

**UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS, ENGENHARIAS E
TECNOLOGIA – UNACET
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS – PPGCEM**

FERNANDA D. M. COELHO

**AVALIAÇÃO DA RELAÇÃO ESTRUTURA PROPRIEDADE DE
AMIDAS COMO ADITIVO EM POLIPROPILENO**

Dissertação de Mestrado – DM
apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais da
Universidade do Extremo Sul
Catarinense – UNESC, como
requisito à obtenção do título de
Mestre em Ciência e Engenharia de
Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Luciano Silva

**CRICIÚMA
2014**

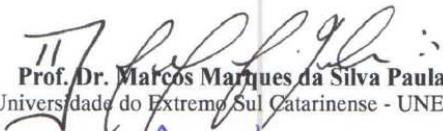
Fernanda Dorigon Mattei Coelho

Avaliação da relação estrutura propriedade de amidas como aditivo em polipropileno.

Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 31 de outubro de 2014.

Banca Examinadora:


Prof. Dr. Marcos Marques da Silva Paula
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC


Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC


Prof. Dr. Rachel Faverzani Magnago
Universidade do Sul de Santa Catarina - UNISUL

Dedico este trabalho aos meus
filhos Raissa e Iago, meu esposo
Geber, meus pais Maria Inês e
Manoel e meu irmão Pedro

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por todas as realizações que alcancei em minha vida, inclusive este trabalho;

Ao meu esposo Geber e meus filhos Raissa e Iago, pelo apoio e incentivo na continuação dos meus estudos, pela compreensão quando precisei me ausentar;

Aos meus pais Maria Inês e Manoel e meu irmão Pedro, por sempre terem me apoiado nas decisões que tomei em minha vida;

Ao meu orientador professor Dr. Luciano da Silva, pelo conhecimento compartilhado e contribuições durante a elaboração deste estudo, além disso, agradeço pelo auxílio e compreensão nas tarefas do laboratório de síntese no decorrer destes dois anos;

À todos os alunos de iniciação científica, mestrandos e professores do LAPEM, pela amizade e companheirismo, ao Zé e a Luana, pelo auxílio na utilização dos equipamentos do laboratório e ao professor Dr. Tiago Frizon por me direcionar nas sínteses e acompanhar meus trabalhos de laboratório;

Ao Diretor da empresa Cristal *Master*, Sr. Luiz Carlos e aos colaboradores da área técnica da Cristal *Master*, pelo auxílio na preparação dos *masters*, disponibilizando seus equipamentos de extrusão e laboratório, esta atitude promoveu a evolução de uma das etapas deste projeto;

À Direção da GDM Plásticos, por permitir a utilização dos equipamentos de extrusão e laboratório, por ceder a matéria-prima para a fabricação dos filmes de polipropileno, contribuindo para uma parte muito importante da pesquisa;

Aos meus colegas de trabalho, sou muito grata à todos, pela compreensão, pelos conselhos e incentivo nos momentos de correria e dificuldade. Agradeço especialmente ao Hevérton, pelo auxílio nas análises mecânicas e amostragem, sua ajuda foi fundamental para a evolução do trabalho.

À todos os colegas da turma, pela amizade e companheirismo.
À todo corpo docente do PPGCEM-UNESC pela colaboração e pelas aulas ministradas, que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho e aos funcionários do IDT/IPARQUE pela colaboração durante as análises de caracterização;

Gostaria de agradecer à UNESC/CAPES pela bolsa de estudo concedida;

Aos membros convidados da banca examinadora que se dispuseram a avaliar este trabalho.

“Conheço pessoas que triunfam, e sempre triunfarão, sabe por quê? Eu lhes direi o porquê! Porque nunca desistem dos seus sonhos e sempre terminam o que começam.”
(Napoleon Hill)

RESUMO

Os filmes para embalagens flexíveis devem ser processados com polímeros que apresentem boas propriedades mecânicas e estabilidade térmica adequada para a utilização em processos de impressão, laminação e empacotamento automático de alta produtividade. Estes filmes devem apresentar as propriedades necessárias para resistir às diferentes solicitações mecânicas exigidas nas etapas de processamento, sem afetar o desempenho e a capacidade produtiva destes processos. Uma propriedade importante é a capacidade de deslizamento dos filmes, e por isso, durante a preparação do polímero ou na etapa de extrusão, estes materiais são aditivados. Os principais aditivos de deslizamento são aditivos à base de amidas de ácidos graxos. Estes aditivos são compostos de caráter migratório que dependem da temperatura para migrar para a superfície dos filmes. A velocidade com que ocorre a migração e a quantidade de aditivo que migra afeta as propriedades superficiais, alterando as características de aderência de tintas, deslizamento e temperatura de selagem. O objetivo deste trabalho foi sintetizar diferentes amidas e avaliá-las como aditivo deslizante em filmes de polipropileno, para tanto, foram sintetizadas e caracterizadas a N-isopropil-estearamida e a N,N-diisopropil-estearamida. Na sequência, foram preparados *masters* das amidas utilizando o processo de extrusão dupla rosca. O padrão de comparação para avaliação foi o *master* da amida erucamida obtido comercialmente. Diferentes composições de filmes poliméricos foram processadas variando o tipo de *master* e a concentração de *master*, utilizando o planejamento experimental fatorial 3^2 . Os filmes foram processados por extrusão plana e armazenados por sete dias em estufa a 40°C. As propriedades avaliadas foram: temperatura de decomposição térmica, temperatura de fusão, entalpia de fusão, coeficiente de fricção, energia superficial, ângulo de contato e temperatura inicial de selagem. Os resultados foram avaliados por análise de variância (ANNOVA), para um intervalo de confiança de 90%. O tipo de *master* e a concentração de *master* apresentaram significância estatística para as propriedades de temperatura inicial de selagem e energia superficial dos filmes; o tipo de *master* apresentou significância estatística para a temperatura e entalpia de fusão, ângulo de contato e coeficiente de fricção dos filmes e, a concentração de *master* apresentou efeito significativo para a temperatura de decomposição térmica dos filmes. Através da análise de todos os resultados, percebeu-se que os filmes com *masters* sintéticos apresentaram excelentes resultados de energia superficial e ângulo de contato. Os filmes com *master* comercial apresentaram bons resultados

de coeficiente de fricção, porém, a molhabilidade foi prejudicada pela deposição das amidas na superfície, sendo observado para algumas amostras, medidas de energia superficial de filmes de polipropileno sem tratamento corona. Com relação à resistência à selagem, as curvas de selagem observadas foram similares para todas as composições, porém, as temperaturas iniciais de selagem apresentaram-se inferiores para os filmes com *master* comercial, sugerindo que estas composições devam apresentar melhor desempenho em processos de empacotamento automático. Desta forma, as amidas sintetizadas N-isopropil estearamida e N,N-diisopropil estearamida, nas condições em estudo, não fornecem aos filmes de polipropileno o deslizamento superficial adequado e não devem ser utilizadas como aditivos deslizantes em filmes destinados à impressão, laminação e empacotamento automático. A amida comercial erucamida não fornece aos filmes a energia superficial requerida para os processos de impressão e laminação, um dos problemas identificados na indústria atualmente.

Palavras-chave: Polipropileno. Amidas. Migração. Coeficiente de Fricção. Energia Superficial. Selagem.

ABSTRACT

The flexible packaging films must be processed with polymers that present excellent mechanical properties and good thermal stability, because they are used in process of printing, laminating and automatic packaging of high productivity. These films must contain certain properties to resist the different mechanical requests of the equipment without affecting the performance and the productive capacity of these processes. An important property is the slip of the films and for this, during the polymerization or extrusion are given to these materials additives based on fatty acid amides to obtain the adequate superficial slip. The amides used as slip additives are compounds of migratory character, that depends on temperature and at high temperature it can migrate excessively to the film's surface affecting the superficial properties, causing problems like low adherence of inks and adhesives, excessive slip and low initial sealing's temperature. The objective of this study was synthesize the amides N-isopropyl-stearamide and N,N-diisopropyl-stearamide and use them as slip additives in the compositions of the polypropylene's film, evaluating the effect of these structures at the migration process. After synthesis of amides two *masters* were processed by double screw extrusion process and the *master* of erucamide amide was purchased commercially as a comparative standard, because this amide is currently the most used. Different compositons of polymeric films were processed by varying the type and concentration of the *master*, by means of an experimental factorial planning 3². The films were processed by cast extrusion and were stored for seven days in an greenhouse at 104F°. The analyzed properties were: thermal decomposition temperature, melting temperature, enthalpy of fusion, coefficient of friction, superficial energy of the films, contact angle and initial sealing's temperature. The results were evaluated by analysis of variance (ANNOVA), for a confidence interval of 90%. The type of *master* and the concentration of *master* has presented significance statistical to the properties of initial sealing temperature and superficial energy of the films; the type of *master* has presented significance statistical for the temperature and enthalpy of fusion, contact angle and coefficient of friction of the films and the concentration of *master* has presented significant effect for the thermal decomposition temperature of the films. Through the analysis of all the results, it was realized that the films with synthetic *masters* has presented good results of superficial energy and contact angle, that means the migration of amides didn't affect the wettability of the films, but the coefficients of migration observed

were very high. The films with commercial *master* has presented good results of coefficient of friction, but the wettability was impaired by deposition of amides on the surface, being observed for some samples measures of superficial energy of polypropylene's films without corona treatment. With respect to the sealing strength, the sealing curves observed were similar for all compositions, but the initial sealing's temperature has presented lower for the films with commercial *master*, suggesting that these compositions should have a better performance on automatic packaging processes. This form, the synthesized amides N-isopropyl-stearamide and N,N-diisopropyl-stearamide, not provide polypropylene films the sliding surface adequate and should not be used as slip additives in films destined for printing, laminating and automatic packaging. Commercial amide erucamide does not provide the films the surface energy required for the processes of printing and laminating, one of the problems identified in the industry today.

Keywords: Polypropylene. Amides. Migration. Coefficient of friction. Superficial energy. Sealing.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Produtos gerados a partir dos processos de separação do carvão mineral.....	23
Figura 2 - Fluxograma resumido da separação do petróleo	24
Figura 3 - Produtos obtidos a partir do etileno	24
Figura 4 - Tipos de Cadeia dos Polímeros	25
Figura 5 - Formas de distribuição: A) Polímero Aleatório, B) Alternado, C) Em Bloco, D) Grafitizado	26
Figura 6 - Estereorregularidade dos Polímeros	26
Figura 7 - Esferulito verificado por Microscopia Eletrônica de Varredura (Escala Micrométrica).....	29
Figura 8 - Arranjos ou Estruturas Cristalinas	31
Figura 9 - Conformação helicoidal de cristalização da molécula isotática do polipropileno.	33
Figura 10 - Representação de uma lamela formada pela justaposição de cadeias de polipropileno isotático.	33
Figura 11 - Representação da morfologia da microestrutura da lamela do polipropileno	34
Figura 12 - Formação de esferulitos de polipropileno a partir de lamelas do estado fundido	34
Figura 13 - Imagem de microscopia de força atômica de filme de polietileno e erucamida após 7 dias de armazenamento. (A) área de varredura de 5 mm ² e (B) 1,5 mm ²	39
Figura 14 - Estrutura das principais amidas utilizadas como aditivos deslizantes	40
Figura 15 - Estrutura interna do polipropileno: (i) esferulitos; (ii) estrutura interna de um esferulito; (iii) cadeia dobrada das regiões cristalinas. ...	42
Figura 16 - Desenho de dispositivo para determinação de COF. 1- célula de carga, 2 - carrinho emborrachado, 3 – filme na mesa.....	45
Figura 17 - Imagens de AFM das corridas 1 ^a , 4 ^a , 8 ^a e 13 ^a . Área de varredura de 10 μm ²	47
Figura 18 - Representação esquemática da superfície curva de um líquido	50
Figura 19 - Tensões superficiais nas interfaces entre três fases distintas	51
Figura 20 - Diagrama de gotas sobre superfícies com diferentes graus de molhabilidade e valores correspondentes de ângulo de contato.....	52
Figura 21 - Representação do ângulo de contato de uma gota sobre uma superfície sólida a) hidrofílica e b) hidrofóbica.	52
Figura 22 - Esquema de tratamento corona.....	54

