslizante 1, que era de silicone reticulado. Além disso, por uma questão de mercado, assim como o antiestático/deslizante, o novo *antiblock*/deslizante pertence ao fornecedor B. Tanto o 1 quanto o 2 possuem partículas com formato esférico de mesmo tamanho e composição de 5% em base copolímero. Ainda, para verificar uma melhoria de coeficiente de fricção, o teor de antiestático/deslizante na camada 3 foi reduzido de 1,5% para 1,3%.

Em termos de processamento, não houve nenhuma interferência causada pela alteração. Isso porque, segundo valores fornecidos em *data sheet* pelos fornecedores A e B, os produtos possuem exatamente as mesmas características, citadas na tabela 4 abaixo.

Tabela 4: Propriedades fornecidas em *data sheet* pelos fornecedores A e B.

Propriedade	Valor Especificado
Índice de fluidez a 230°C/2,16kg (g/10min)	7
Teor de umidade (%)	<0,15
Contagem de grânulos (unidade/g)	50

4.2 MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido na empresa Polo Films Indústria e Comércio S/A, com exceção das análises de MEV e EDS, que foram executadas no Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LDSM) da UFRGS. A figura 13 apresenta o fluxograma com a descrição da metodologia utilizada na elaboração deste trabalho.

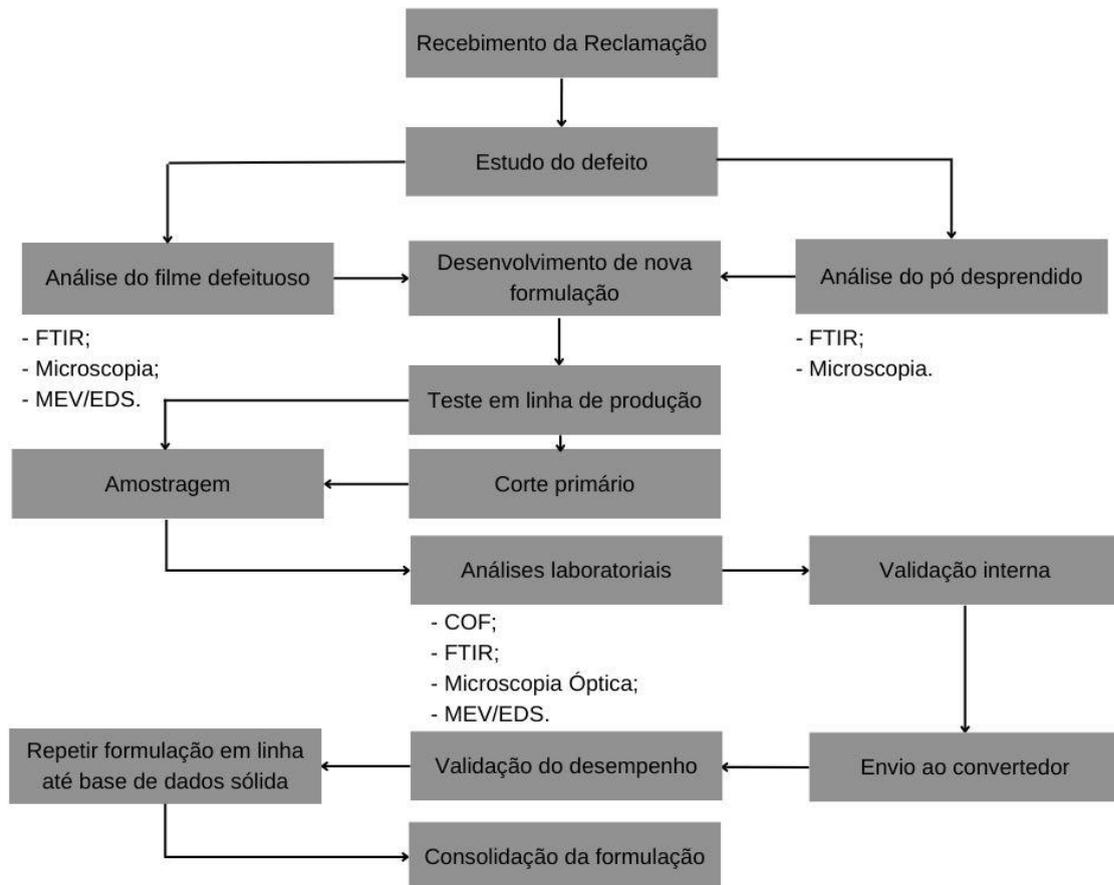


Figura 17: Fluxograma das etapas de desenvolvimento do trabalho.

4.2.1 Amostragem dos filmes

Todas as amostras foram retiradas de bobinas oriundas da etapa de corte, feito em máquina Slitter após 24h de descanso depois do processo de extrusão. A retirada de amostra se deu através do auxílio de um estilete, de forma a se obter um rolo composto por diversas folhas de filme, e encaminhadas para o laboratório para que as análises possam ser realizadas.

Uma vez no laboratório, foram dispostas em uma mesa, dentro do espaço especificado. A verificação do emparelhamento das amostras com a mesa é muito importante, uma vez que a mesa possui cinco demarcações que devem ser respeitadas para a obtenção de uma amostragem significativa, contemplando todo o comprimento da amostra e que não teve autorização da empresa para divulgação de fotos. Ainda, a primeira folha de filme foi descartada para que não fossem analisadas folhas que possuíssem qualquer tipo de contaminação oriunda de manuseio ou de transporte.

Após todas estas etapas, foi utilizado um molde com formato A4 (21 cm x 29,7 cm) para retirar amostras com este formato. As amostras foram cortadas, também com o auxílio de um estilete, na Direção da Máquina (DM), que é a longitudinal, e na Direção do Trabalhador (DT), que é a transversal - isso é importante porque, como existem dois estiramentos do filme em direções opostas, as propriedades mecânicas variam entre uma e outra. Uma vez que se obtiveram as amostras com formato A4, as análises imediatas puderam ser executadas.

4.2.2 Amostragem do pó

O pó observado durante o processo de impressão do filme de formulação 1 no convertedor foi observado sobre a superfície da face não tratada do filme. Desta forma, o pó foi coletado com o auxílio de um pano limpo diretamente para um recipiente de polietileno com tampa e encaminhado para as análises de caracterização.

4.2.3 Calcinação das amostras

Visando facilitar a visualização em algumas etapas de caracterização e eliminar possíveis interferentes, as amostras foram, de acordo com a necessidade, calcinadas em forno elétrico digital da marca Millenium à 600°C por 15 minutos.

4.3 CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Coeficiente de atrito

Análise procedios princípios da ASTM (*American Society for Testing and Materials*), método ASTM D 1894 e realizada em equipamento para medida de coeficiente de fricção da empresa Testing Machines Inc. (TMI), que fornece valores para coeficiente de fricção estático e dinâmico. Na prática, a indústria de embalagens flexíveis considera o valor do coeficiente estático como sendo algo de baixa relevância na maior parte dos casos (por convenção, para valores de CoF dinâmico de até 0,35) - desta forma, por se tratar de um tipo de filme que possui CoF dinâmico abaixo deste valor, os resultados de CoF estático não são relevantes para o desempenho do filme, o que fez com que fossem descartados.

Esta análise foi feita em triplicata, utilizando um molde com dimensões de 10 cm (DM) x 6,5 cm (DT), que pressiona uma pilha de folhas A4 da amostra e permite que, com o auxílio de um estilete, amostras nas dimensões de análise possam ser obtidas. Após, uma folha de amostra cortada foi aderida ao chamado "carrinho", que deve deslizar longitudinalmente sobre uma tira de amostra, com dimensões de 29 cm (DM) x 15 cm (DT), colada em uma esteira com o auxílio de fita adesiva. Por uma questão de sigilo, as fotos não puderam ser divulgadas no presente trabalho.

As faces do filme que se atritam devem sempre ser iguais para que se obtenha o valor de coeficiente de fricção relativo à cada face. Outra possibilidade é atritar a amostra colada no carrinho diretamente com a superfície metálica da esteira do equipamento, o que simularia o comportamento em uma máquina do convertedor. A esteira pode ser aquecida, chegando a até 60°C.

Utilizando o software Minitab, foram criados gráficos que mostram o comportamento da propriedade para ambas as formulações desde o início do projeto

de melhoria de formulação do filme, em outubro de 2021. Ainda, após algumas produções, foram guardadas testemunhas de amostras de forma a efetuar o acompanhamento programado do coeficiente de atrito na face não tratada por até dois meses, visando observar o comportamento da propriedade com o passar do tempo.

4.3.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia por FTIR permite analisar as substâncias presentes não apenas nos filmes, como também as substâncias presentes no pó desprendido pela formulação 1.

Utilizando um equipamento IRSpirit da Shimadzu com método ATR (Refletância Total Atenuada) e efetuando quatro varreduras nas regiões de frequência entre 650 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} , foi possível analisar ambas as faces de uma seção das amostras obtidas a partir das folhas A4 dos filmes com formulação 1 e 2 e do pó desprendido pela formulação 1. Por uma questão de sigilo, as fotos não puderam ser divulgadas no presente trabalho.

4.3.3 Microscopia óptica

O equipamento IRSpirit da Shimadzu também conta com um microscópio. Desta maneira, concomitante com a análise por FTIR e com aproximação de até 500 vezes, ele foi capaz de fornecer informações relativas à morfologia, distribuição e tamanho das partículas presentes nas amostras de filmes com formulação 1 e 2, além do pó desprendido pelo filme com formulação 1. Por uma questão de sigilo, as fotos não puderam ser divulgadas no presente trabalho.

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), marca Hitachi, modelo TM3000, que possibilita análises microscópicas por elétrons retroespalhados (BSE) e com aumento de até 30.000 vezes, com feixes de 5 ou 15 keV, foi possível analisar as amostras de filmes com amplitude suficiente para perceber o tamanho das partículas e como se dispõem na superfície.

As amostras das formulações 1 e 2, obtidas a partir de folhas A4, foram manipuladas com o auxílio de luvas de látex para evitar qualquer tipo de contaminação da superfície e cortadas com tesoura de aço inoxidável para que obtivessem tamanho suficiente para serem coladas na superfície do suporte de amostras. Como a análise feita pelo equipamento é voltada para superfícies, as amostras só podiam ser analisadas horizontalmente, uma vez que o foco do equipamento não permitia visualizações em profundidade. A maneira com a qual as amostras foram colocadas no suporte está explicitada na figura 18.



Figura 18: Amostras das formulações 1 e 2 (indicadas na figura) pré-análise.

4.3.5 Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

As mesmas amostras analisadas por MEV foram analisadas por EDS, em equipamento marca Oxford Instruments, modelo SwiftED3000, que possibilita análises elementares das amostras desde o boro ($Z = 5$) até o urânio ($Z = 92$). Assim, foi possível escolher regiões da superfície das amostras das formulações 1 e 2 para que a análise fornecesse a composição elementar dos locais, facilitando a identificação das partículas ali presentes, bem como de quaisquer outras particularidades observadas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. MELHORIA DE CoF DO FILME

Considerando que o defeito ocorreu na face não tratada, ou seja, que não recebe tratamento corona e, por consequência, não recebe impressão, a tensão superficial não é uma propriedade importante. A única propriedade relevante é o coeficiente de atrito desta face.