Figura 23 - Representação esquemática do início da oxidação do polipropileno por descarga corona.....	55
Figura 24 - Ângulo de contato em função do tempo e temperatura de armazenamento de filmes de polipropileno tratados (tempo de tratamento de 30 segundos).....	56
Figura 25 - Representação do processo de termoselagem em poliolefinas	58
Figura 26 - Curva típica de resistência a frio de solda em função da temperatura	59
Figura 27 - Esquema de uma extrusora mono-rosca.....	61
Figura 28 - Representação esquemática de uma rosca simples.....	62
Figura 29 - Esquema do processamento dos <i>masters</i>	69
Figura 30 - Filmes de polipropileno processados.....	71
Figura 31 - Esquema de Síntese.....	72
Figura 32 - Espectro de FTIR do Ácido Esteárico.....	73
Para o éster estearato de metila (Figura 33), observa-se o desaparecimento da deformação axial da ligação O-H do ácido esteárico e o deslocamento da deformação axial da ligação C=O para 1742 cm ⁻¹ . Em 2918 e 2849 cm ⁻¹ observa-se as deformações axiais da ligação C-H alifático.	73
Figura 33 - Espectro de FTIR do Estearato de Metila.....	73
Figura 34 - Espectro de ¹ H RMN do Estearato de Metila.....	74
Figura 35 - Espectro de FTIR da N-Isopropil Estearamida	75
Figura 36 - Espectro de ¹ H RNM da N-Isopropil Estearamida	75
Figura 37 - Espectro de ¹³ C RMN da N-isopropil estearamida.....	76
Figura 38 - Espectro de FTIR da N-diisopropil estearamida	76
Figura 39 - Espectro de ¹ H RNM da N,N-diisopropil estearamida.....	77
Figura 40 - Espectro de ¹³ C RMN da N-diisopropil estearamida.....	77
Figura 41 - Análise termogravimétrica dos <i>masters</i>	78
Figura 42 - Análise termogravimétrica dos <i>masters</i> e derivadas A) MC, B) MA1 e C) MA2.....	79
Figura 43 - Calorimetria exploratória diferencial dos <i>masters</i>	80
.....	80
Figura 44 - Análise termogravimétrica de todos os filmes processados	84
Figura 46 - Termograma de Fusão Cristalina de todas as composições	87
Figura 47 - Imagens da análise de ângulo de contato	92
Figura 48 - Resistência à selagem dos filmes armazenados a 40°C por 7 dias	94
Figura 50 - Imagens de AFM verificadas na face sem tratamento corona. Área de varredura de 5x5 µm ²	97
Figura 51 - Gráfico de Pareto para dados de T.I.S.....	100
Figura 52 - Superfície de resposta para dados de T.I.S.....	100

Figura 53 - Ilustração das amidas contidas nos <i>masters</i>	101
Figura 54 - Análise de pareto para a energia superficial	102
Figura 55 - Superfície de resposta da energia superficial.....	103
Figura 56 - Imagens de AFM dos filmes com 3% de <i>master</i> analisados no lado com tratamento corona	104
Figura 57 - Análise de pareto para a temperatura de fusão	105
Figura 58 - Médias obtidas para temperatura de fusão cristalina	105
Figura 59 - Análise de pareto para a entalpia de fusão.....	107
Figura 60 - Médias obtidas para entalpia de fusão.....	107
Figura 61 - Análise de pareto para o ângulo de contato	108
Figura 62 - Médias obtidas para os ângulos de contato.....	109
Figura 63 - Análise de pareto para o COF medidos no lado com tratamento corona.....	110
Figura 64 - Médias obtidas para o COF medidos no lado com tratamento corona.....	111
Figura 65 - Análise de pareto para os resultados de COF medidos no lado sem tratamento corona	112
Figura 66 - Médias obtidas para o COF medidos no lado sem tratamento corona.....	112
Figura 67 - Análise de pareto para a temperatura de decomposição térmica	114
Figura 68 - Médias obtidas para a temperatura de decomposição térmica	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Faixa de pesos moleculares médios	28
Tabela 2 - Cristalinidade de Alguns Polímeros.....	30
Tabela 3 - Principais amidas empregadas como deslizantes em poliolefinas.....	41
Tabela 4 - Energia superficial de alguns polímeros	53
Tabela 5 - Diferenças entre rosca única e rosca dupla	62
Tabela 6 - Temperaturas de processamento dos <i>masters</i>	69
Tabela 7 - Matriz de experimentos	70
Tabela 8 - Composição dos filmes	70
Tabela 9 - Temperatura de processamento dos filmes.	71
Tabela 10 - Temperatura inicial de decomposição térmica (t_{onset})	80
Tabela 11 - Resultados de Temperatura de Fusão Cristalina (t_m) e Entalpia de Fusão (ΔH_m) dos filmes	81
Tabela 12 - Índices de fluidez obtidos	82
Tabela 13 - Composição dos filmes	83
Tabela 14 - Temperatura inicial de decomposição térmica (t_{onset}) de cada composição e <i>masters</i>	86
Tabela 15 - Resultados de temperaturas e entalpias de fusão dos filmes	87
Tabela 16 - COF dinâmico medido em todas as composições.....	89
Tabela 17 - Energia superficial medida com solução	91
Tabela 18 - Ângulo de contato medido no lado com tratamento corona.....	93
Tabela 19 - Dados de selagem de todas as composições	95
Tabela 20 - Resultados obtidos para todas as composições	98
Tabela 21 - Análise de Variância para T.I.S.	99
Tabela 22 - Análise de variância para energia superficial	101
Tabela 23 - Análise de variância para Temperatura de Fusão Cristalina	104
Tabela 24 - Análise de variância para Entalpia de Fusão	106
Tabela 25 - Análise de variância para o ângulo de contato.....	108
Tabela 26 - Análise de variância para o COF medido no lado com tratamento corona.....	109
Tabela 27 - Análise de variância para o COF no lado sem tratamento corona.....	111
Tabela 28 - Análise de variância para a temperatura de decomposição térmica	114

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	21
2.1 OBJETIVO GERAL	21
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1 POLÍMEROS	22
3.1.1 Um pouco da História	22
3.1.2 Conceitos e Classificações	22
3.1.3 Peso Molecular	28
3.1.4 Cristalinidade e Grau de Cristalização	28
3.1.5 Morfologia	30
3.2 POLIPROPILENO	31
3.2.1 Estrutura do Polipropileno	32
3.2.2 Cristalização Por Cisalhamento	35
3.2.3 Propriedades Típicas do Polipropileno	35
3.3. ADITIVOS	36
3.3.1 Aditivos Deslizantes	38
3.3.2 Amidas	38
3.3.3. Mecanismos de difusão das amidas	41
3.4 PROPRIEDADES IMPORTANTES DE APLICAÇÃO PARA FILMES DE POLIPROPILENO.....	43
3.4.1 Coeficiente de Fricção ou Atrito	43
3.4.2 Tensão Superficial, Interfacial e Energia Livre	47
3.4.3 Resistência à Selagem	56
3.5 PROCESSAMENTO POR EXTRUSÃO	61
3.5.1 Processamento Por Extrusão Plana	62
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	64
4.1 MATERIAIS	64
4.1.1 Instrumentos	64
4.1.2 Reagentes e Vidrarias	67
4.2 MÉTODOS	67
4.2.1 Síntese do Estearato de Metila	67
4.2.2 Síntese das Amidas – Método Geral	68
4.2.3 Preparação do <i>Master</i>	68
4.2.4 Planejamento Experimental	69
4.2.5 Processamento do Filme	71
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	72

5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS AMIDAS	72
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS <i>MASTERS</i>	78
5.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	82
5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	84
5.4.1 Termogravimetria (TGA)	84
5.4.2 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).....	86
5.4.3 Coeficiente de Fricção (COF)	88
5.4.4 Energia Superficial	90
5.4.5. Ângulo de Contato	92
5.4.6. Resistência à Selagem	93
5.4.7. Microscopia de Força Atômica (AFM)	96
5.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA	98
5.5.1 Efeito do tipo e concentração de <i>master</i> na temperatura inicial de selagem e energia superficial dos filmes.....	99
5.5.2 Efeito do tipo de <i>master</i> na temperatura de fusão cristalina, entalpia de fusão, ângulo de contato e coeficiente de fricção dos filmes	104
5.5.3 Efeito da concentração de <i>master</i> na temperatura de decomposição dos filmes.....	113
6 CONCLUSÃO.....	116
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	118
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	119

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, as embalagens plásticas flexíveis vêm substituindo embalagens de vidro, papel e metais, sobretudo por serem descartáveis, de fácil manuseio e transporte. Entretanto, para que possam substituir esses materiais, necessitam apresentar excelente desempenho mecânico nos processos de transformação e empacotamento, além de boas propriedades de barreira a gases e vapores, para garantir a proteção do produto embalado (MANRICH, 2005; FABRIS et al, 2006; LAZIC et al, 2010).

As embalagens plásticas flexíveis estão a cada dia se reinventando e sendo utilizadas em novas aplicações, vão desde simples embalagens de biscoitos até embalagens submetidas à alta pressão e temperatura (para cozimento dos produtos na própria embalagem) e também para proteção de produtos médico-hospitalares. Os polímeros que podem ser utilizados na construção de embalagens flexíveis são vários, os principais são: polietileno (PE), polipropileno (PP), polietileno tereftalato (PET), poliamidas, entre outros (SARANTÓPOULOS et al, 2002).

Os processos de fabricação das embalagens plásticas flexíveis podem ser por extrusão plana ou balão. Seja qual for o tipo de extrusão, os grânulos do polímero são transformados em filmes e enrolados na forma de bobinas (MANRICH, 2005). A extrusora pode ser definida como uma bomba que transporta, plastifica e mistura o polímero, formando uma massa homogênea que posteriormente será moldada conforme a matriz utilizada (SPINACÉ, 2000). Os filmes ao saírem da matriz são resfriados por água ou ar frio. A espessura dos filmes é definida pela velocidade de produção e ao final do processo os filmes são embobinados para posteriormente serem impressos ou laminados e transformados na embalagem final (MANRICH, 2005).

Filmes para embalagens, geralmente são impressos e/ou laminados à outros substratos e para isso, necessitam de tratamento superficial adequado, que irá permitir a adesão das tintas e adesivos. Este tratamento ocorre após a extrusão e antes do embobinamento. A embalagem final pode ser confeccionada manualmente com uma simples máquina de selar ou ser formada automaticamente, por meio de seladoras de alta velocidade, que empacotam o produto e selam sem contato do homem (SARANTÓPOULOS et al, 2002).

O polipropileno é um polímero muito utilizado na fabricação de embalagens plásticas flexíveis, principalmente em aplicações para produtos alimentícios. Os tipos de polipropileno mais utilizados para sacolas e embalagens de filmes laminados com aplicação na área

alimentícia são os homopolímeros (MANRICH, 2005). O polipropileno passou a ser comercializado em 1957 na Itália. No Brasil, atualmente, representa em torno de 23% dos termoplásticos consumidos e é um dos plásticos *commodities* de maior crescimento, tanto pela alta qualidade, quanto pelo baixo custo, além disso, apresenta propriedades que podem competir com os materiais de engenharia, ou seja, materiais avançados (MANRICH, 2005).

Um filme de polipropileno para ter aplicação, deve apresentar boas propriedades óticas, como brilho e transparência; energia superficial adequada, para a boa adesão de tintas e adesivos de laminação e baixo coeficiente de fricção, para que deslizem nos rolos, colarinhos e guias dos equipamentos sem prejudicar o processo de empacotamento, que geralmente é automático. Além disso, esses filmes devem ter boas propriedades de resistência à selagem, baixa temperatura de início de selagem e ampla curva de selagem, principalmente para o empacotamento automático. Conforme a aplicação ou conforme o produto a ser embalado, a resistência à propagação ao rasgo e o módulo de elasticidade também são levados em consideração (SARANTÓPOULOS et al, 2002).

O polipropileno, para atender o processo de transformação e fabricação de embalagens plásticas flexíveis deve receber alguns tipos de aditivos durante a polimerização ou transformação. Esta adição deve-se à necessidade de aumentar a produtividade dos equipamentos, auxiliar no processamento, melhorar as propriedades superficiais, auxiliar no manuseio e no aumento da vida útil das embalagens finais. Alguns aditivos são indispensáveis para a obtenção de boas características de processamento e aplicabilidade (SARANTÓPOULOS et al, 2002). O fator mais importante e que determina o desempenho de um aditivo é a compatibilidade dele com o polímero. Existem situações onde a migração do aditivo para a superfície do polímero por difusão é necessária para atribuir características superficiais de deslizamento ou anti-estáticas. Em outras situações, a difusão dos aditivos para a superfície pode provocar a falha prematura no material (DROBNY, 2007; GARRIDO et al, 1999; 2000).

Existem vários tipos de aditivos, como: anti-estáticos, anti-bloqueios, deslizantes, anti-oxidantes, etc. O aditivo deslizante é um aditivo adicionado no polipropileno com função migratória, é o responsável pela característica de deslizamento dos filmes. Sem o deslizamento adequado, seria impossível a aplicação do filme de polipropileno em processos de empacotamento automático. Os aditivos deslizantes utilizados atualmente são a base de amidas de ácidos graxos, siliconas, ceras de polietileno e teflon (MANRICH, 2005). Este estudo

abordará a utilização de aditivos deslizantes a base de amidas de ácidos graxos, avaliando a estrutura e propriedade de diferentes amidas na composição de filmes de polipropileno

A importância deste trabalho deve-se a dificuldade de utilização dos aditivos deslizantes a base de amidas, por ser um aditivo que apresenta forte dependência diante das variações das condições ambientais durante o processamento do filme. A velocidade de migração dos aditivos a base de amidas é dependente da temperatura durante o processamento, velocidade de processo, condição de resfriamento do filme, temperatura do ambiente de estocagem e tempo de armazenamento. Além disso, a maior parte dos polipropilenos disponíveis comercialmente são fornecidos aditivados, impossibilitando o controle pelo transformador da concentração aplicada. A concentração de deslizantes neste polímero é fornecida com base na principal aplicação, porém, o ambiente onde está instalada a fábrica e até mesmo o tipo de equipamento extrusor, podem influenciar o processo de difusão.

Vários estudos foram realizados sobre os efeitos de migração de amidas procurando entender o processo de migração e a estrutura de aditivo mais adequada para cada tipo de polímero (GARRIDO et al, 2000; RAMIREZ et al, 2005; POISON et al, 2009; WAKABAYASHI et al, 2007), entretanto, a nível industrial, as estruturas mais utilizadas e mais eficientes ainda são de amidas.

O fator predominante na migração das amidas é a temperatura. Na prática, temperaturas acima de 30°C proporcionam aumento significativo na velocidade de migração, gerando problemas de qualidade como: baixa energia superficial, baixa resistência à selagem e algumas vezes até o coeficiente de fricção pode ser comprometido. Esses problemas são decorrentes da alta concentração de amidas na superfície do polímero, que recobrem os grupos polares gerados pelo tratamento superficial, resultando na diminuição da adesão e molhabilidade do filme, dificultando a ancoragem da tinta e adesivo. Além disso, como migram para os dois lados do filme, prejudicam à resistência à selagem. Podem ainda, diminuir o coeficiente de fricção ($<0,10$) a ponto de prejudicar o emboinamento, ocasionando o escorregamento e desalinhamento do filme.

Neste trabalho descreve-se o estudo realizado para avaliar o efeito estrutural da amida sobre propriedades tais como, a energia superficial, o coeficiente de fricção e a resistência à selagem. Para tanto, o trabalho foi dividido em três etapas, em uma primeira etapa foram desenvolvidos os aditivos com as amidas N-isopropil-estearamida e N,N-diisopropil-estearamida. Na sequência, as amidas foram utilizadas na fabricação dos

masters e, por último, os *masters* foram utilizados para processamento dos filmes. O resultado obtido com as amidas sintetizadas foi comparado com os resultados obtidos com a amida comercial erucamida.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o efeito estrutural de novas amidas no processo de migração de filmes de polipropileno.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar duas amidas utilizando o ácido esteárico e as aminas ramificadas isopropilamina e diisopropilamina;
- Caracterizar as amidas por técnicas espectroscópicas de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono (RMN ^1H e ^{13}C);
- Preparar *masters* com as amidas sintetizadas;
- Avaliar e comparar a estabilidade térmica e processabilidade dos *masters* desenvolvidos e do *master* comercial por Medidas do Índice de Fluidez (IF) Termogravimetria (TGA) e Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC);
- Preparar filmes de polipropileno com *masters* de amidas sintetizadas e com o *master* comercial em diferentes concentrações;
- Avaliar e comparar a estabilidade térmica dos filmes processados por Termogravimetria (TGA) e Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC);
- Comparar as propriedades superficiais e mecânicas dos filmes processados com *master* comercial e *masters* das amidas sintetizadas por Microscopia de Força Atômica (AFM), Energia Superficial, Ângulo de Contato, Coeficiente de Fricção e Resistência à Selagem.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLÍMEROS

3.1.1 Um pouco da História

Os polímeros foram descobertos na Antiguidade, os primeiros povos a utilizá-los foram os egípcios e romanos, eles extraíam ou refinavam alguns materiais resinosos e graxas para aplicação como carimbos, cola e vedantes. Até o final da 1ª Guerra Mundial, todas as descobertas sobre os polímeros ocorreram por acaso, devido à procura por alternativas para a execução de atividades rotineiras. Em 1920, Hermann Staudinger, um cientista alemão, apresentou a teoria da macromolécula, ou seja, moléculas de grande tamanho. Esta idéia não foi aceita com facilidade, mas em 1953 o estudioso conseguiu o Prêmio Nobel de Química pela descoberta. Em 1929, Wallace H. Carothers, um químico norte-americano, colaborador da empresa Du Pont, descobriu a reação de condensação, por meio da qual surgiram os poliésteres e as poliamidas. Em 1938, o cientista Roy Plunkett verificou a formação de um pó branco dentro de um cilindro que continha o gás tetrafluoreto de etileno, neste ano teve início a descoberta e aplicação do teflon. No Brasil, o nome que representou as descobertas dos polímeros foi Eloisa Biasoto Mono, do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Biasoto Mano da URFJ. O primeiro grupo de estudos de polímeros do Brasil foi criado por ela (CANEVAROLO, 2006).

3.1.2 Conceitos e Classificações

Polímero é uma palavra grega, onde “poli” significa muitas e “mero” significa unidades de repetição (CANEVAROLO, 2006; MANRICH, 2005):

Um polímero é uma macromolécula composta por dezenas de milhares de unidades de repetição chamadas “mero”. O tipo de ligação predominante entre estas moléculas são as ligações covalentes. O tipo de monômero, o número médio de meros na cadeia e o tipo de ligação covalente, fazem com que os polímeros sejam divididos em três classes: os plásticos, as borrachas e as fibras (CANEVAROLO, 2006).

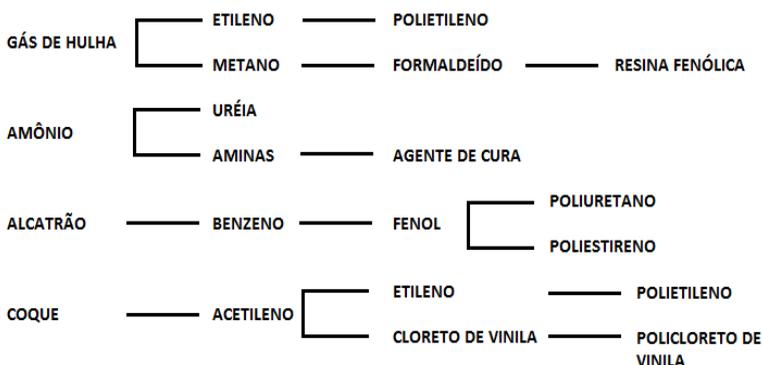
A aplicação comercial de um polímero é dependente de suas propriedades e do seu custo de fabricação (tipo de polimerização e disponibilidade do monômero). Os materiais poliméricos podem ser

originados de três grupos: produtos naturais renováveis, carvão mineral ou hulha e petróleo (CANEVAROLO, 2006).

O grupo de produtos naturais renováveis foi o primeiro a oferecer matéria-prima para a fabricação de polímeros. A celulose e a borracha natural são dois importantes exemplos de matéria-prima natural existente (CALISTER, 2008; CANEVAROLO, 2006).

Quanto ao segundo grupo, carvão mineral ou hulha, para se chegar à fabricação de um polímero é necessária a aplicação de alguns processos, o carvão deve ser submetido à destilação seca para produzir gases de hulha, alcatrão e coque. Estes produtos submetidos a outros processos de separação geram alguns materiais poliméricos que podem ser verificados na Figura 1 (CALISTER, 2008; CANEVAROLO, 2006).

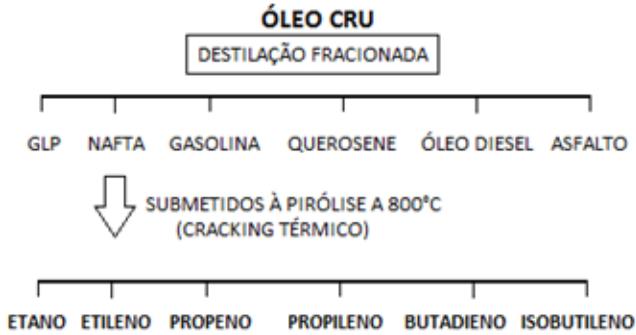
Figura 1 – Produtos gerados a partir dos processos de separação do carvão mineral



Fonte: CANEVAROLO (2006)

O petróleo é o produto natural não renovável mais importante, através da destilação fracionada do óleo cru, frações de outros materiais podem ser separadas. Na Figura 2 pode-se observar a sequência de produção de alguns polímeros através do petróleo (CANEVAROLO, 2006; SARANTOPOULOS et al, 2002).

Figura 2 - Fluxograma resumido da separação do petróleo



Fonte: CANEVALORO (2006)

Os produtos obtidos na sequência apresentada são as principais matérias-primas utilizadas nas Petroquímicas. Na Figura 3 segue o resumo de algumas rotas utilizadas na produção de polímeros comerciais (CANEVAROLO, 2006).

Figura 3 - Produtos obtidos a partir do etileno



Fonte: CANEVAROLO (2006)

Segundo Canevarolo (2006), uma cadeia polimérica pode apresentar diferentes formas de cadeia: linear, ramificada ou com ligações cruzadas.

As cadeias lineares apresentam uma cadeia principal, produzida a partir da polimerização de monômeros bifuncionais, algumas vezes para obtê-la necessita-se de catalisadores estereoespecíficos (CANEVALORO, 2006).

As cadeias ramificadas apresentam na cadeia principal outras cadeias ligadas a ela, essas cadeias podem ser curtas ou longas e podem ser constituídas pelo mesmo monômero da cadeia principal ou por outros monômeros (PITT et al, 2011). Cadeias com ligações cruzadas são unidas entre si por segmentos de cadeias ligadas por forças primárias covalentes fortes (CANEVAROLO, 2006).

As ligações cruzadas não permitem o deslizamento da cadeia, elas amarram uma cadeia à outra (PITT et al, 2011). Na Figura 4 estão ilustrados estes tipos de cadeia.

Figura 4 – Tipos de Cadeia dos Polímeros



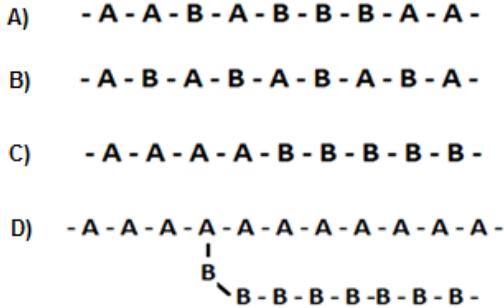
Fonte: ABREU (2004)

O tipo de cadeia que o polímero apresenta proporciona um diferencial de características físico-químicas, o que leva a diferentes propriedades, como por exemplo: o ponto de fusão, a densidade e o grau de cristalinidade.