Conforme citado na metodologia do trabalho, os testes com a formulação 2 ocorreram apenas em produções cujo filme seria impresso posteriormente nas mesmas máquinas que causaram o defeito. Para as demais produções, a formulação 1 continuou em uso.

5.1.1 Desempenho do coeficiente de fricção

Sendo assim, a figura 19 mostra como se comportava o CoF NT/NT no produto final nas produções a partir da data de registro do defeito, onde “NT” é relativo à face não tratada e “NT/NT” representa, conforme descrito na metodologia, que o coeficiente de fricção de uma face de um filme pela ASTM D 1894 é obtido através do atrito desta face com sua semelhante. Ainda, é importante ressaltar que, por mais que o controle da propriedade em mill roll seja importante, o acompanhamento em bobina cortada é ainda mais significativo, pois se trata do produto final.

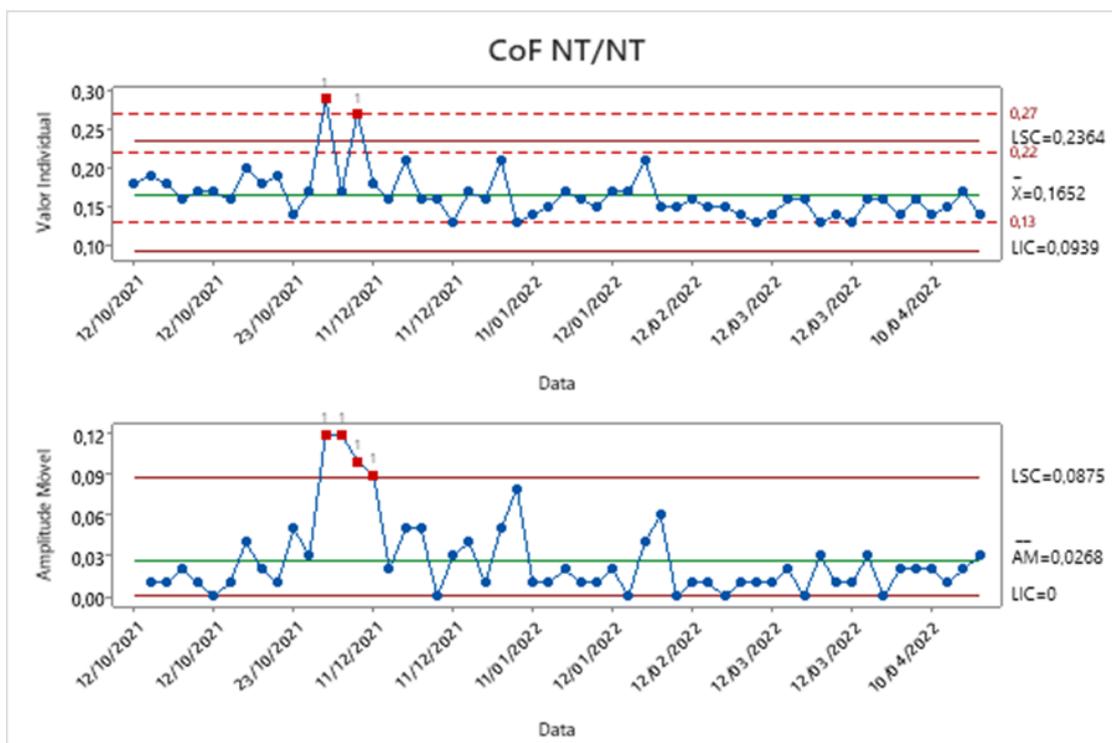


Figura 19: a) Valores de CoF NT obtidos pela formulação 1 desde a constatação do desprendimento de pó. b) Amplitude dos valores obtidos.

As linhas tracejadas em 0,13 e 0,27 representam o mínimo e o máximo da Especificação Técnica interna da empresa. O valor de 0,22 representa o alvo desta especificação. Desta forma, os resultados obtidos possuem uma média de $0,16 \pm 0,03$. O comportamento de oscilação de CoF entre bobinas produzidas em sequência é um fenômeno comum, uma vez que pode ser justificada pelo próprio instrumento de análise ou estar relacionada a fatores como o tensionamento diferente da bobina na etapa de corte, a perda de aditivo no corte também na etapa de corte e a temperatura do ambiente, que pode acelerar a perda de aditivos por contato e/ou evaporação, de acordo com a exposição (PIVA, 2014).

O valor médio de CoF foi visto internamente como algo que poderia ser melhorado, o que implicou, para a formulação 2, no teste de redução do teor de *antiblock*/deslizante na camada 1 de 5% para 4% em massa na camada, justamente por este atuar também como deslizante, não sendo uma mudança tão brusca quanto alterar diretamente o percentual de deslizante. O mesmo raciocínio implicou na redução de 1,5% para 1,3% do teor de antiestático/deslizante no núcleo.

Como os resultados obtidos se mostraram, desde o início, proveitosos, os testes com a formulação 2 foram mantidos até que houvesse consolidação técnica e estatística para que esta pudesse substituir a formulação 1. A figura 20 mostra o comportamento do CoF NT da formulação 2 durante o projeto.

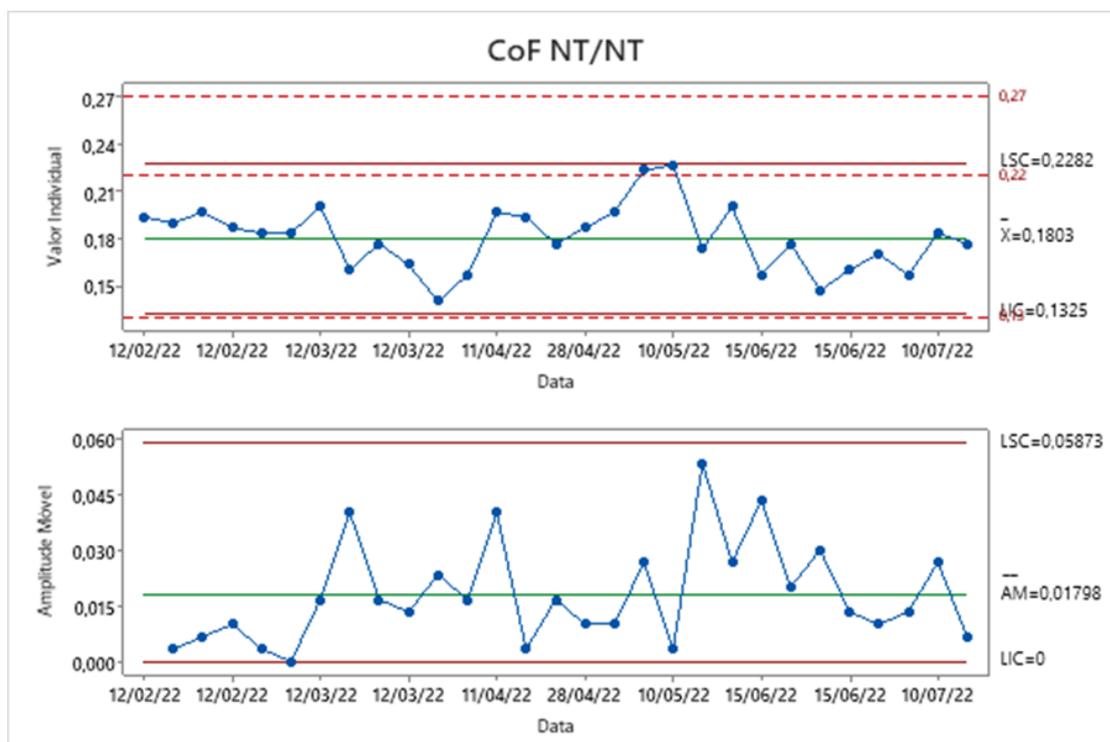


Figura 20: a) Valores de CoF NT/NT obtidos desde a concepção do projeto até a sua conclusão. b) Amplitude dos valores obtidos.

Os resultados obtidos durante as sete rodadas do projeto mostram um valor de CoF NT/NT médio de $0,18 \pm 0,02$, mais próximo do alvo interno da empresa de 0,22.

Após as sete produções, com bom desempenho na etapa de impressão e com solidez estatística dos resultados, a formulação 2 substituiu a formulação 1. Assim, a partir do dia 09/08/2022, a nova formulação deixou de ser tratada como um projeto interno. Os resultados obtidos para produções após a consolidação da formulação 2 estão apresentados na figura 21.

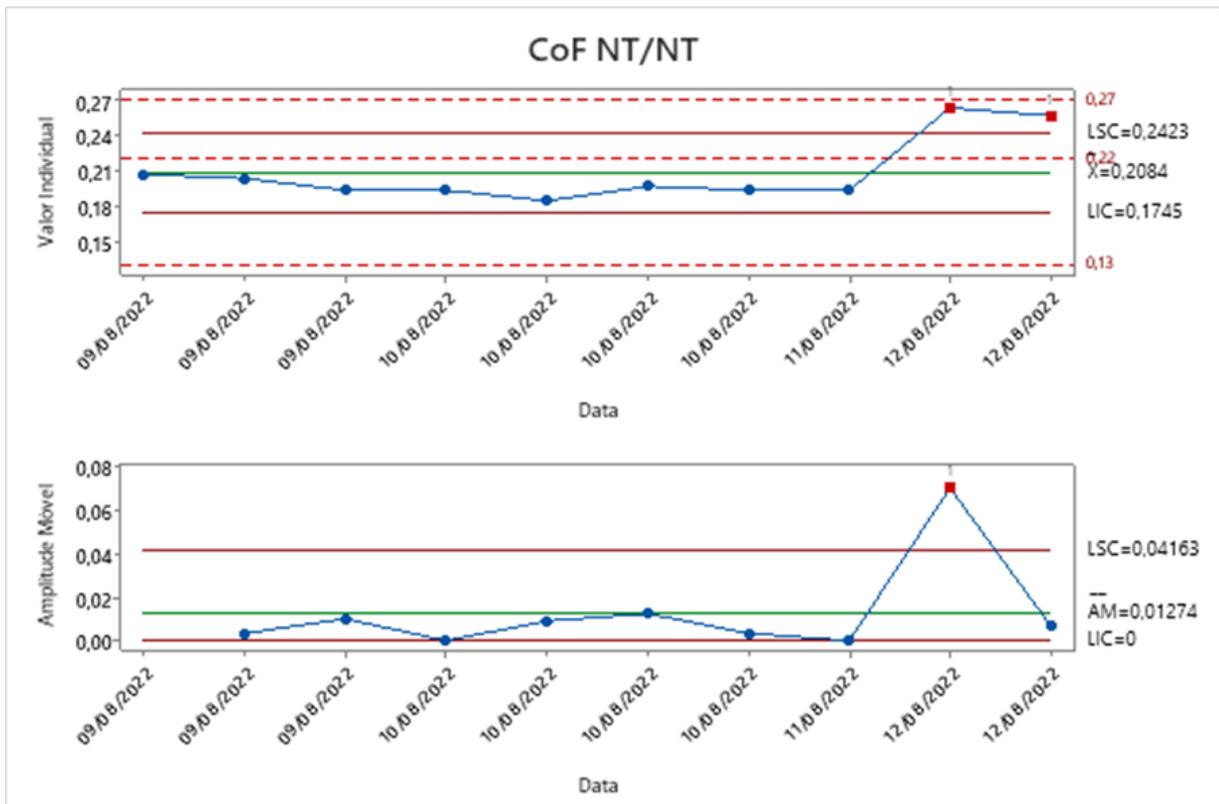


Figura 21: a) Resultados obtidos para a formulação 2 já padronizada para a produção de agosto do filme *Hot Slip* com 20 μm de espessura. b) Amplitude dos valores obtidos.