Além dos tipos de cadeias poliméricas, conforme os monômeros situam na molécula ou a forma como se localizam nela, são ditos, homopolímeros ou copolímeros. Um homopolímero apresenta na cadeia somente um tipo de monômero, enquanto que em um copolímero existem dois ou mais monômeros. Os copolímeros, por apresentarem dois ou mais monômeros, distribuem-se em diferentes formas e são denominados de polímeros aleatórios, alternados, em bloco e grafítizados, dependendo da sua polimerização (CANEVAROLO, 2006).

Nos polímeros aleatórios não existe organização entre os monômeros, os polímeros alternados se encontram organizados na cadeia, já nos polímeros em bloco, os monômeros se dispõem em blocos de um monômero alternados com blocos de outro monômero, e por último, nos polímeros grafítizados, na cadeia principal existe um tipo de monômero, enquanto que as ramificações da cadeia são compostas por outros monômeros. Na Figura 5 estão representadas estas formas de distribuição das cadeias poliméricas (CANEVAROLO, 2006).

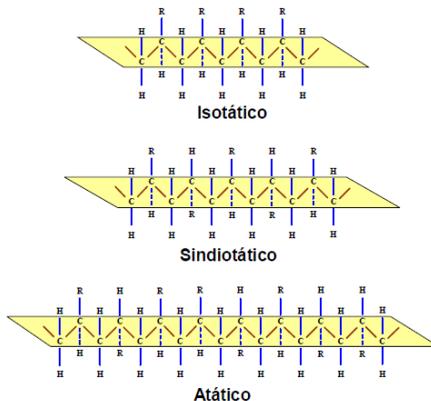
Figura 5 – Formas de distribuição: A) Polímero Aleatório, B) Alternado, C) Em Bloco, D) Grafittizado



Fonte: CANEVAROLO (2006).

Quanto à configuração das cadeias poliméricas, um polímero pode apresentar diferentes taticidades ou estereorregularidade. Taticidade ou estereorregularidade significa como os grupos laterais das cadeias estão posicionados espacialmente em relação ao eixo da mesma. Nesta divisão existem os polímeros isotáticos (grupamento lateral do mesmo lado da molécula), sindiotáticos (grupamento lateral alterando de um lado e de outro) ou atáticos (grupamentos aleatórios de um lado e de outro da molécula) conforme Figura 6 (CANEVAROLO, 2006; MANRICH, 2005; SIMAL, 2002).

Figura 6 – Estereorregularidade dos Polímeros



Fonte: MANO (1985)

Os polímeros também são classificados quanto à sua aplicabilidade, de acordo com a sua estrutura química, com o método utilizado na preparação, características tecnológicas e desempenho mecânico (CANEVAROLO, 2006; MANRICH, 2005).

De acordo com sua estrutura química, observa-se as cadeias, se são carbônicas ou heterogêneas. Os polímeros de cadeia carbônica são as poliolefinas, os dienos, os polímeros estirênicos, polímeros clorados, fluorados, acrílicos, polivinil ésteres e poli(fenol-formaldeídos). Os polímeros de cadeia heterogênea são os poliésteres, poliéteres, policarbonato, poliamidas, poliuretano, aminoplásticos, derivados da celulose, siliconas (CANEVAROLO, 2006).

Conforme os métodos de preparação existem duas classes importantes: os polímeros de adição e os polímeros de condensação. Na polimerização por adição, durante a formação, reação dos monômeros, não ocorre perda de massa na forma de compostos de baixo peso molecular, considerando-se a conversão total, o polímero formado tem mesmo peso do monômero adicionado. Na polimerização por condensação, os polímeros originam-se de dois grupos funcionais reativos e eliminam moléculas de baixo peso molecular como água, amônio, ácido clorídrico, etc (CANEVAROLO, 2006).

Quanto ao comportamento mecânico os polímeros dividem-se em plásticos (termoplásticos, termorrígidos, baroplásticos), elastômeros e as fibras. Os plásticos são polímeros sólidos na temperatura de utilização ou aplicação. Os elastômeros podem deformar-se na temperatura ambiente no mínimo duas vezes o comprimento inicial, porém, retornam ao tamanho original sem sofrer deformação. Esses polímeros geralmente possuem cadeias flexíveis amarradas umas às outras com baixa densidade de ligações cruzadas, enquanto as fibras, são polímeros orientados e por isso apresentam ótima resistência mecânica, geralmente são utilizadas na forma de fios (CANEVAROLO, 2006).

Ao avaliar os polímeros relacionando seu desempenho mecânico, deve-se levar em conta a forma de aplicação ou utilização, além da sua forma final, esta classificação também envolve o custo de fabricação de cada polímero. Por exemplo, um termoplástico convencional como o polietileno, possui baixo custo, baixo nível de exigência mecânica, alta produção, facilidade de processamento, enquanto que um termoplástico de engenharia é utilizado para a fabricação de produtos para aplicações em dispositivos mecânicos, que exige polímeros de alta resistência mecânica, alta tenacidade e excelente estabilidade dimensional (CANEVAROLO, 2006).

3.1.3 Peso Molecular

O peso molecular ou o tamanho da cadeia de um polímero é uma característica que rege suas propriedades e os direciona para as possíveis aplicações. Os polímeros comerciais sempre apresentam cadeias de diferentes tamanhos e por isso, na prática seu peso molecular é tratado como peso molecular médio. Quanto maior a variação no tamanho das cadeias contidas em um polímero, maior a sua polidispersividade. Os polímeros são todos polidispersos, a polidispersividade é originada no processo de polimerização, devido às variações das condições cinéticas, como: concentração do iniciador, temperatura, pressão, viscosidade do meio e do tempo. A polidispersividade está relacionada à variedade de pesos moleculares presentes numa substância (MANRICH, 2005; CANEVAROLO, 2006).

O peso molecular é uma importante característica, pois através da variação dele, muitos materiais ou *grades* de materiais podem ser polimerizados apresentando a mesma estrutura química, porém com propriedades diferentes. Um exemplo é o polietileno de baixa densidade, existem vários tipos deste polímero disponíveis comercialmente e a diferença entre cada *grade* é o seu peso molecular e a sua distribuição de peso molecular (polidispersão).

Os polímeros apresentam pesos moleculares acima de 10.000 (Tabela 1) (MANRICH, 2005; CANEVAROLO, 2006).

Tabela 1 - Faixa de pesos moleculares médios

<i>Polímeros</i>	<i>Faixa de Pesos Moleculares Médios</i>
Polietileno de baixa densidade	Mn entre 20.000 e 40.000
Polietileno de alta densidade	Mn entre 20.000 e 60.000
Polipropileno	Mn entre 30.000 e 50.000
Poliamida 66	Mn entre 10.000 e 40.000
Policarbonato	Mn entre 15.000 e 40.000

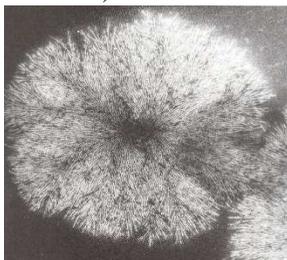
Fonte: MANRICH (2005)

3.1.4 Cristalinidade e Grau de Cristalização

Os polímeros constituem-se em fases cristalinas e amorfas. Os polímeros considerados amorfos não possuem fases cristalinas, porém, quando considerados cristalinos, geralmente apresentam as duas fases e são chamados de polímeros semicristalinos. Por apresentarem certo grau de cristalinidade, os polímeros apresentam além da temperatura de fusão cristalina, a temperatura de transição vítrea. A temperatura de transição vítrea é a temperatura de passagem da fase vítrea (rígida e desordenada) para a fase móvel (borrachosa), que pode ser moldada, sem ocorrer mudança na estrutura. A temperatura de fusão cristalina ocorre a partir da transição vítrea, quando ocorre o desaparecimento das regiões cristalinas, ou seja, ocorre a mudança do estado borrachoso para o estado fundido. (CANEVAROLO, 2006; MARNRICH, 2005; SIMAL, 2002).

Para o melhor entendimento, uma molécula apresenta forma de acordo com os espaços existentes entre as moléculas vizinhas. Durante a solidificação da massa polimérica, cristais ou cristalitos são formados a partir de moléculas dobradas entre si e empilhadas umas sobre as outras. A partir de um cristal, outros cristais são formados ordenadamente. O cristal inicial é chamado de núcleo. A partir do núcleo, o conjunto de cristais formados recebe o nome de esferulito. Os cristalitos são organizados radialmente em referência ao primeiro cristal formado. As regiões amorfas estão situadas entre os esferulitos (Figura 7) (MANRICH, 2005; SIMAL, 2002).

Figura 7 – Esferulito verificado por Microscopia Eletrônica de Varredura (Escala Micrométrica)



Fonte: SHIGUE (2007)

A cristalinidade ou quantidade de cristais existentes em um polímero pode variar dependendo das características do polímero e da cinética de cristalização. Um exemplo que pode ser citado é o polietileno de baixa densidade (PEBD) e o polietileno de alta densidade (PEAD). O PEBD é ramificado e o PEAD é linear. As ramificações existentes no PEBD impedem a ordenação e a velocidade de organização das moléculas

durante a formação dos cristais, por isso, o percentual de cristalinidade deste polímero é menor que o PEAD. O PEBD apresenta cristalinidade entre 40 e 65% enquanto que o PEAD apresenta variações entre 85 e 95%. Esses valores são de acordo com o mesmo peso molecular e distribuição. Os tamanhos dos grupos laterais e a taticidade também afetam a cristalinidade do polímero (MANRICH, 2005).

Na Tabela 2 está apresentado o grau de cristalinidade, taxa de crescimento dos cristais e temperatura de fusão cristalina de alguns polímeros.

Tabela 2 – Cristalinidade de Alguns Polímeros

Polímero	Máximo grau de cristalinidade (%)	Máxima taxa de crescimento (mm/s)	Temperatura de fusão cristalina (°C)
PEAD	90	33	141
Nylon 6	35	3	229
PP	65	0,33	183
PET	50	0,12	270
PC	25	0,0002	267

Fonte: SHIGUE (2007)

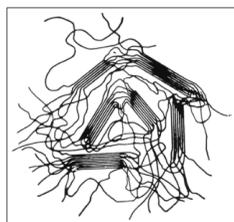
Nas regiões cristalinas, as moléculas estão organizadas mais próximas umas das outras, por isso, as forças intermoleculares são maiores, deixando a massa mais unida e resistente às ações externas (MANRICH, 2005; SIMAL, 2002).

3.1.5 Morfologia

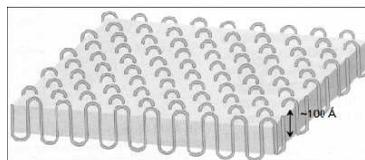
As regiões cristalinas de um polímero possuem dimensão entre 10 a 200 Å e devido ao seu tamanho ser muito pequeno é chamado de cristalito. Inicialmente, o arranjo dos cristalitos de um polímero era chamado de “micela franjada”, pois os cristalitos pareciam feixes de cadeias alinhadas paralelas entre si. Este modelo explicava de forma simples o grau de cristalinidade, ou seja, a proporção de regiões cristalinas e amorfas de um polímero, porém, com o passar do tempo, descobriu-se que as cadeias se arranjavam dobradas entre si, na forma de lamelas dobradas, então o arranjo dos cristalitos passou a ser chamado de

cadeia dobrada lamelar. Na Figura 8 seguem exemplos dos dois tipos de arranjos ou estruturas cristalinas (MANRICH, 2005, SIMAL, 2002).

Figura 8 – Arranjos ou Estruturas Cristalinas



Micela franjada



Cadeias dobradas lamelares

Fonte: SHIGUE (2007)

3.2 POLIPROPILENO

O polipropileno é um polímero semicristalino obtido pela polimerização do propileno. Foi desenvolvido em 1954 e comercializado a partir de 1957. A primeira empresa que comercializou o polipropileno foi a Montecatini, em Ferrara, na Itália. O polipropileno é utilizado em diversas aplicações com preço de materiais *commodities*. No Brasil, compõe cerca de 23% dos termoplásticos consumidos e além disso, é um dos plásticos *commodities* de maior crescimento, alta qualidade e ampla faixa de aplicações, competindo com os plásticos de engenharia, ou seja, materiais avançados (MANRICH, 2005).

A polimerização do polipropileno ocorre em fase gasosa, neste processo são adicionados catalisadores ativos e estéreo-seletivos que controlam a reação durante a produção do polímero na forma granulada. A adição de cargas, agentes nucleantes, geração de orientação molecular ou adição de borrachas para o controle de tenacidade e rigidez muitas vezes é necessária, fornecendo ao polipropileno características próximas aos materiais de engenharia (MANRICH, 2005; CAMPO, 2008).

O polipropileno é um produto comercial utilizado na produção de não-tecidos até peças injetadas. Na área de embalagens é muito utilizado na produção de filmes mono e biorientados, rafia e filamentos. Na aplicação como embalagens rígidas, é empregado na fabricação de frascos e garrafas sopradas, tampas e caixas injetadas e chapas para termoformação de potes e bandejas. Na fabricação de frascos e garrafas sopradas, o polipropileno é usado tanto em extrusão ou coextrusão, como

também em processo de injeção com bioorientação. Em termoformagem, pode ser usado em processo à vácuo, por pressão e no sistema conhecido como termoformação um pouco abaixo do ponto de fusão cristalina (SPPF – *solid phase pressure forming*) (SARANTÓPOULOS et al, 2002).

Segundo Manrich (2005), o polipropileno tem seu desempenho limitado devido a sua baixa temperatura de transição vítrea, por isso, é adicionada à sua matriz a borracha etileno propileno. Com o surgimento de novas tecnologias de polimerização e com a competitividade na criação de polímeros mais resistentes, foram desenvolvidos sistemas mais efetivos para a estabilização do polipropileno.

O polipropileno virgem ao sair do reator está sujeito à degradação tanto pela temperatura durante o processamento ou utilização na presença de oxigênio, como pelos raios ultravioletas (UV). Essa oxidação é exotérmica e pode ser evitada com a adição de partes por milhão de aditivos antioxidantes no reator, durante a polimerização, antes da secagem e estocagem. O fabricante, normalmente, adiciona aditivo antioxidante no processo de transformação, a concentração depende do tipo de processamento a ser utilizado (MANRICH, 2005).

3.2.1 Estrutura do Polipropileno

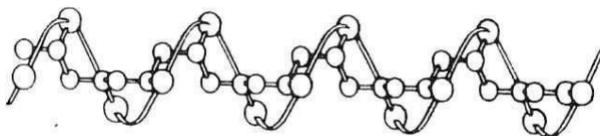
O polipropileno pode apresentar diferentes configurações conforme a técnica utilizada em sua fabricação. Através da técnica Ziegler-Natta, sua configuração pode ser isotática (i-PP), atática (a-PP) e sindiotática (s-PP) (MANRICH, 2005). Com o desenvolvimento dos catalisadores metalocênicos, também pode ser obtido com estrutura isobloco e estereobloco (ABREU, 2004).

A estrutura e características do polipropileno dependem da sua estrutura molecular, do processo utilizado para a sua transformação e da morfologia resultante de seu processamento (MANRICH, 2005).

O polipropileno isotático é o tipo mais comum produzido comercialmente e a forma de polimerização mais importante é a técnica que utiliza catalisadores Ziegler-Natta, por apresentar distribuição de massa molecular larga e isotaticidade acima de 95% (ABREU, 2004). A cristalização deste polímero ocorre em uma taxa de 30% e 65%, dependendo da configuração. Esta diferença da taxa de cristalização também depende de vários outros fatores, como: cinética de cristalização, peso molecular, distribuição de peso molecular, se o polímero é homopolímero ou copolímero, aditivação, grau de orientação molecular, efeito da cristalização devido ao cisalhamento (MANRICH, 2005).

O polipropileno isotático possui morfologia cristalina em maior quantidade na forma alfa, por sua maior estabilidade. A forma beta e a forma gama também são encontradas, porém em menor quantidade. As formas cristalinas são diferentes devido à estrutura da célula unitária, a forma alfa é uma célula monoclínica, a beta é hexagonal e a gama triclínica ou ortorrômbica. Quanto à conformação, todas as formas cristalinas apresentam conformação helicoidal (Figura 9) com distância de repetitividade de 6,5 Å (MANRICH, 2005).

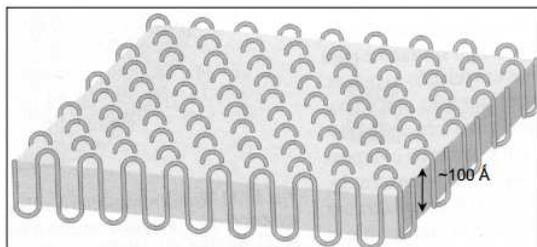
Figura 9 - Conformação helicoidal de cristalização da molécula isotática do polipropileno.



Fonte: LUGÃO (2004)

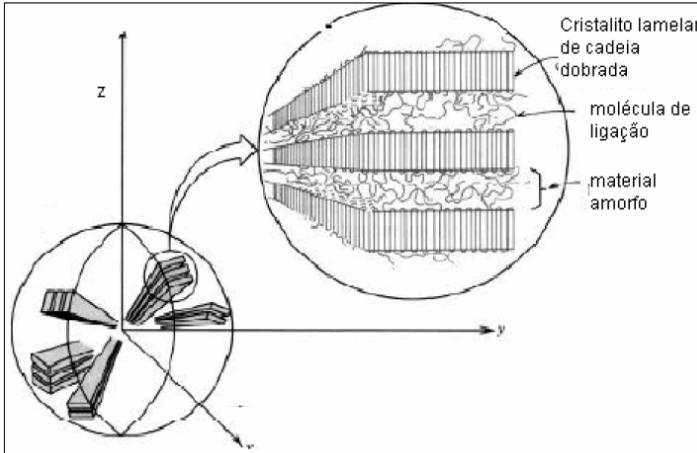
As lamelas do polipropileno (Figura 10) são cadeias moleculares dobradas. As lamelas do polipropileno, a partir do estado fundido, crescem de um ponto e seguem em todas as direções, formando esferulitos. O crescimento da lamela é unidimensional a partir do núcleo de um cristal.

Figura 10 - Representação de uma lamela formada pela justaposição de cadeias de polipropileno isotático.



Fonte: ABREU (2004)

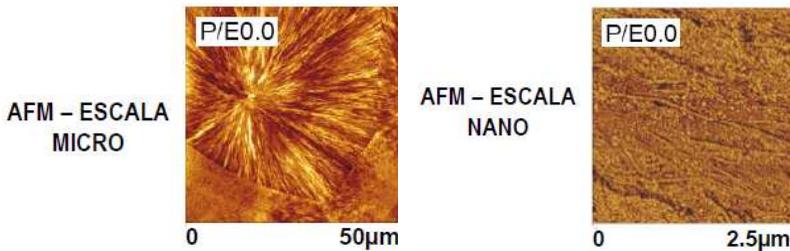
Figura 11 - Representação da morfologia da microestrutura da lamela do polipropileno



Fonte: ABREU (2004)

A morfologia da microestrutura da lamela está representada na Figura 11, onde é possível verificar as regiões cristalinas constituídas pelas cadeias dobradas e as regiões amorfas entre as cadeias dobradas (ABREU, 2004) e na Figura 12 verifica-se a formação de esferulitos de polipropileno a partir de lamelas do estado fundido por meio de imagens de microscopia de força atômica (AFM) (MAZZOLA, 2010).

Figura 12 - Formação de esferulitos de polipropileno a partir de lamelas do estado fundido



Fonte: MAZZOLA (2010)

3.2.2 Cristalização Por Cisalhamento

O polipropileno possui facilidade de cristalização durante o cisalhamento. No estado fundido, quando passa pelos canais da matriz da extrusora, sofre deformação elástica acentuada. Nestes canais, a taxa de cisalhamento é alta e, além disso, existem tensões normais causadas pela direção do fluxo. As cadeias do polipropileno nestas condições se orientam no sentido do fluxo e quando existem altas taxas de cisalhamento, quase todas as moléculas se alinham, ficando muito próximas e estáveis. Assim ocorrem pontos de nucleação, iniciando o crescimento de um cristalito. Os cristalitos formados agem como agentes nucleantes e aceleram a cristalização do polipropileno fundido (MANRICH, 2005).

A cristalização inicia entre a temperatura de fusão cristalina e transição vítrea do polipropileno, a maioria dos polímeros cristaliza 10°C abaixo da temperatura de fusão cristalina e 30°C acima da temperatura de transição vítrea. Perto da temperatura de fusão a taxa de cristalização é lenta, pois os núcleos de cristais formados podem ainda serem dissociados devido à alta entropia do sistema. Conforme a temperatura diminui, os núcleos apresentam maior estabilidade, devido a menor mobilidade dos segmentos de cadeias e a cristalização é favorecida (ABREU, 2004).

3.2.3 Propriedades Típicas do Polipropileno

O polipropileno apresenta propriedades diferentes conforme sua estrutura, ou seja, quantidades de eteno, propeno, borracha de etileno-propileno (EPR), por isso, são classificados em polipropileno homopolímero, copolímero randômico e copolímero heterofásico (resistentes ao impacto). Os homopolímeros possuem cadeias formadas somente por propeno, são estruturas simples com faixas de propriedades curtas, quando comparadas aos outros tipos de polipropileno. O copolímero randômico é formado por propeno e aproximadamente 6% de eteno, apresenta mais flexibilidade e transparência, pois é composto por eteno e outra olefina, na maioria das vezes o etileno, o etileno na cadeia auxilia na formação de defeitos na fase cristalina, dificultando a cristalização, sendo a cristalização mais lenta, menor será a temperatura de fusão e maior será a transparência e o brilho do material. Por fim, os copolímeros com maior resistência ao impacto ou heterofásico, recebem na composição de 40% em peso de EPR, formando uma fase bem difundida na matriz. O EPR possui cerca de 50% em peso de etileno, por tanto, o etileno representa 20% da composição, apresentando boa

resistência ao impacto. O polipropileno heterofásico é produzido em duas etapas: na primeira etapa é realizada a síntese do homopolímero e na segunda etapa ocorre a mistura de etileno e propileno copolimerizada no mesmo sistema catalítico com formação da borracha, este tipo de polipropileno é mais resistente ao impacto porque possui em sua matriz cristalina um componente amorfo (elastômero) disperso. (MANRICH, 2005; ABREU, 2004).

O polipropileno homopolímero apresenta ponto de fusão cristalina em torno de 140°C à 150°C, para os outros tipos de polipropileno, as temperaturas de fusão cristalina são de aproximadamente 135°C para o copolímero randômico e 151°C para o copolímero heterofásico. Estes polímeros possuem temperatura de transição vítrea entre +10 à -20 °C, por isso, são quebradiços nesta faixa de temperaturas (SARANTÓPOULOS et al, 2002).

O polipropileno homopolímero apresenta boa barreira ao vapor d'água, média barreira a gases, boa resistência a óleos, gorduras e produtos químicos, boa resistência à abrasão e boa estabilidade térmica. Algumas desvantagens são: sensibilidade à degradação oxidativa às altas temperaturas, se degrada pela ação da luz ultravioleta e por agentes ionizantes (SARANTÓPOULOS et al, 2002).

Os tipos de polipropileno mais utilizados para sacolas e embalagens de filmes laminados com aplicação na área alimentícia são os homopolímeros. São adicionadas nesses filmes pequenas quantidades de aditivos antibloqueio e deslizantes para amplificar a produtividade e melhorar o manuseio, além de estabilizantes como os aditivos antiestáticos, quando necessário (MANRICH, 2005).

3.3. ADITIVOS

A aplicação de aditivos nos materiais poliméricos deve-se a necessidade de aumentar a produtividade ndos equipamentos, auxiliar no processamento, melhorar as propriedades superficiais, o manuseio e vida útil das embalagens finais. Alguns aditivos são indispensáveis para a obtenção de boas características de processamento e aplicabilidade. O fator mais importante e que determina o desempenho de um aditivo é a compatibilidade dele com o polímero. Existem situações onde a migração do aditivo para a superfície do polímero por difusão é necessária para atribuir características superficiais de deslizamento, anti-estáticas. Em outras situações, a difusão dos aditivos para a superfície ou a perda por evaporação, fluorescência ou lixiviação provoca falha prematura no material (GARRIDO et al., 1999; PELOSO et al, 1998).