Com um CoF NT médio de $0,21 \pm 0,03$, os resultados obtidos para a produção de agosto após padronização do produto se encontram muito próximos ao alvo da Especificação Técnica da empresa para controle interno da propriedade.

5.1.2 Desempenho em superfície metálica à temperatura ambiente

Visando testar o desempenho da face não tratada frente ao atrito com uma superfície metálica, a 5ª rodada do projeto, executada em 10/05/2022, serviu como um teste, cujo resultado para a análise de quatro bobinas acabadas pode ser visualizado na figura 22.

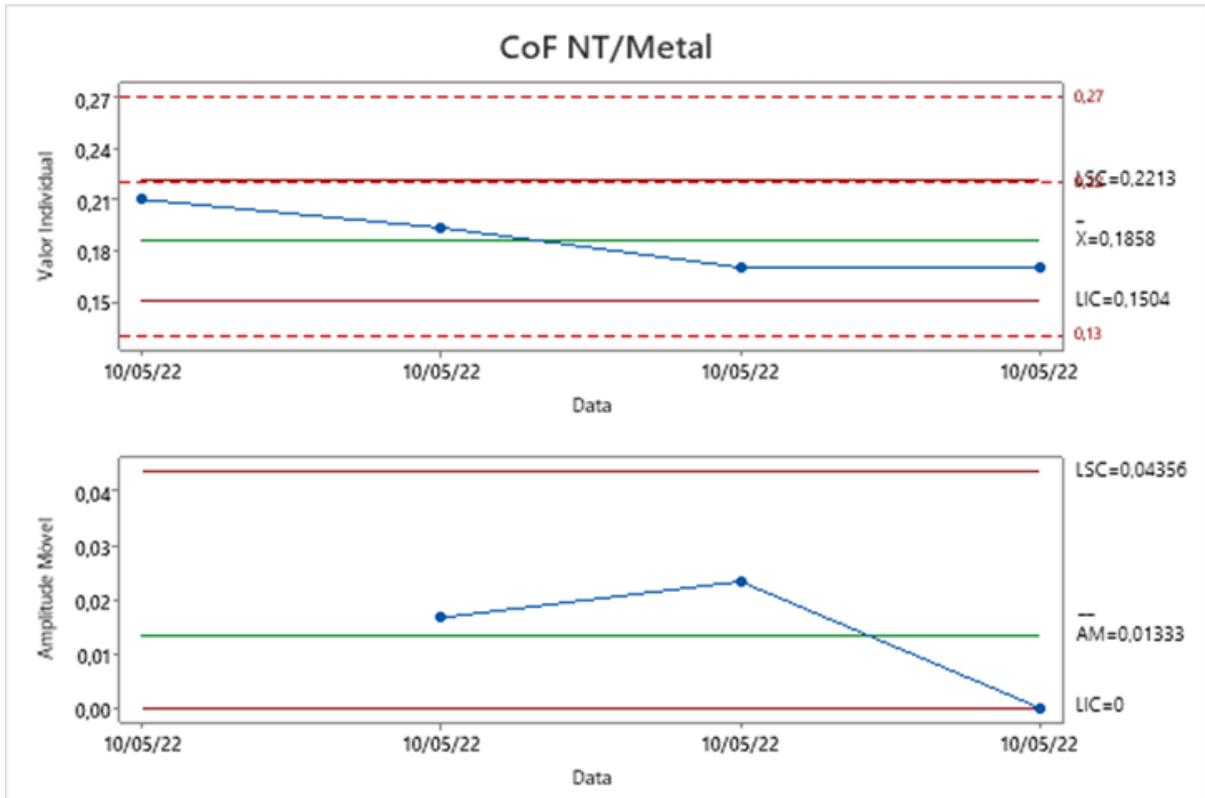


Figura 22: a) Valores obtidos de CoF NT/NT obtidos em teste atritando contra superfície metálica. b) Amplitude dos valores obtidos.

O resultado médio de $0,19 \pm 0,02$ se mostra proveitoso, uma vez que está ainda mais próximo do alvo do filme transparente *Hot Slip*. Porém, considerando que a velocidade com que o aparelho de análise atrita a superfície do filme contra a superfície metálica é muito distante da velocidade de 200 m/min que o filme atinge nas máquinas de impressão, fazendo com que o atrito gerado não seja elevado o suficiente para atingir a temperatura que atingiria nesta situação, a execução do ensaio em superfície metálica aquecida torna os resultados mais válidos.

5.1.3 Desempenho em superfície metálica aquecida

Respeitando as temperaturas de 45°C e de 60°C que podem ser atingidas pelo equipamento de medida de CoF, foram feitos testes na segunda, na sexta e na sétima produção, que ocorreram em 12/03/2022, 15/06/2022 e 10/07/2022, respectivamente, e podem ser observados nas figuras 23 e 24.

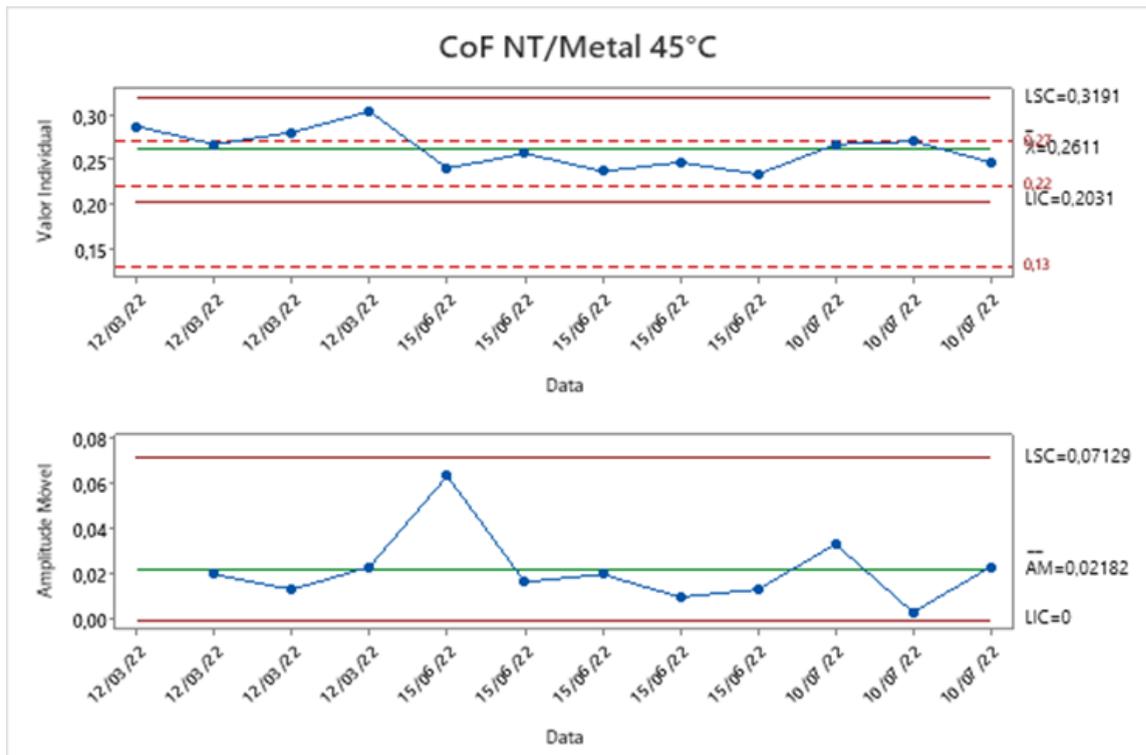


Figura 23: a) Resultados de CoF obtidos mediante superfície metálica aquecida a 45°C. b) Amplitude dos valores obtidos.

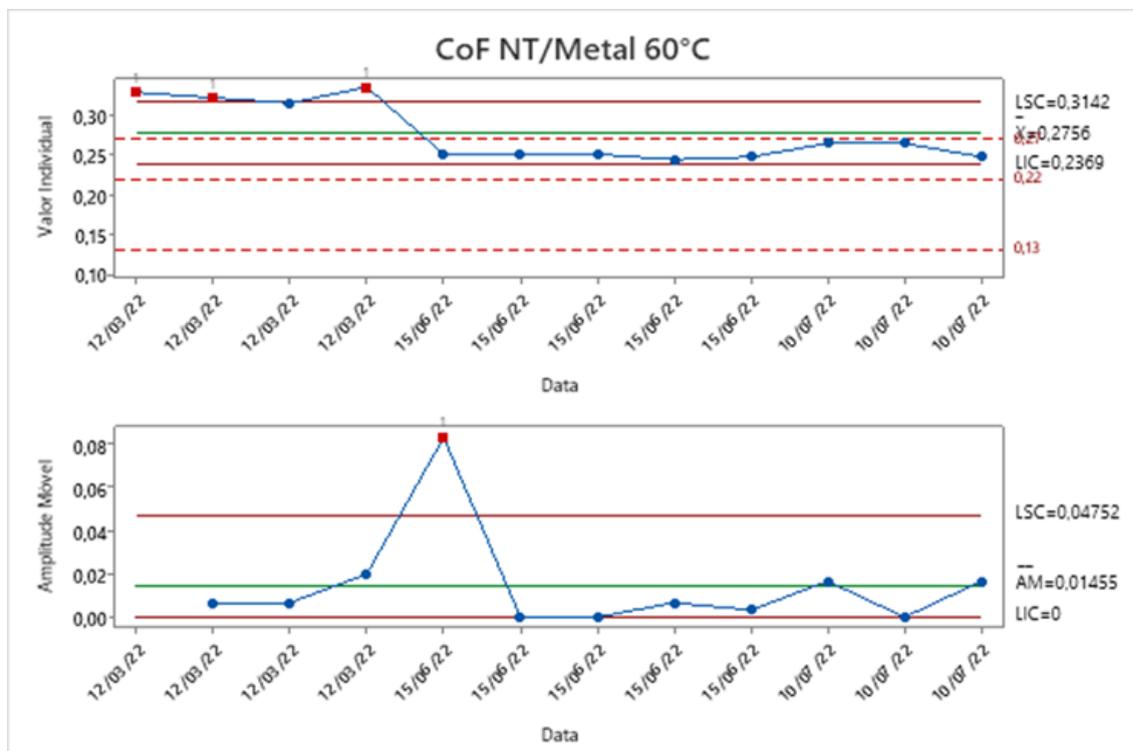


Figura 24: a) Resultados de CoF obtidos mediante superfície metálica aquecida a 60°C. b) Amplitude dos valores obtidos.