Segundo Manrich (2005), os principais aditivos utilizados nos processos de polimerização ou transformação do polipropileno, são:

- Plastificantes, borrachas, agentes nucleantes e cargas – polipropilenos homopolímeros e copolímeros são materiais semicristalinos que são manufaturados para a obtenção de diferentes níveis de rigidez, a rigidez pode ser ajustada com a adição destes aditivos.
- Nucleantes - são incorporados ao polipropileno no estado fundido para aumentar a taxa de cristalização (BULHÕES, 2011);
- Clarificantes – o polipropileno é translúcido, a adição de clarificantes pode melhorar as propriedades óticas, como a transparência;
- Modificadores – auxiliam na redução e estreitamento da distribuição do peso molecular, modificando a processabilidade e propriedades finais do material;
- Antiestáticos – auxiliam na minimização de cargas estáticas, previnem o acúmulo de cargas eletroestáticas nos filmes, principalmente durante o processamento;
- Deslizantes – controlam as propriedades de superfície, reduzindo o atrito superficial (fricção e adesão);
- Neutralizadores - neutralizam resíduos de agentes provenientes da catálise do polipropileno, previnem a corrosão dos equipamentos;
- Biocidas – previnem o crescimento de organismos biológicos na superfície do polipropileno;
- Antibloqueios – facilitam a abertura de embalagens, pois interagem na superfície do filme, resultando em microrugosidade, diminuindo a área de contato;
- Desmoldante – facilitam a ejeção de peças injetadas, também são utilizados nos processos de sopro, compressão e rotomoldagem;
- Estabilizantes UV – protegem os produtos plásticos, sob a ação da radiação UV, proporcionando maior durabilidade;
- Auxiliares de fluxo – auxiliam no processamento do polímero, aumentando a produtividade, diminuindo o acúmulo de material no lábio da matriz, além de melhorar as características superficiais do filme;
- Antifog – utilizado para evitar a formação de gotas na superfície interna e externa da embalagem final, causadas pela condensação da água;
- Retardantes de Chama – modificam o comportamento dos filmes quando submetidos ao fogo.

3.3.1 Aditivos Deslizantes

Aditivos deslizantes são conceituados como substâncias químicas, geralmente amidas de ácidos graxos, que são misturados aos polímeros para formar uma camada superficial fina e invisível, com a finalidade de diminuir o coeficiente de fricção dos filmes, facilitando seu deslizamento. Os deslizantes têm a função de lubrificar a superfície dos filmes durante e após o processamento para reduzir o atrito da superfície e facilitar o movimento relativo das camadas de filme ou filme-metal, por tanto, diminuem a aderência entre os próprios filmes, facilitando o processo de empacotamento em alta velocidade (GARRIDO et al, 1998; RAWLS et al, 2002; HOÀNG et al, 2004; DROBNY, 2007).

Os aditivos deslizantes possuem compatibilidade limitada com o polímero e por isso, migram para a superfície promovendo um revestimento que reduz o coeficiente de fricção. A compatibilidade ou incompatibilidade de um aditivo com a matriz polimérica é um parâmetro essencial que determina o seu desempenho (GARRIDO et al, 1998; RAWLS et al, 2002; HOÀNG et al, 2004; DROBNY, 2007).

No processamento, polímero e aditivo deslizante são compatíveis durante a fusão cristalina, porém, quando esta mistura é resfriada à temperatura ambiente, forma-se uma solução meta-estável, que será alterada ao longo do tempo. A maior fração do aditivo é segregada na matriz do polímero na forma de glóbulos ou gotículas e por incompatibilidade, a migração é produzida a partir da matriz até a superfície do polímero através das regiões amorfas entre os esferulitos. Devido esse comportamento, é necessário o ajuste correto dos aditivos deslizantes na mistura, pois o excesso ou a falta pode gerar um produto final com propriedades superficiais indesejáveis (GARRIDO et al, 1997; 1998).

Para prevenir ou controlar o comportamento dos aditivos deslizantes nos polímeros, é muito importante conhecer as propriedades de solubilidade e difusão do aditivo deslizante utilizado e o tipo de poliolefina (GARRIDO et al, 1997; 1998).

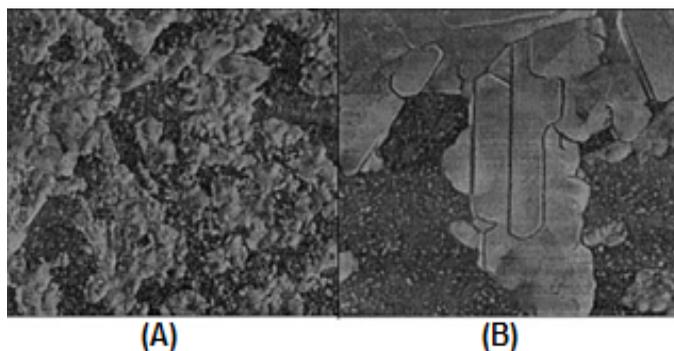
3.3.2 Amidas

As amidas são compostos nitrogenados podendo ser derivados de ácidos carboxílicos que possuem em sua estrutura uma longa cadeia carbônica contendo de dezesseis a vinte e quatro átomos de carbono. Podem ser saturadas ou insaturadas (LOPES, 2009).

A principal característica que leva a utilização de amidas como aditivos deslizantes deve-se ao grupo NH, este grupo apresenta característica polar e sua presença na estrutura da amida a torna incompatível com os materiais poliolefinicos, que são apolares. Devido à diferença de polaridade entre polímero e amida, após a extrusão dos filmes ocorre à diminuição da solubilidade da amida conforme o material polimérico é resfriado e como consequência, inicia-se a migração e a cristalização da amida na superfície do filme (Figura 13).

A cristalização ocorre de forma ordenada com a formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas. Na medida em que ocorre a deposição das primeiras moléculas de amidas na superfície do filme, as moléculas seguintes são coordenadas pelo grupo NH que se situa na superfície do filme, formando as pontes de hidrogênio (MESQUITA et al, 2010; POISSON et al, 2009).

Figura 13 - Imagem de microscopia de força atômica de filme de polietileno e erucamida após 7 dias de armazenamento. (A) área de varredura de 5 mm² e (B) 1,5 mm².

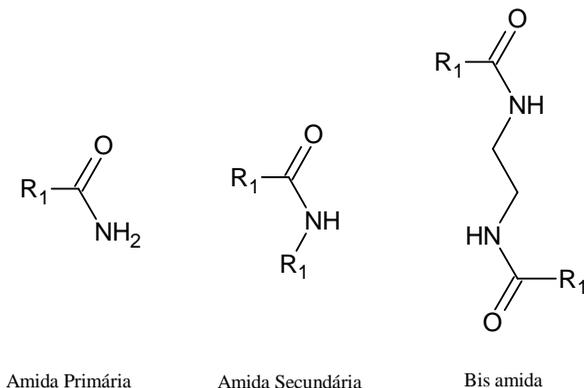


Fonte: RAMIREZ et al (2005)

O efeito das amidas sobre a propriedade de massa do polímero não é significativo, somente as propriedades superficiais são afetadas, pois a quantidade de amida adicionada à composição do filme para a obtenção de um efeito de deslizamento aplicável pode variar de 500 a 2000 ppm em massa (ppm = mg/kg), uma quantidade muito pequena (MESQUITA et al, 2010; POISSON et al, 2009).

As amidas utilizadas como aditivos deslizantes podem ser primárias, secundárias, ou bis amidas (Figura 14).

Figura 14 - Estrutura das principais amidas utilizadas como aditivos deslizantes



Fonte: Autor, 2014

A erucamida, oleamida e a estearamida são as amidas mais utilizadas devido à eficiência na redução do coeficiente de fricção e à boa estabilidade térmica. Estas amidas são produzidas a partir dos ácidos graxos erúcido, oleico e esteárico, respectivamente. (DROBNY, 2007; MURPHY, 2001).

As taxas de migração das amidas nos polímeros, variam de acordo com o tipo de amida, estrutura do polímero, concentração de amida na composição e a temperatura durante o processo. A erucamida e a oleamida são amidas insaturadas primárias que migram para a superfície dos polímeros a uma taxa considerada eficiente e reduzem o coeficiente de fricção ou atrito para 0,2 ou menos. A estearamida é outra amida primária que também pode ser utilizada, porém apresenta maior eficiência no polímero acrilonitrila butadieno estireno (ABS). Amidas que apresentam moléculas maiores podem apresentar taxas de migração muito lentas, em filme multicamadas, uma taxa de migração muito lenta pode limitar o efeito de deslizamento em uma das camadas do filme. Um exemplo são as amidas secundárias como a oleil palmitamida e a estearil erucamida, estas amidas migram através de um filme de polipropileno copolímero, mas não migram através de núcleos de polipropileno homopolímero, por isso não são utilizadas neste tipo de polímero, mas são aplicadas em polímeros estirênicos e no policloreto de vinila (FINK, 2007).

A estabilidade térmica é muito importante na escolha de uma amida como aditivo deslizante, se a amida não for estável em altas temperaturas, poderá ocorrer perda da amida por degradação térmica, mudança de cor e odor no polímero (FINK, 2007).

Na Tabela 3 estão apresentadas as principais amidas comercializadas com função deslizante com seus respectivos pontos de fusão.

Tabela 3 - Principais amidas empregadas como deslizantes em poliolefinas

Amida	Fórmula	Ponto de Fusão (°C)
Oleamida (OR)	$C_{17}H_{33}C(O)NH_2$	66 – 72
Erucamida (ER)	$C_{21}H_{41}C(O)NH_2$	75 – 82
Estearamida (SR)	$C_{17}H_{36}C(O)NH_2$	96 – 102
Behenamida (BR)	$C_{21}H_{43}C(O)NH_2$	108 – 112
Oleil palmitamida	$C_{18}H_{35}NH(O)C_{16}H_{31}$	60 – 66
Estearil erucamida	$C_{18}H_{37}NH(O)C_{22}H_{41}$	70 – 75

Fonte: GARRIDO et al (2000); POLINTER (2010)

A escolha de uma amida adequada para cada tipo de polímero depende do conhecimento do mecanismo de migração das mesmas, assim como é preciso conhecer o que se espera de resultados para a aplicação do polímero.

3.3.3. Mecanismos de difusão das amidas

Os mecanismos de difusão das amidas são estudados há vários anos por muitos estudiosos, porém, a difusão pode ser influenciada pela diferença na morfologia do polímero (estado cristalino e amorfo), pelo tipo de amida, pela solubilidade e pela velocidade de migração. Além disso, a velocidade de migração depende também dos parâmetros moleculares da amida (peso molecular e polidispersão) e da microestrutura (grau de cristalinidade) da matriz polimérica (POISSON et al, 2009; WAKABAYASHI et al, 2006).

Em 1997, Garrido et al, estudou a difusão da erucamida em polipropileno isotático e concluiu que a difusão da erucamida não obedecia nenhum modelo de Fick e não poderia ser explicado por um modelo de difusão simples, devido à complexidade da morfologia, a textura do polipropileno, da natureza do aditivo (que é incompatível com

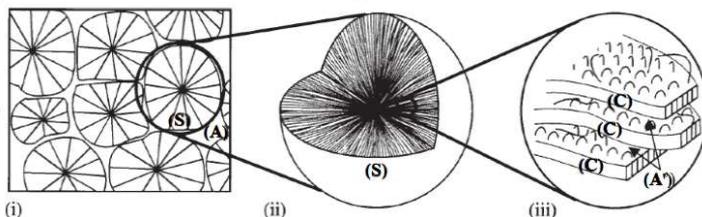
o polímero) e da termodinâmica e suas interações. Garrido et al (2000) interpretou a difusão da erucamida como um processo global com superposição linear de fenômenos independentes, ou seja, a migração da erucamida deve ocorrer por dois caminhos diferentes e por isso apresenta dois coeficientes de difusão.

Wakabayashi et al (2006), avaliou um novo modelo de difusão das amidas erucamida e beheamida em filmes de polipropileno em pressão atmosférica com temperaturas entre 40 e 70°C. No estudo verificou-se dois modelos de transporte, um entre as regiões cristalinas e outro nas regiões amorfas do polipropileno.