Os valores de CoF NT com superfície metálica a 45°C e 60°C foram, em média, respectivamente, $0,26 \pm 0,02$ e $0,28 \pm 0,04$. Os gráficos gerados permitem constatar que alguns valores obtidos, principalmente para as bobinas expostas à temperatura de 60°C, ficaram acima do limite máximo da Especificação Técnica da empresa, o que é atenuado pelo fato da especificação ser projetada para resultados obtidos frente ao atrito entre duas faces semelhantes e à temperatura ambiente. Além disso, considerando que a empresa trabalha internamente com o valor de CoF em torno de 0,35 para limitar a relevância do CoF estático, somado ao fato de a temperatura atingida pelo atrito no processo de impressão não é controlada, os valores obtidos nos testes podem ser considerados proveitosos.

5.1.4 Variação do coeficiente de fricção ao longo do tempo

Como o produto final pode permanecer em estoque por tempo indeterminado até o momento da impressão, é importante avaliar como ocorre a variação do CoF com o passar do tempo, sendo verificado após 24 h, 1 semana, 1 mês e 2 meses da segunda, terceira, quinta e sexta rodadas. Os resultados médios de CoF obtidos e seus desvios-padrões podem ser visualizados na figura 25.

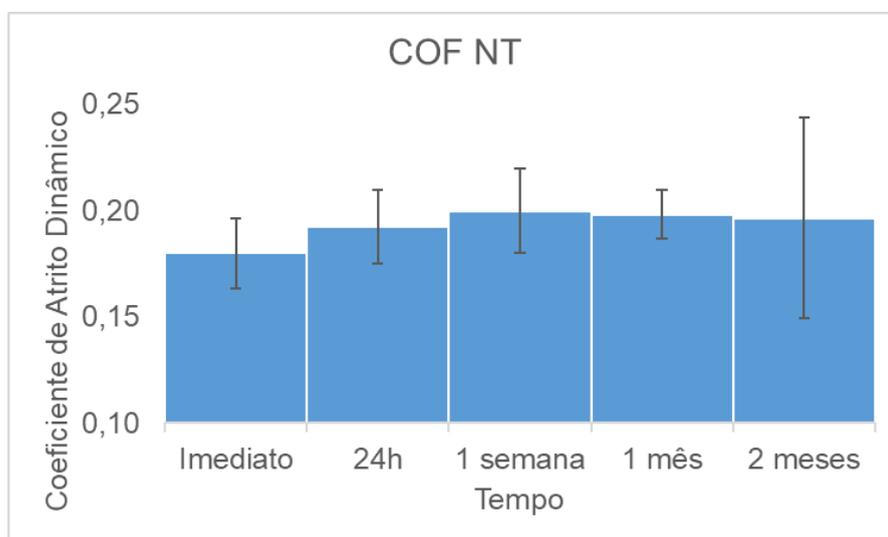


Figura 25: Valores médios de CoF NT obtidos em até 2 meses após a produção.

Os valores médios obtidos em até 2 meses após a produção das bobinas com a formulação 2 se encontram próximos de 0,20 e, por consequência, do alvo de 0,22 da Especificação Técnica da empresa. Estes valores podem ser justificados porque,

por mais que haja uma tendência de aumento de CoF com o passar do tempo devido à exposição da superfície ao meio, ocorre o fenômeno de migração do antiestático/deslizante, que se dá principalmente pela baixa solubilidade das amidas de ácidos graxos ali presentes nas resinas poliolefínicas, fazendo com que, após a extrusão, estas migrem para a superfície, onde se cristalizam de forma ordenada. Quando ocorre a deposição das primeiras moléculas na superfície do filme, a parte polar da amida orienta a deposição das próximas moléculas de forma que a parte polar de uma cadeia atraia a respectiva parte, reduzindo o coeficiente de atrito (SCARPETA, 2007).

Desta forma, é possível inferir que a migração do antiestático/deslizante não altera significativamente o CoF em comparação com o obtido na análise imediata, o que é proveitoso para o desempenho na etapa de impressão.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE

5.2.1 Análise morfológica

A análise morfológica das amostras antes e depois da calcinação permitiu obter maior conhecimento com relação ao tamanho médio das partículas, conforme é possível visualizar nas figuras 26, 27, 28 e 29, relativas à formulação 1, à formulação 2, ao pó desprendido e à um padrão de amostra de silicone reticulado, respectivamente.

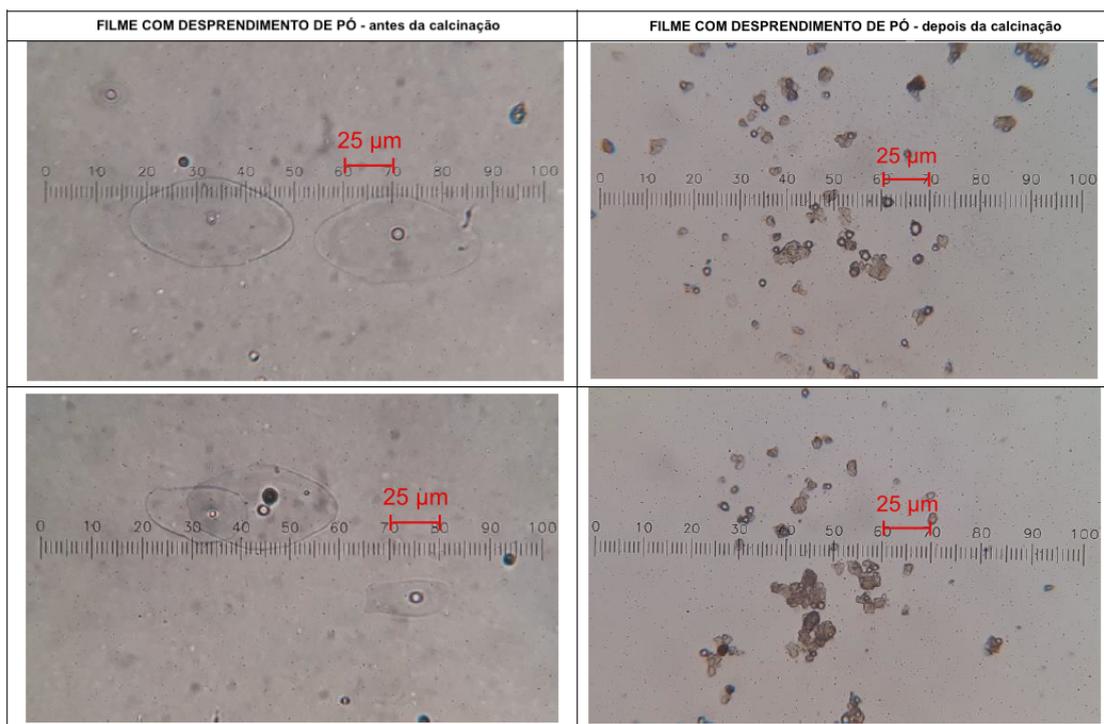


Figura 26: Análise morfológica do filme com formulação 1. Cada tracejado da régua corresponde a 2,5 µm.

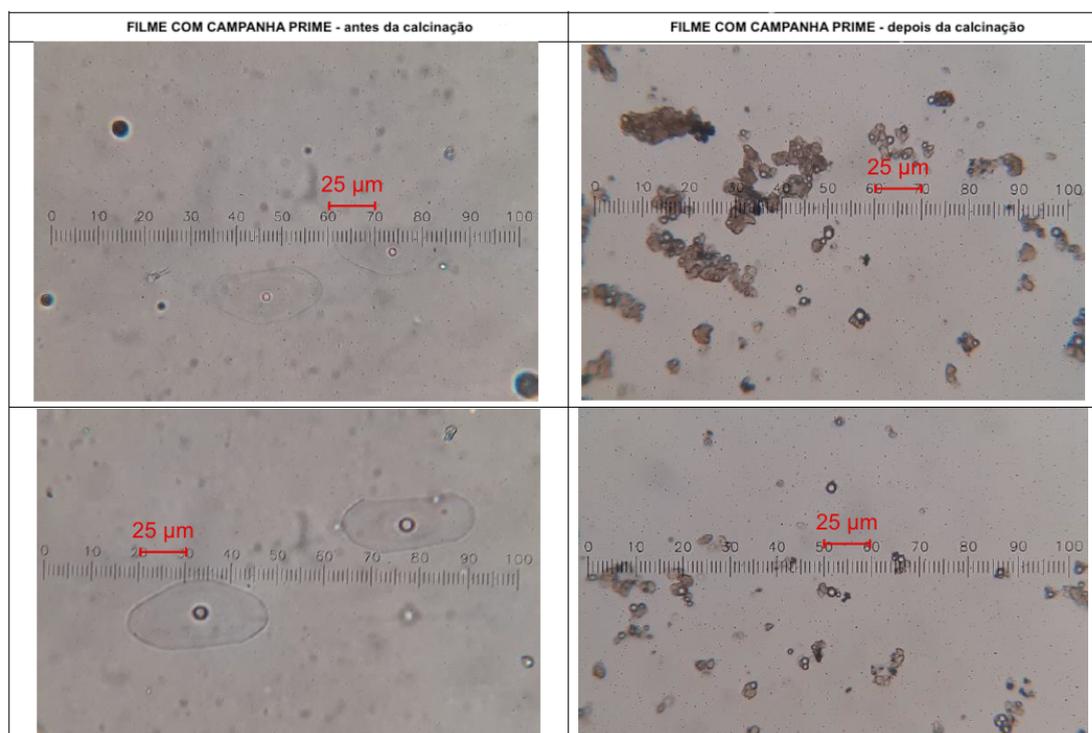


Figura 27: Análise morfológica do filme com formulação 2. Cada tracejado da régua corresponde a 2,5 µm.

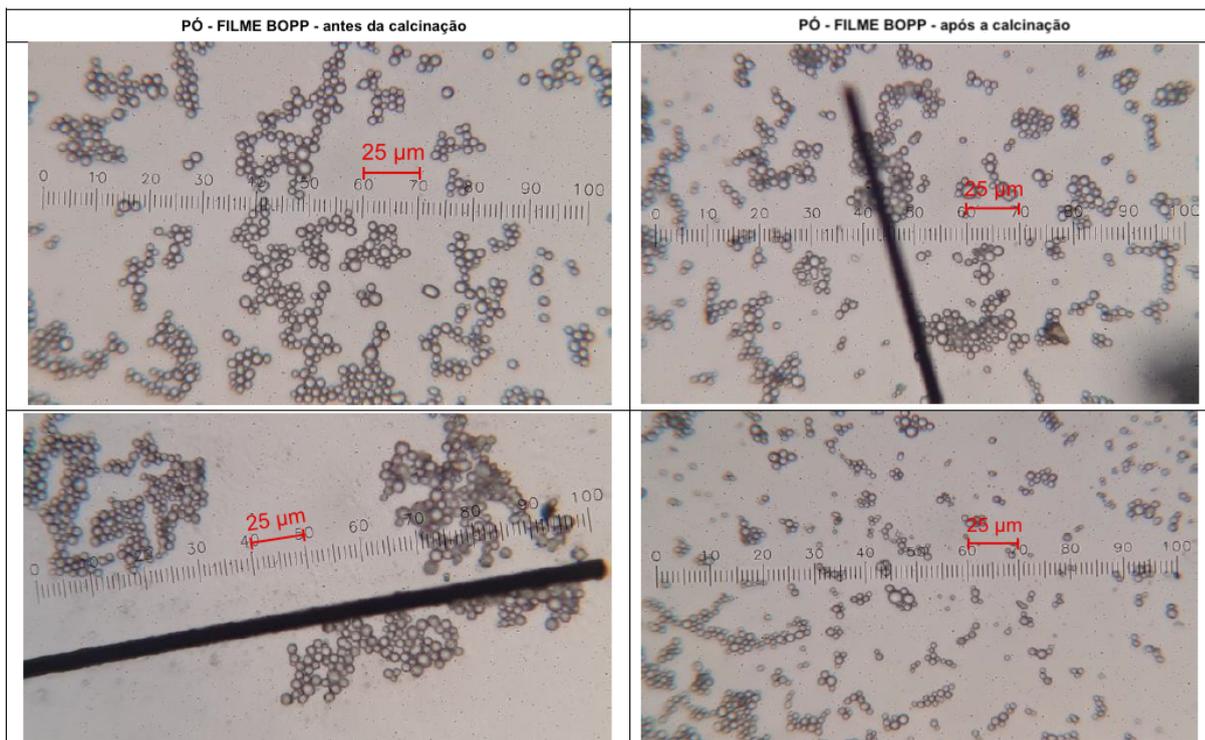


Figura 28: Análise morfológica do pó desprendido pelo filme de formulação 1. Cada tracejado da régua corresponde a 2,5 µm.

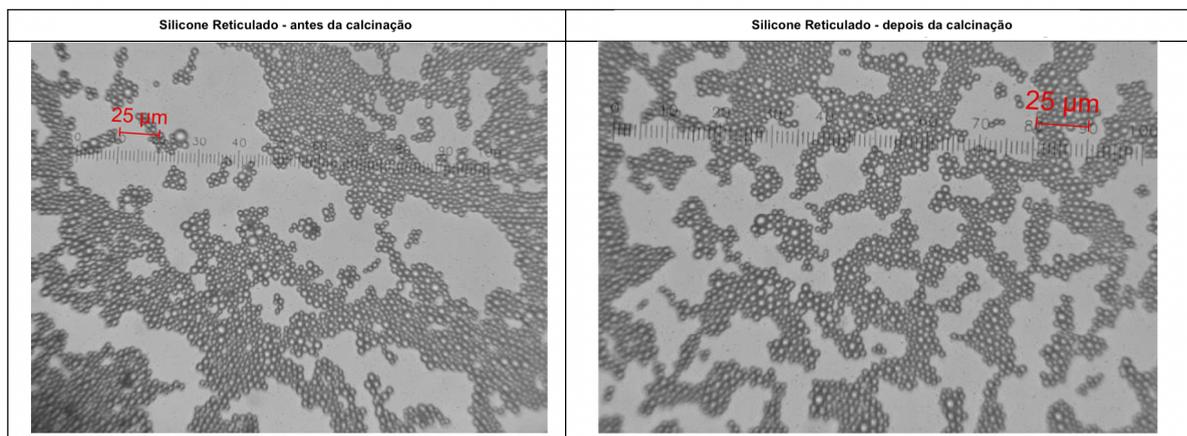


Figura 29: Microscopia do silicone reticulado para comparativo. Cada tracejado da régua corresponde a 2,5 µm.

Através da análise de microscopia óptica realizada nas amostras de pó e no filme de formulação 1, foi possível observar partículas esféricas de tamanho médio de 5 µm, as quais se encaixam nas características de silicone reticulado. A fibra de vidro observada na micrografia do pó pode ser oriunda de uma contaminação no momento da coleta.

É importante ressaltar que a temperatura de calcinação utilizada foi de 600°C. O PMMA puro perde as ligações fracas entre 160°C e 240°C. A decomposição das extremidades das cadeias, por sua vez, ocorre a aproximadamente 290°C. Por fim, entre 300°C e 400°C, há a ruptura aleatória das cadeias poliméricas (MENEGETTI; QUTUBUDDIN, 2006). Assim, o resíduo calcinação do PMMA observado na figura 27 já se trata do polímero degradado. O mesmo fenômeno vale para o resíduo de calcinação da figura formulação 1 evidenciado na figura 26, uma vez que estudos mostram que a temperatura de degradação do silicone reticulado (neste caso, em borrachas de silicone) é em torno de 260°C (COSER, 2009).

Por mais que tanto o fornecedor A quanto o fornecedor B informem que o *antiblock*/deslizante 1 e o *antiblock*/deslizante 2 possuem tamanho médio de partícula de 4 µm, é importante observar que existe uma distribuição de diversos tamanhos de partícula, alertado inclusive pelo fornecedor A em seu catálogo, conforme representado na figura 30.

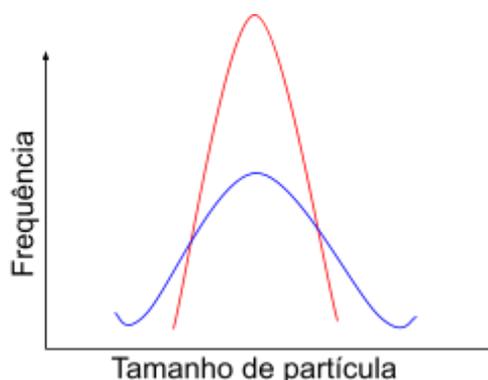


Figura 30: Gráfico adaptado de material do fornecedor A. Em azul, a distribuição de tamanho de partícula do *antiblock*/deslizante 1. Em vermelho, a distribuição de um *antiblock*/deslizante com o mesmo princípio ativo do *antiblock*/deslizante 2.

Outro fator importante é de que processos patenteados de produção de BOPP como “*Multilayer films including anti-block*” e “*Anti-blocking hard coating film and preparing method of the same*” ressaltam a importância de, no momento da concepção da formulação, utilizar a camada que contém o *antiblock* com no mínimo 30% do tamanho da partícula. Na formulação 1, a camada "A" possui 1 µm de espessura para um *antiblock*/deslizante que possui 4 µm - assim, há um erro conceitual, pois deveria possuir 1,2 µm.

Quanto maior a partícula com relação à camada, mais para fora da superfície ela tende a ficar e, por consequência, mais propensa ela fica à ser removida. É preciso que um pedaço da partícula do antiblock fique para fora justamente para que ele possa agir impedindo a adesão entre as camadas, mas ainda assim deve possuir ancoragem suficiente para que não seja desprendida. Após contato com o fornecedor A, esta informação foi gentilmente fornecida e exemplificada através da figura 31 abaixo.

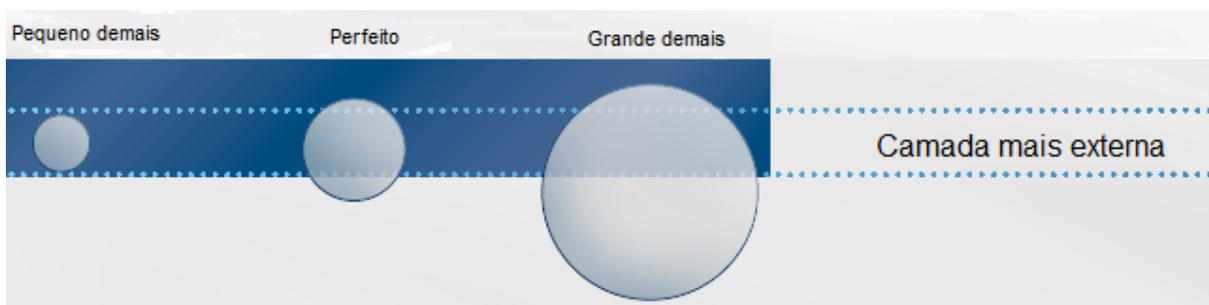


Figura 31: Adaptação de esquema fornecido pelo fornecedor A para explicar a relação entre os tamanhos de partícula e a superfície.

Desta maneira, é possível afirmar que a formulação 1 possui a camada externa fina demais para ancorar o *antiblock*/deslizante, independente de seu princípio ativo. Por mais que não houvesse o conhecimento deste fator na concepção da formulação padrão deste filme em 2011, a formulação foi concebida visando o lucro da empresa e não apresentou reclamações por dez anos, muito provavelmente porque o filme não foi exposto à condições de atrito agressivas o suficiente para gerar este desprendimento.

Fazendo uma simulação de custos de matérias-primas dos filmes para a empresa referente às cotações do mês de julho de 2022, a formulação 2 custa R\$8,98/kg de filme. A formulação 1 custa R\$8,90/kg de filme e, caso a formulação 1 apenas possuísse a camada 1 com espessura de 1,2 μm , o custo seria de R\$9,03/kg de filme. Ou seja, a formulação 2 é mais cara que a formulação 1, mas soluciona um defeito de qualidade.

5.2.2 Espectroscopia de infravermelho

Os resultados obtidos na análise imediata das formulações 1 e 2 por FTIR podem ser observados na figura 32.

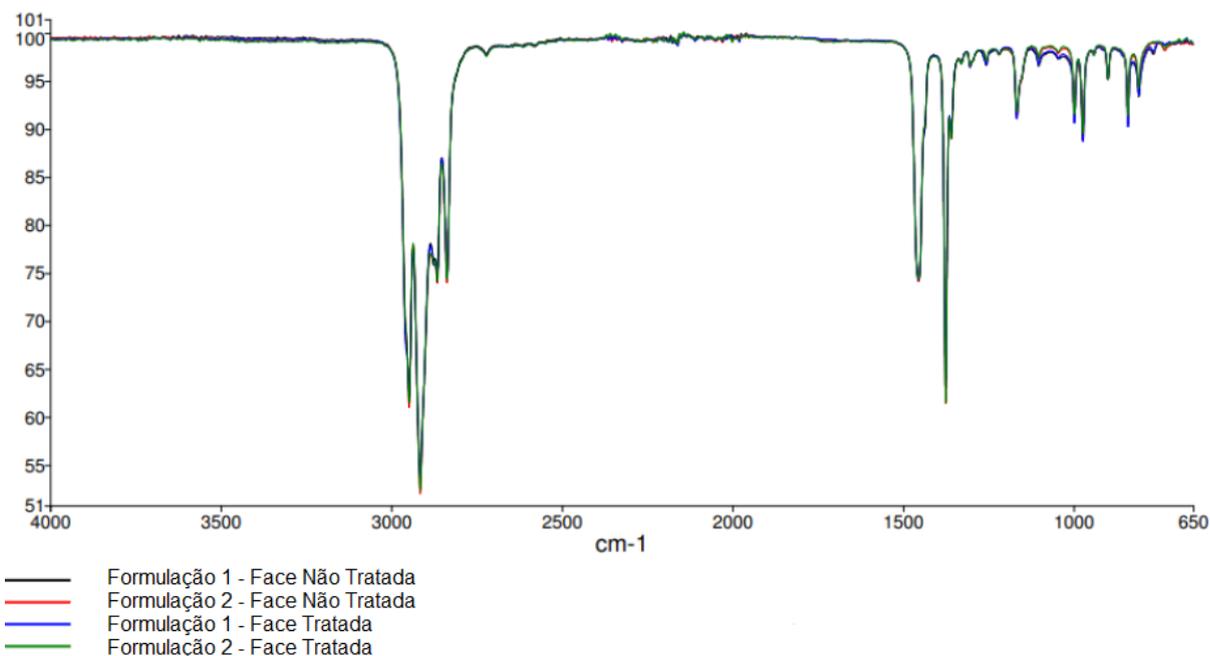


Figura 32: Espectro de FTIR para as ambos os lados das amostras dos filmes com formulação 1 e 2.