Segundo Wakabayashi et al (2006), o modelo ideal para descrever um processo de migração sob pressão atmosférica deveria ser governado pela 2ª Lei de Fick, que diz que a concentração deve variar com o tempo porém, após o comparativo dos resultados reais e teóricos, os autores verificaram diferenças entre os valores e concluíram que a 2ª Lei de Fick não poderia ser utilizada para explicar o processo de migração completamente.

No estudo de Wakabayashi et al (2006), o modelo de difusão teórico das amidas foi modificado e os autores concluíram que o aditivo é dissolvido na região amorfa primeiramente e quando a solubilidade de saturação é alcançada, a dissolução se torna impossível e o aditivo além da sua solubilidade migra para a superfície do filme a uma determinada velocidade de acordo com o processo de difusão. Esta velocidade de migração deve ser tratada de forma diferente para os aditivos deslizantes nos esferulitos (S) e nas regiões amorfas entre os esferulitos (A). Os esferulitos são formados por cadeias dobradas das regiões cristalinas (C) e entre as cadeias dobradas dos esferulitos existem regiões amorfas, os aditivos também existem nestas regiões (A'), e por isso, o modelo de difusão deve considerar as regiões amorfas e cristalinas (Figura 15).

Figura 15 - Estrutura interna do polipropileno: (i) esferulitos; (ii) estrutura interna de um esferulito; (iii) cadeia dobrada das regiões cristalinas.



Fonte: WAKABAYASHI et al (2006)

Para o ajuste do modelo, Wakabayashi et al (2006) considerou que uma quantidade de aditivo em excesso fica restringida nas regiões amorfas das cadeias dobradas dos esferulitos e migra lentamente. O restante de aditivo em excesso situado nas regiões amorfas entre os esferulitos migra em velocidade superior. O grau de restrição dentro dos esferulitos supõe-se que aumenta de acordo com a concentração inicial de aditivo. Para os autores, a modificação do modelo explicou bem os perfis de migração das amidas erucamida e beheamida no polipropileno em pressão atmosférica e os resultados experimentais e calculados ficaram próximos.

3.4 PROPRIEDADES IMPORTANTES DE APLICAÇÃO PARA FILMES DE POLIPROPILENO

São muitas as propriedades necessárias para a aplicabilidade de filmes de poliolefinas termoplásticas, inclusive para os filmes de polipropileno. O coeficiente de fricção, a energia superficial e a resistência à selagem são propriedades de extrema importância para o bom desempenho dos filmes de polipropileno destinados aos processos de impressão e laminação, inclusive para empacotamento automático. Neste capítulo, estas propriedades serão relacionadas à concentração de aditivos deslizantes à base de amidas e seus efeitos nos processos anteriores à formação da embalagem final.

3.4.1 Coeficiente de Fricção ou Atrito

Segundo Amaral (2013), no século XX ocorreu um grande avanço no conhecimento da mecânica dos sólidos e novas teorias dos fenômenos foram desenvolvidas. Neste contexto duas manifestações foram consideradas entre a interação de duas superfícies: a dissipação de energia e as mudanças das características durante o deslizamento ou escorregamento.

A dissipação de energia é a resistência ao movimento entre duas superfícies, que representa o coeficiente de fricção ou atrito. A dissipação de energia devido ao movimento resulta na liberação de calor durante o contato e geração de ruído (AMARAL, 2013).

As mudanças das características ocorrem durante o deslizamento ou escorregamento de duas superfícies e provoca a alteração nas características superficiais, as superfícies tornam-se mais lisas ou mais rugosas. A dureza também pode ser alterada e certa quantidade de material pode ser perdida (desgaste) durante o deslizamento. Dependendo

do processo, essas mudanças de características (atrito e desgaste) superficiais podem ser positivas ou negativas (AMARAL, 2013).

Atualmente a norma ASTM D 1894-14 para filmes plásticos define força de atrito ou fricção como a força tangencial para a interface de dois corpos, onde existe a ação de uma força exterior. Um corpo se move ou se desloca em relação ao outro e, coeficiente de atrito ou fricção como a razão entre a força de resistência ao movimento tangencial entre dois corpos e a força normal que pressiona tais corpos.

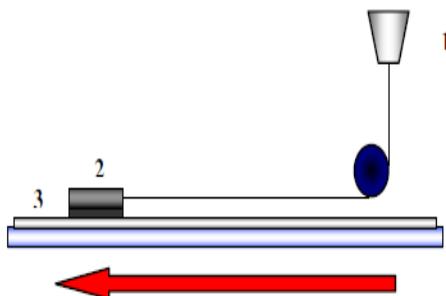
O coeficiente de fricção ou atrito utilizado como parâmetro de qualidade em filmes de poliolefinas termoplásticas é denominado COF. Neste contexto, ele é conceituado como a interação entre duas superfícies em movimento contrário uma da outra e esse movimento pode ser entre filme-filme ou filme-metal. As características de superfície das duas faces do filme são importantes, pois dependendo da aplicação do filme, uma ou as duas faces estarão em contato com os rolos dos equipamentos (SARANTÓPOULOS et al, 2002).

O COF é um parâmetro adimensional indicando à resistência da superfície de um filme deslizando sob outro ou sob outro objeto. Esse parâmetro é resultante de dois fenômenos: o fenômeno mecânico, devido ao processo de deformação e o fenômeno de adesão, originado pela interação atômica, molecular e intermolecular do contato entre as superfícies. Existem muitas variáveis que podem influenciar o coeficiente de fricção como: a pressão que atua na superfície, a área de contato ou rugosidade dos filmes, a velocidade do deslizamento, a temperatura e a dureza dos filmes (SHULER et al, 2004).

Para medir o coeficiente de fricção são necessários equipamentos que permitam simular o deslizamento dos filmes, comparando-os com o deslizamento necessário durante os processos de fabricação das embalagens.

Na Figura 16 observa-se a ilustração das partes mais importantes de um equipamento de medição de COF, onde em (1) está representada a célula de carga, em (2) o carrinho emborrachado utilizado para prender o corpo de prova e em (3) a mesa onde o carrinho irá deslizar, nesta mesa pode-se anexar outro corpo de prova ou realizar a análise do filme sobre a própria mesa. Por fim, o equipamento é acionado e o carrinho percorre toda extensão da mesa, fornecendo as medidas de COF (SARANTÓPOULOS et al, 2002).

Figura 16 - Desenho de dispositivo para determinação de COF. 1- célula de carga, 2 - carrinho emborrachado, 3 – filme na mesa.



Fonte: POLINTER (2010)

A importância do controle de COF deve-se aos processos de conversão (impressão, laminação ou empacotamento do produto final), onde os filmes plásticos entram em contato com inúmeras superfícies (rolos, guias, colarinhos) sobre as quais geram forças de atrito que se opõem a seu deslocamento. À medida que a resistência ao deslizamento aumenta observa-se a presença de defeitos, como: riscos superficiais que afetam o brilho do filme; deformação e tensionamento do filme, prejudicando o processo de impressão, ocasionando a sobreposição de cores; ruptura do filme provocando a interrupção do processo. Esses defeitos causam problemas de qualidade, aumento do refugo do processo e paradas de máquina, promovendo atrasos na produção. Em geral, para processos de empacotamento automático o coeficiente de fricção requerido é em torno de 0,20 (SARANTÓPOULOS et al, 2002; POLINTER, 2010).

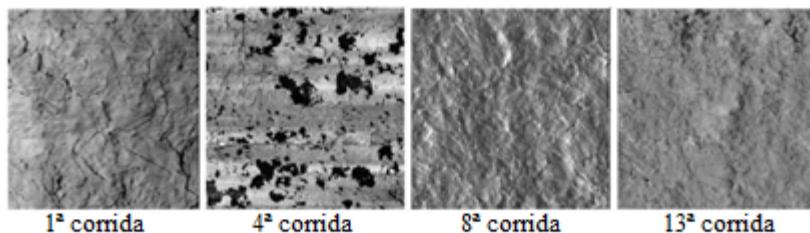
O polipropileno, assim como todas as poliolefinas, não apresenta COF adequado para os processos acima citados, por isso, para a obtenção de um COF aplicável, é necessário a adição de aditivos deslizantes no processo de polimerização ou transformação. A presença de outros aditivos na composição de um filme polimérico pode afetar o efeito dos aditivos deslizantes. Os antibloqueios, geralmente a base de sílica sintética, são utilizados para diminuir a área de contato entre os filmes, evitando o bloqueio, essa alteração em proporção correta contribui para a redução do COF, porém, como as sílicas sintéticas são porosas, possuem a capacidade de absorver as amidas, reduzindo a migração das amidas, atrapalhando a redução do COF. Os aditivos antiestáticos, como o

monoesterarato de glicerol, são utilizados para diminuir a estática que os filmes absorvem quando passam pelos rolos dos equipamentos, este aditivo, assim como o aditivo deslizante, também migra para a superfície do filme, porém, a presença de ambos produz um fenômeno de competição e a consequência direta é que tanto o deslizante quanto o antiestático, apresentam menor eficácia (SARANTÓPOULOS et al, 2002; POLINTER, 2010).

As condições de processamento dos filmes também podem influenciar na migração dos aditivos deslizantes. O tempo de armazenamento dos filmes após o processo de extrusão também deve ser considerado, filmes de polietileno armazenados por quatro dias apresentam o dobro da concentração de amidas nas duas superfícies comparado aos filmes recém-produzidos, ou seja, é necessário um tempo de repouso dos filmes para que os aditivos deslizantes migrem para a superfície e proporcionem o efeito desejado (SHARMA et al, 1997; SCHUMANN et al, 2000). Na prática, para filmes de polipropileno aditivados com erucamida e oleamida, verifica-se que a temperatura ambiente durante o processamento influencia na migração, quanto menor a temperatura ambiente menor é a velocidade de migração.

Shuler et al (2004) analisou o coeficiente de fricção e a topografia de filmes de polietileno contendo aditivos deslizantes a base de erucamida e verificou que as amidas podem ser removidas na medida que o filme desliza em uma linha de processo, como o contato entre o filme e os rolos dos equipamentos provoca atrito, a erucamida pode ficar aderida nas superfícies dos rolos. As análises dos coeficientes de fricção foram repetidas em uma mesma amostra e na mesma superfície para simular a aplicabilidade dos filmes em questão. Pela análise do coeficiente de fricção e das imagens topográficas percebeu-se que em todos os filmes, a erucamida é perdida da superfície para a placa de metal durante o movimento. As imagens de microscopia de força atômica (AFM) das superfícies dos filmes após as 1ª, 4ª, 8ª e 13ª corridas são dadas na Figura 17. A imagem após a 1ª corrida apresentou a superfície do filme coberta uniformemente com cristais de erucamida, enquanto que a imagem após a 4ª corrida mostrou que parte da erucamida foi removida da superfície do filme, fazendo com que o filme ficasse exposto e em contato com a placa de metal, nesta corrida houve o aumento do coeficiente de atrito. Pode-se verificar nas imagens que após as corridas 8ª e 13ª a superfície do filme foi novamente coberta com cristais erucamida em uniformidade, onde os resultados do coeficiente de atrito diminuíram, atingindo o equilíbrio.

Figura 17 – Imagens de AFM das corridas 1ª, 4ª, 8ª e 13ª. Área de varredura de 10 μm^2



Fonte: JANORKAR et al (2004)

Sendo assim, a estabilidade do coeficiente de fricção em um filme é muito importante, pois um coeficiente de fricção elevado tende a causar rugas no filme ou o filme pode ficar preso nas linhas de produção, causando paradas de máquina. Ao contrário, um coeficiente de fricção muito baixo pode apresentar problemas no alinhamento das bobinas, diminuindo a velocidade de impressão e laminação, e também, na estocagem e distribuição dos produtos embalados, pois escorregam nas pilhas e prateleiras. O coeficiente de fricção é um parâmetro que deve ser monitorado constantemente para garantir os valores dentro da aplicabilidade a que o filme se destina, evitando esses problemas (SHULER et al, 2004).