A análise direta dos filmes, com o auxílio de uma *database* fornecida gentilmente pelo fornecedor B, mostrou que havia certa sobreposição nas regiões dos espectros mais relevantes para a diferenciação das duas composições (à direita de 1300 cm^{-1}), que seriam as regiões dos princípios ativos dos *antiblocks*/deslizantes. Por mais que, para fins de diferenciação, os resultados já se mostrassem suficientes, a visualização poderia ser facilitada.

Assim, foi feita a raspagem do filme com uma lâmina para poder não apenas remover qualquer tipo de possível interferente depositado na superfície desde a produção dos filmes como também incentivar o desprendimento dos *antiblocks*/deslizantes presentes em ambas as formulações, consequentemente facilitando a visualização dos espectros nas regiões mais determinantes pra a caracterização

5.2.2.1 Análise dos filmes pós-raspagem

Os resultados obtidos na análise pós processo de raspagem das formulações 1 e 2 por FTIR podem ser observados na figura 33.

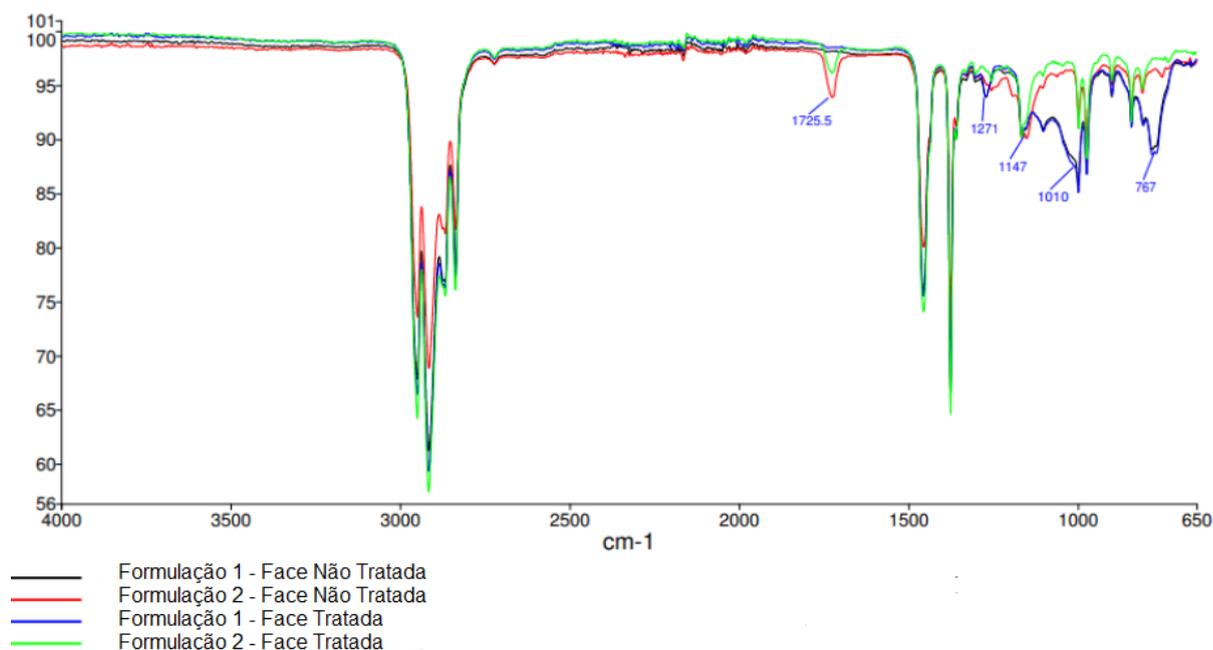


Figura 33: Espectro de FTIR para as ambos os lados das amostras pós-raspagem dos filmes com formulação 1 e 2.

Após a raspagem dos filmes com uma lâmina, é possível observar no lado não tratado as bandas das regiões 1271 cm⁻¹, 1010 cm⁻¹ e 767 cm⁻¹, as quais são, de acordo com a *database*, relativas à vibrações das ligações Si-CH₃, Si-O-Si e Si-C, respectivamente. Assim, estas bandas são, por consequência, características de silicone reticulado, e estão de acordo com os resultados obtidos para estudos em borrachas de silicone pelo método ATR por Kim, *et al* (KIM; CHERNEY; HACKAM; RUTHERFORD, 1994). No lado tratado dos filmes, é possível observar as bandas das regiões 1725 cm⁻¹ e 1147 cm⁻¹, relativas respectivamente, à carbonila e à ligação C-C, característicos do PMMA, e de acordo com o princípio ativo informado pelo fornecedor B para o *antiblock*/deslizante 2. Ambas as formulações apresentam uma estrutura similar, o que está de acordo com similaridade da maioria das matérias-primas utilizadas nestas.

5.2.2.2 Análise do pó desprendido

Os resultados obtidos na análise do pó desprendido pela formulação 1 antes e depois da calcinação e com um comparativo de amostra de silicone reticulado podem ser observados na figura 34.

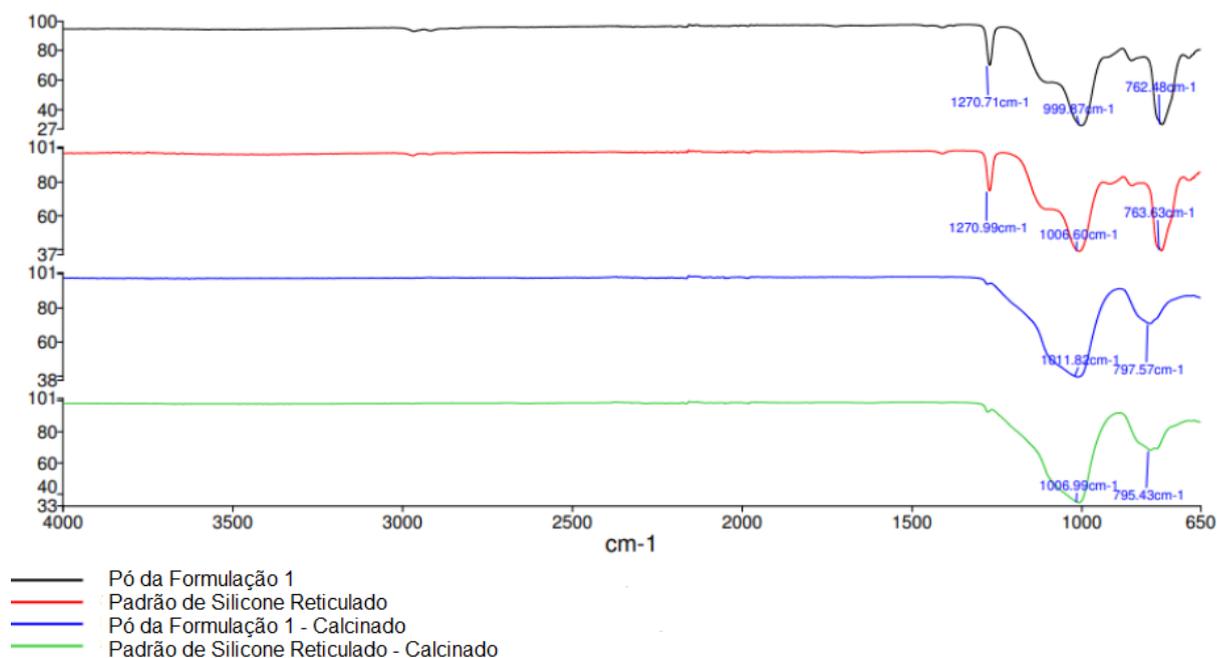


Figura 34: Espectro de FTIR do pó desprendido no convertedor antes e depois da calcinação e seu comparativo com o espectro mais similar.

A análise de FTIR do pó que foi coletado após a produção com desprendimento de pó no convertedor torna possível inferir que houve o desprendimento de silicone reticulado, uma vez que os espectros obtidos possuem o mesmo comportamento do comparativo de silicone, nas bandas já citadas anteriormente.

Outro ponto importante é que tanto a formulação 2 quanto a formulação 1 possuem um deslizante à base de silicone (nesse caso, de ultra alta massa molecular). O fato de que apenas a formulação que possui *antiblock*/deslizante com princípio ativo de silicone reticulado desprender pó torna possível inferir que todo o silicone é proveniente do *antiblock*/deslizante 1.

5.2.3 Análises de MEV e EDS

5.2.3.1 Análise do filme de formulação 1

As imagens obtidas em Microscópio Eletrônico de Varredura para a formulação 1 podem ser visualizadas nas figuras 35 e 36. Conforme explicado na metodologia, o foco do MEV utilizado não permitiu analisar o filme em profundidade. A imagem da região de EDS está na figura 37, e a tabela de composição gerada é apresentada na tabela 5.

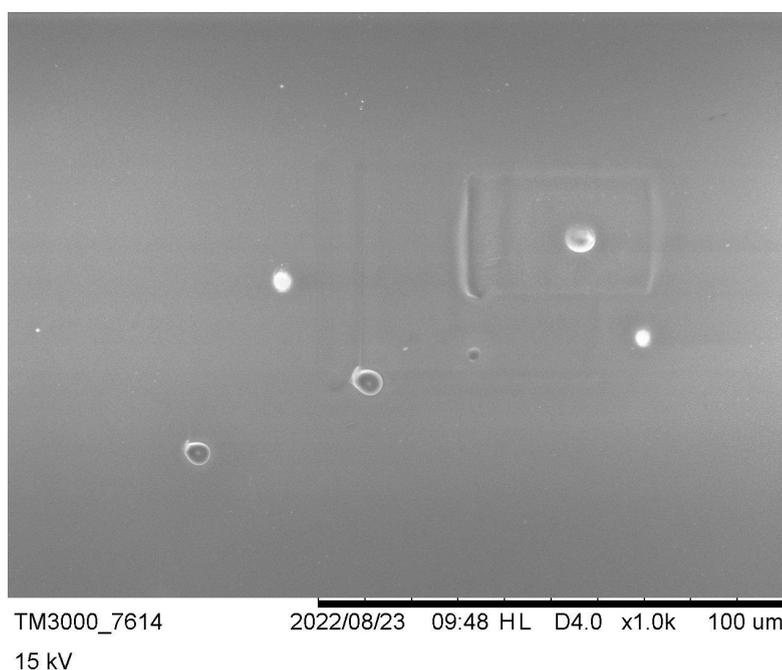


Figura 35: Imagem obtida por MEV do filme com formulação 1 com 1000x de aproximação.

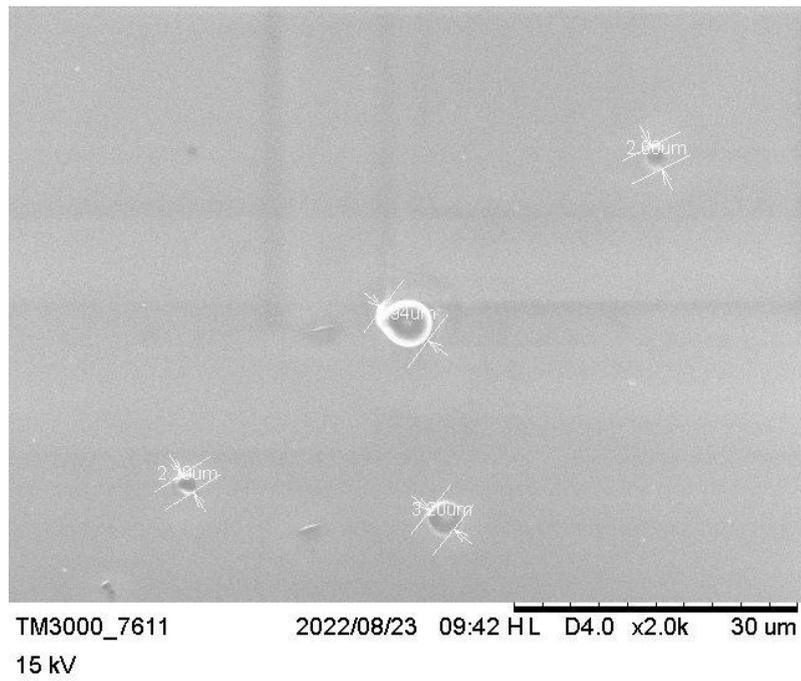


Figura 36: Imagem obtida por MEV do filme com formulação 1 com 2000x de aproximação e escala para medir as partículas.



Figura 37: Região analisada por EDS do filme com formulação 1.

Tabela 5: Adaptação de tabela gerada em relatório do EDS com relação à composição da região “Spectrum 1”.

Elemento	Composição (% massa)
Carbono	62,13
Oxigênio	29,03
Silício	5,03
Magnésio	3,81

Os resultados obtidos em MEV para o filme de formulação 1 evidenciam as partículas de formato arredondado, indicando sua esfericidade. Além disso, os pontos escuros aparentam ser buracos oriundos do destacamento de partículas do *antiblock*/deslizante. As partículas medidas com as cotas mostram partículas que, na imagem, variam entre 2,00 μm e 4,94 μm , algo que pode ser justificado pelo gráfico já apresentado de distribuição de tamanho de partícula. A composição explicitada pela tabela 5 mostra, pelo teor de sílica, que o *antiblock*/deslizante 1 está ali presente, coincidindo exatamente com a concentração de 5% em base copolímero que o fornecedor informa utilizar.

5.2.3.2 Análise do filme de formulação 2

As imagens obtidas em Microscópio Eletrônico de Varredura para a formulação 2 podem ser visualizadas nas figuras 38 e 39. Conforme explicado na metodologia, o foco do MEV utilizado não permitiu analisar o filme em profundidade. A imagem da região de EDS está na figura 40, e a tabela de composição gerada é apresentada na tabela 6.

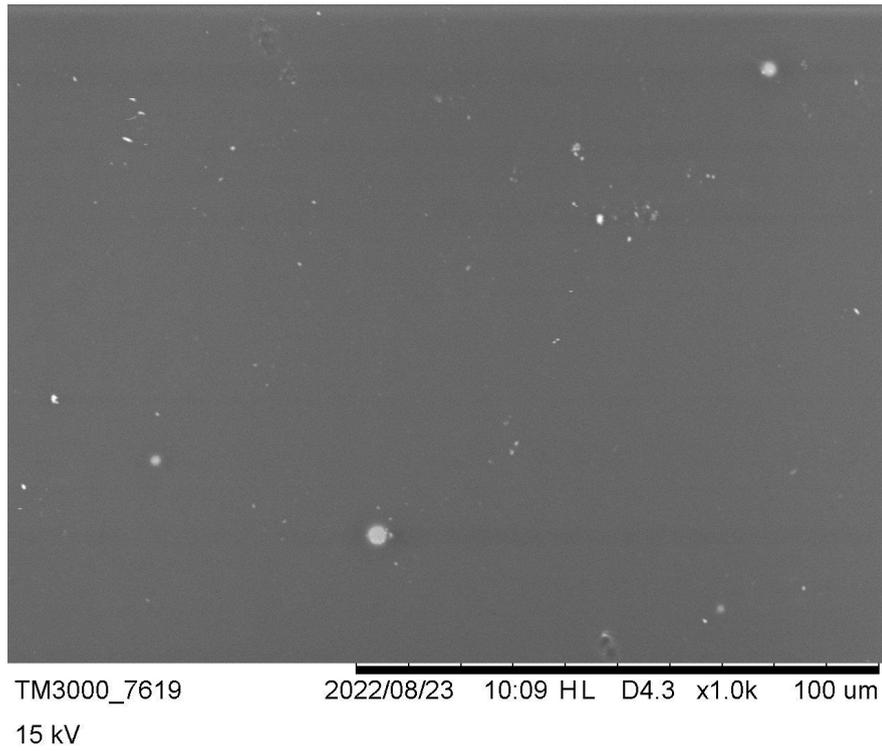


Figura 38: Imagem obtida por MEV do filme com formulação 2 com 1000x de aproximação.

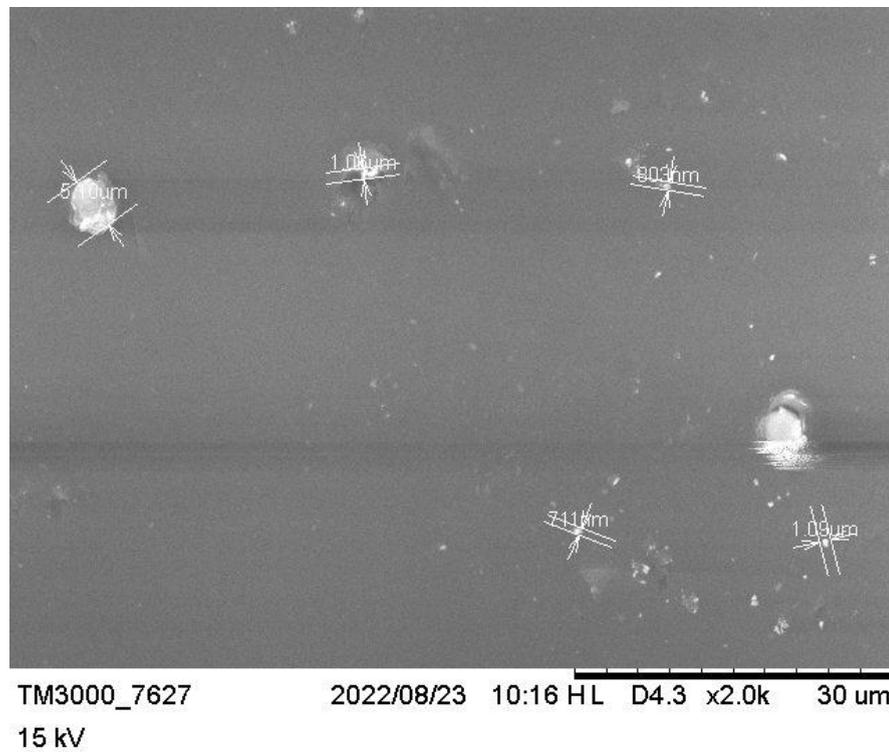


Figura 39: Imagem obtida por MEV do filme com formulação 2 com 2000x de aproximação e escala para medir as partículas.

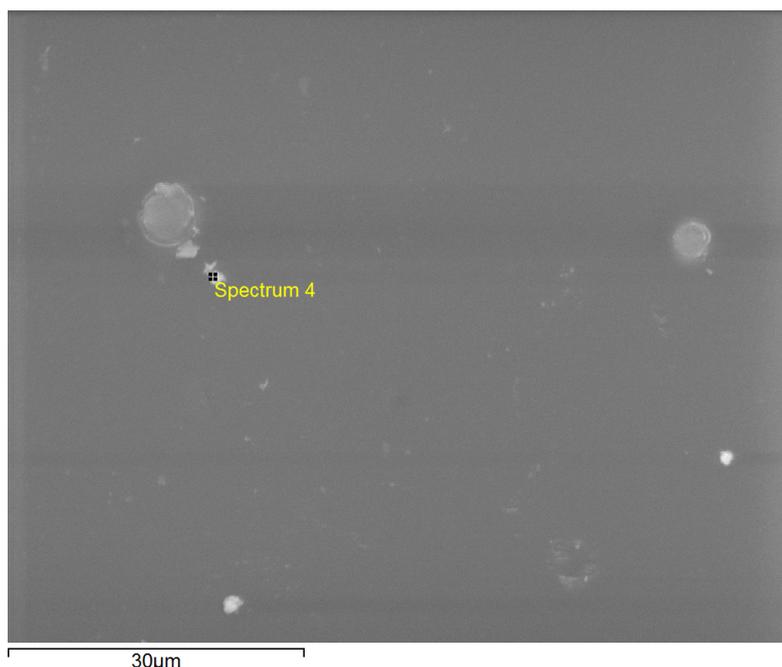


Figura 40: Região analisada por EDS do filme com formulação 2.

Tabela 6: Adaptação de tabela gerada em relatório do EDS com relação à composição da região “Spectrum 4”.

Elemento	Composição (% massa)
Carbono	96,08
Oxigênio	3,92
Silício	0,00

As imagens obtidas por MEV para a formulação 2 mostram que a superfície consegue preservar mais as partículas de antiblock ali presente. A escala do tamanho das partículas mostra que a região analisada possui partículas menores que as presentes na região analisada da formulação 1. A análise de composição por EDS evidenciada na tabela 6 mostrou que só existia carbono e oxigênio na região - foi executada, ainda, uma busca elementar para tentar rastrear qualquer presença de silício na superfície, que se mostrou inexistente. Isso contribui para o fato já inferido de que o silicone analisado no pó desprendido da formulação 1 era oriundo unicamente do *antiblock*/deslizante 1.

6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que a etapa da metodologia relativa ao desenvolvimento de uma nova formulação se mostrou eficiente, pois, por mais que a formulação 2 tenha se mostrado mais cara que a formulação 1, esta apresentou resultados técnicos e estatísticos sólidos o suficiente para provar que é capaz de evitar o defeito de desprendimento de pó. Além disso, os valores de coeficiente de fricção dinâmico obtidos ficaram ainda mais próximos do alvo da Especificação Técnica da empresa se comparados com os da formulação 1, o que faz com que qualquer variação desta propriedade tenha menor probabilidade de ultrapassar o limite máximo ou mínimo.

A metodologia utilizada para a caracterização do pó desprendido pela formulação 1 também se mostrou eficiente, uma vez que foi possível provar que a sua composição era apenas de silicone, oriundo apenas do silicone reticulado do princípio ativo do *antiblock*/deslizante 1, não do silicone de ultra alta massa molecular utilizado no deslizante. O princípio ativo, por sinal, conforme mostrado, não foi determinante para a origem do defeito, uma vez que houve um erro de concepção da formulação 1, que deveria possuir uma camada mais externa cuja espessura equivalesse a, no mínimo, 30% do tamanho da partícula do *antiblock* utilizado, mas utilizava uma espessura de 25%. Estes 5% se mostraram muito significantes no que diz respeito à ancoragem das partículas esféricas do *antiblock* que se situam na superfície.

7 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho pode ser aprofundado e complementado através das seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Acompanhar o desempenho do filme nas máquinas de impressão no local. Além disso, medir a temperatura que o atrito com a esteira faz com que o filme atinja e obter mais informações com relação a esta superfície metálica;
- Conseguir simular em um aparelho para medida de fricção e em um abrasímetro estas condições observadas na etapa de impressão, tornando muito mais assertiva a previsão do comportamento do filme nestas máquinas;
- Conseguir analisar a disposição das partículas de *antiblock*/deslizante na superfície do filme com profundidade, pois, devido ao MEV utilizado focar apenas na superfície, foi apenas possível fazer esta verificação através de uma análise vertical.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abeykoon, C.; McMillan, A.; Nguyen, B. *Energy efficiency in extrusion-related polymer processing: A review of state of the art and potential efficiency improvements*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021;

Abiplast. *Processos de Transformação para Materiais Plásticos*. Disponível em: <http://file.abiplast.org.br/download/links/links%202014/apresentacao_sobre_transformacao_vf.pdf>. Acesso em: julho de 2022;

Almeida, G.; Souza, W.; *Engenharia dos polímeros: Tipos de aditivos, propriedades e aplicações*. 1a ed. Érica: São José dos Campos, 2014;

AMI. *BOPP Films - The Global Market 2016*. Disponível em: <<https://www.ami.international/>>. Acesso em junho de 2022;

Ampacet. *Ampacet presents BOPP film additives and 'cellular' special effects masterbatches*. Additives for Polymers: 2019;

Ampacet. *Antiblock Additives*. Disponível em: <<https://www.ampacet.com/faqs/reasons-for-using-antiblock-additives/>>. Acesso em: junho de 2022;

ASTM International. *Standard Test Method for Static and Kinetic Coefficients of Friction of Plastic Film and Sheeting*. Disponível em: <<https://www.astm.org/d1894-14.html>>. Acesso em: maio de 2022;

Boor, J. *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*. Academic Press, 2012;

Brukner-Maschinenbau. *Processing of BOPP film: Introduction to the production of BOPP film*. s.d.;

Canevarolo Junior, S.V. *Ciência dos Polímeros: Um Texto Básico Para Tecnólogos e Engenheiros*. 2ª Ed. São Paulo: Artliber Editora, 2010;

Chen, W. X.; Yu, J. S.; Chen, G. L.; Qiu, X. P.; Hu, W.; Bai, H. Y.; Shao, J. Z. *Development of a novel protocol for the permanent hydrophilic modification of a*

BOPP film for high quality printing with water-based ink. Royal Society of Chemistry, 2015;

Coser, E. *Caracterização da borracha de silicone utilizada em isoladores para rede elétrica*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009;

Ding, Y. S.; Tang, H. O.; Zhang, X. M.; Wu, S. Y.; Xiong, R. Y. *European Polymer Journal* 44, 2008. 1247;

Chen, W. X.; Yu, J. S.; Hu, W.; Chen, G. L. *Partial hydrophilic modification of biaxially oriented polypropylene film by an atmospheric pressure plasma jet with the allylamine monomer*. *Applied Surface Science*, 2016;

Cosnahan, T.; Watt A.; Assender, H. *Flexography Printing for Organic Thin Film Transistors*. *Materials Today: Proceedings*, 2018;

Ding, L.; Zhang, X.; Wang, Y. *Study on the Behavior of BOPP Film Treated by Corona Discharge*. *Coatings*, 2020;

Farris, S.; Unalan, U.; Introzzi, I.; Fuentes-Alventosa, J.; Cozzolino, C. *Pullulan-based films and coatings for food packaging: Present applications, emerging opportunities and future challenges*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014;

Fonseca, R. *Avaliação de filmes coextrusados de PET/PEBD e PET/EVOH/PEBD usados em embalagens para alimentos*. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014;

Google Patents. *Anti-blocking hard coating film and preparing method of the same*. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/KR101113598B1/en>>. Acesso em: junho de 2022;

Hu, W.; Bai, Y.; Zhang, C.; Li, N.; Cheng, B. *Coating based on the modified chlorinated polypropylene emulsion for promoting printability of biaxially oriented polypropylene film*. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2017;

Kalapat, N.; Amornsakchai, T. *Surface modification of biaxially oriented polypropylene (BOPP) film using acrylic acid-corona treatment: Part I. Properties and characterization of treated films*. *Surface & Coatings Technology*, 2012;

KIM, S.; CHERNEY, E.; HACKAM, R.; RUTHERFORD, K. *Chemical changes at the surface of RTV silicone rubber coatings on insulators during dry-band arcing*. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 1994;

Lee, J. W.; Mun, K.; Yoo, Y. *A comparative study on roll-to-roll gravure printing on PET and BOPP webs with aqueous ink*. *Progress in Organic Coatings*, 2009;

Li, B.; Zhang, S.; Andre, J.; Chen, Z. *Relaxation behavior of polymer thin films: Effects of free surface, buried interface, and geometrical confinement*, 2021;

LPC, Inc. *Benchmarking and Worldwide Market Trends for Flexographic Printing*. PRIMIR/NPES, 2010.

Mano, E. B. *Introdução a Polímeros*. Editora Edgard Blucher Ltda. São Paulo. 5ª Reimpressão 1994;

Malpass, D.; Band, E. *Introduction to Industrial Polypropilene: Properties, Catalysts and Processes*. Hoboken, N.J., 2012;

Mazzola, N. C. *Estudo da oxidação superficial do copolímero polipropileno/etileno durante o tratamento corona e sua influência no comportamento de termosoldagem*.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, Centro de Ciências Exatas, São Carlos, 2010;

Mello, S. *O tratamento corona em filmes e peças plásticas*. s.d.;

Meneghetti, P.; Qutubuddin, S. *Synthesis, Thermal properties and applications of polymer-clay nanocomposites*. Thermochemica Acta, Elsevier, 2006;

Mordor Intelligence. *Mercado BOPP Films - Crescimento, Tendências, Impacto COVID-19 e Previsões (2022-2027)*. Disponível em: <<https://www.mordorintelligence.com/pt/industry-reports/bopp-films-market>>. Acesso em: junho de 2022;

PCC Group. *Agentes antiestáticos – aditivos para plásticos que reduzem os efeitos da eletricidade estática*. Disponível em: <<https://www.products.pcc.eu/pt/blog/agentes-antiestaticos-aditivos-para-plasticos-que-reduzem-os-efeitos-da-eletricidade-estatica/#:~:text=Os%20agentes%20antiest%C3%A1ticos%20causam%20uma,reduz%20a%20ocorr%C3%Aancia%20do%20adverso>>. Acesso em: junho de 2022;

Perfil Maq. *Embalagem perfeita: evite perdas com o transpasse*. Disponível em: <<https://perfilmaq.ind.br/blog/embalagem-perfeita-evite-perdas-com-o-transpasse/>>. Acesso em: julho de 2022;

Pionteck, J.; Wypych, G. *Handbook of Antistatics*. 2nd edition. ChemTec Publishing. Toronto, 2016;

Piva, A. *Caracterização de aditivos em filmes flexíveis de polietileno*. Dissertação de Mestrado. Universidade do Extremo Sul Catarinense, 2014.

Plastics Additives & Compounding. *Slip and antiblock additives: surface medication for film and sheet*. 2007;

Polo Films. *Processo produtivo de Filmes Biorientados*. Material de treinamento Polo Films, 2003;

Polo Films. *Transformação de BOPP*. Material de treinamento Polo Films, 2013;

Polo Films. *Polo Education - Projeto Educação*. Material de treinamento Polo Films, 2021;

Popelka, A.; Novák, I.; Al-Maadeed, M. A. S. A.; Ouederni, M.; Krupa, I. *Effect of corona treatment on adhesion enhancement of LLDPE*. Surface & Coatings Technology, 2018;

PPC Flexible Packaging. *Antiblock Scuffing of Polyethylene Films*. Disponível em: <<https://ppcflex.com/project/antiblock-scuffing-of-polyethylene-films/>>. Acesso em: junho de 2022;

Romeiro, E.; Ferreira, C.; Gouvinha, R.; Naveiro, R.; Cauchnik, P. *Projeto do Produto*. Elsevier Brasil, 2013;

Robertson, G. L. *Food Packaging: principles and practice*. 2nd ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2006;

Rocca-Smith, J.R.; Karbowiak, T.; Marcuzzo, E.; Sensidoni, A.; Piasente, F.; Champion, D.; Heinz, O.; Vitry, P.; Bourillot, E.; Lesniewska, E.; et al. *Impact of corona treatment on PLA film properties*. Polymer Degradation & Stabilization. 2016;

Rudin, A.; Choi, P. *Ciência e Engenharia de Polímeros*. 1a ed. GEN LTC: Rio de Janeiro, 2014;

Sarantopoulos, C.; Teixeira, F. *Embalagens Plásticas Flexíveis - Principais Polímeros e Avaliação de Propriedades*. 2ª Edição. São Paulo: CETEA, 2017;

Scarpeta, E. *Flexografia: Manual Prático*. 1a ed. Editora Bloco Comunicação Ltda., 2007;

Selke, S. *Packaging: Polymers in Flexible Packaging*. Materials Science and Materials Engineering: 2015;

Shrivastava, A. *Introduction to plastics engineering*. William Andrew: Cambridge, MA USA, 2018;

Smith, R. *Challenges in Winding Flexible Packaging Films*. Davis Standard LLC: Fulton, NY, 2015;

Justia Patents. *US Patent for Multilayer films including anti-block*. Disponível: <<https://patents.justia.com/patent/6623866>>. Acesso em: junho de 2022;

Zheng, A.; Xu, X.; Xiao, H.; Li, N.; Guan, Y.; Li, S. *Antistatic modification of polypropylene by incorporating Tween/modified Tween*. *Applied Surface Science*, 2012.