3.4.2 Tensão Superficial, Interfacial e Energia Livre

A aplicação de tintas e adesivos em superfícies de filmes de poliolefinas termoplásticas é um grande desafio. Os problemas de adesão superficial são comuns nestes tipos de filmes devido à baixa tensão superficial dos hidrocarbonetos saturados e da baixa coesão entre as camadas superficiais e sub-superficiais existentes em sua estrutura. Para eliminar essas causas e obter uma boa adesão de tintas e adesivos são necessários tratamentos superficiais capazes de aumentar a tensão superficial destes materiais (GALENBECK, 1991; SELLIN, 2002; SELLIN et al, 2003).

A tensão superficial é uma medida do aumento da energia livre de uma fase quando a área da superfície aumenta. Uma substância com tensão superficial elevada apresenta tendência à contração, formando gotículas esféricas. Uma substância com tensão superficial baixa, apresenta menor tendência à contração. Os líquidos apolares como os

hidrocarbonetos tem tensão superficial em torno de 20 mJ/m². A tensão superficial do mercúrio é de 480 mJ/m², o que explica a grande dificuldade deste elemento em espalhar-se sobre superfícies. A tendência do mercúrio é sempre formar gotículas esféricas. Nos polímeros sólidos não existe uma definição padrão de tensão superficial e por isso, é necessário utilizar metodologias para a determinação da tensão superficial dos mesmos (GALENBECK, 1991).

Considerando duas fases, uma líquida e outra sólida, é preciso considerar também a tensão interfacial, que mede a energia necessária para que uma fase se espalhe sobre outra. Quando temos um líquido em repouso sobre um sólido, a forma que o líquido assumirá dependerá de sua densidade, do seu volume e da tensão superficial e interfacial do líquido e do sólido (GALENBECK, 1991).

As moléculas de uma substância líquida sofrem atrações entre si, de modo que, a força resultante é nula. Se um líquido estiver em contato com outro meio, seja sólido, líquido ou vapor, as moléculas superficiais ou próximas da superfície sofrerão uma força resultante direcionada para o interior, por isso, as superfícies são as regiões de maior energia. A diferença entre a energia entre as moléculas da superfície e a energia das moléculas do interior do material é chamada de energia superficial, medida em termos de tensão por unidade de comprimento (dinas/cm) (MAZZOLA, 2010; CARDOSO, 2010). A tensão superficial é medida como a energia superficial por unidade de área e pode ser conceituada de duas formas, a nível termodinâmico e a nível mecânico, conforme explica Morais (2008):

Ao nível termodinâmico a tensão superficial é o trabalho reversível necessário para criar uma unidade de área superficial, em uma temperatura, pressão e composição constante (MORAIS, 2008).

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P,n} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

- γ é a tensão superficial;
- G é a energia livre de Gibbs do sistema;
- A é a área superficial.

Observando a equação 1, a tensão superficial pode ser descrita como um incremento da energia livre de Gibbs por unidade de área. Também podemos relacionar a energia livre específica por unidade de área com a tensão superficial utilizando a relação de concentração de componentes com o potencial químico de cada um, conforme a equação 2 (MORAIS, 2008).

$$F_S = \gamma + (C_1\mu_1 + C_2\mu_2) \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

F_S é a energia livre de superfície;

C é a concentração dos componentes;

μ é o potencial químicos do componentes.

Isolando a tensão superficial (γ), temos:

$$\gamma = F_S - C_1\mu_1 + C_2\mu_2 \quad \text{Equação 3}$$

Com base na equação 3, a tensão superficial pode ser expressa como o excesso de energia livre de superfície (MORAIS, 2008).

Ao nível mecânico, a tensão superficial pode ser descrita com teorias desenvolvidas por Laplace e Young, onde relacionam as forças coesivas dos líquidos com a forma resultante na superfície curva. De acordo com esta teoria os autores desenvolveram uma equação (Equação 4) relacionada à curvatura de uma superfície com a tensão superficial do líquido que a forma, conforme Figura 18 (MORAIS, 2008):

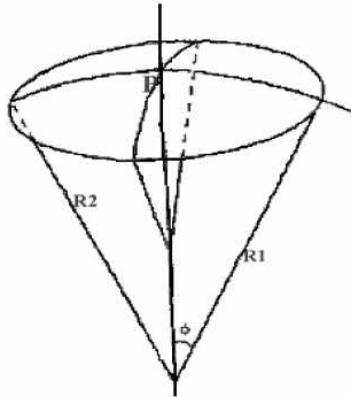
$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

ΔP é a diferença de pressão entre o meio;

R_1 e R_2 são os raios de curvatura relacionados à superfície do líquido e os fatores geométricos.

Figura 18 - Representação esquemática da superfície curva de um líquido



Fonte: MORAIS (2008)

Quando um líquido é aplicado ou gotejado em uma superfície pode-se determinar a tensão superficial entre ambos utilizando a teoria de Young, para isso, relaciona-se as três fases presentes, líquido, sólido e vapor, através da equação 5 e esquematizado na Figura 19 (COSTA, 2006).

$$\gamma_{LG} \cos \theta = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

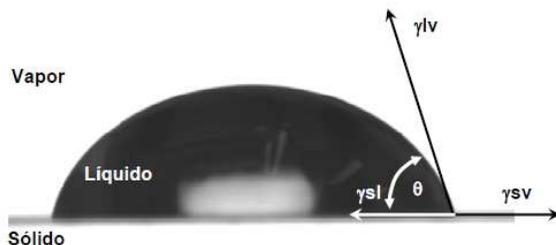
γ_{LG} é a tensão interfacial entre líquido e vapor;

γ_{SG} é a tensão interfacial entre sólido e vapor;

γ_{SL} é a tensão interfacial entre sólido e líquido;

θ é o ângulo de contato de Young.

Figura 19 - Tensões superficiais nas interfaces entre três fases distintas



Fonte: MAZZOLA (2010)

Um líquido aplicado sobre uma superfície sólida pode se comportar de duas formas: espalhar-se sobre a superfície em contato ou encolher-se em contato com a superfície. Este comportamento dependerá das forças intermoleculares existentes entre as fases. Se um líquido polar for aplicado em uma superfície polar, haverá interações entre as moléculas do líquido e os grupos polares da superfície sólida, promovendo a molhabilidade, ou seja, o líquido se espalhará sobre a superfície. Quando o líquido for apolar e a superfície de contato polar, não haverá interações fortes e o líquido buscará o equilíbrio no estado de menor energia, encolhendo-se sobre a superfície de contato na forma de gotículas (COSTA, 2006).

Além da tensão e energia superficial, também é possível relacionar a molhabilidade de polímeros com tintas e adesivos por análise do ângulo de contato dos substratos. O ângulo de contato é uma medida quantitativa do molhamento de um sólido por um líquido, é definido em termos geométricos como o ângulo formado por um líquido na fronteira entre as três fases, onde um líquido, gás e sólido se interceptam.

De acordo com o comportamento descrito anteriormente, o ângulo de contato entre materiais é classificado conforme as formas apresentadas na Figura 20 (COSTA, 2006) e é medido entre o sólido e a tangente ao perfil da gota no ponto de intersecção, conforme Figura 21 a) e b). Valores baixos de ângulo significam que o líquido se espalha ou molha superfície e valores altos de ângulo indicam pouco molhamento. Se o ângulo for menor que 90° significa que o líquido molha o sólido, se for maior que 90° indica que não molha e é por tanto hidrofóbico. Ângulos de contato igual à zero representa o molhamento completo. Na prática, ao aplicar um adesivo ou uma tinta, ambos líquidos, sobre a superfície de um filme

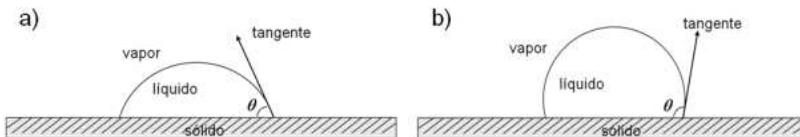
polimérico, pretende-se alcançar um ângulo de contato o mais baixo possível, para garantir o espalhamento adequado sobre a área que necessita ser recoberta. (COSTA, 2006).

Figura 20 - Diagrama de gotas sobre superfícies com diferentes graus de molhabilidade e valores correspondentes de ângulo de contato

Regime	Super-hidrofílico	Hidrofílico	Hidrofóbico	Super-hidrofóbico
Diagrama da gota				
Ângulo de contato	$\theta < 10^\circ$	$\theta < 90^\circ$	$\theta > 90^\circ$	$\theta > 150^\circ$

Fonte: COSTA (2006)

Figura 21 - Representação do ângulo de contato de uma gota sobre uma superfície sólida a) hidrofílica e b) hidrofóbica.



Fonte: COSTA (2006)

Para se conseguir um ângulo de contato baixo ou seja, alcançar a estabilidade na aplicação de tintas ou adesivos, é preciso trabalhar três efeitos: aumentar a tensão superficial do polímero, reduzir a tensão superficial do material aplicado ou reduzir a tensão interfacial entre os dois elementos, porém, mesmo trabalhando esses efeitos, a tensão superficial do polímero ainda é considerada pequena e é necessária a aplicação de um tratamento superficial após o processo de extrusão (GALENBECK, 1991).

O nível de tratamento acompanhado na indústria segue de acordo com o conceito da energia superficial e a unidade de medida é dina/cm ou mN/m. A energia superficial requerida para um polímero é justificada pela adesão necessária devido à aplicação a que o mesmo se destina. Quando trata-se de filmes poliolefinicos, que são impressos com tintas

polares, a energia superficial necessária é de 37 dina/cm, enquanto que para laminações com outros polímeros utilizando adesivos poliuretânicos, a energia superficial deve ser de 42 dina/cm (MAZZOLA, 2010). A Tabela 4 apresenta alguns polímeros e respectivas energias superficiais sem nenhum tipo de tratamento.

Tabela 4 - Energia superficial de alguns polímeros

Polímeros	Energia Superficial (dina/cm ou mN/m) a 20°C
Polietileno	31
Polipropileno	32
Poliestireno	33
Poli (cloreto de vinila)	39
Poli (tereftalato de etileno)	43
Nylon 6,6	46

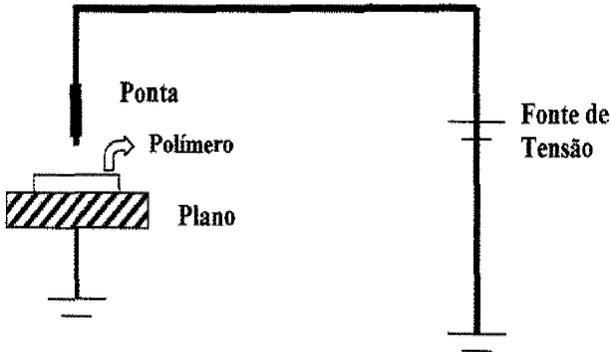
Fonte: MAZZOLA (2010)

A utilização de tratamentos oxidativos é a técnica mais usual em polímeros, pois é uma técnica que permite gerar grupos polares na superfície do polímero, facilitando o espalhamento do substrato aplicado (GALENBECK, 1991). Os sistemas de tratamentos superficiais foram inventados para modificar a composição química, a morfologia cristalina e a topologia da superfície dos materiais, buscando o aumento da tensão superficial, resultando na melhoria da adesão superficial de materiais submetidos aos processos de impressão ou laminação (SELLIN, 2002, ARAÚJO, 2011).

Existem vários tratamentos superficiais de poliolefinas, os mais importantes são (SELLIN, 2002): oxidação por ácido crômico, permanganato de potássio e outros reagentes; exposição a plasmas; exposição a descargas corona; flambagem; foto-oxidação com luz visível (usando fotosensibilizadores) ou ultra-violeta e enxertia com monômeros polares, como o ácido acrílico. Todos os métodos deixam a superfície do polímero polar, porém a profundidade da modificação varia de acordo com cada método. O tratamento por plasma, flambagem e descarga corona são práticas rápidas, indicadas para produção em grande escala, porém, as camadas oxidadas são de pequena espessura e o envelhecimento ou perda do tratamento é mais rápido do que os outros

métodos, que provocam oxidação em camadas de maior espessura (GALENBECK, 1991).

Figura 22 - Esquema de tratamento corona



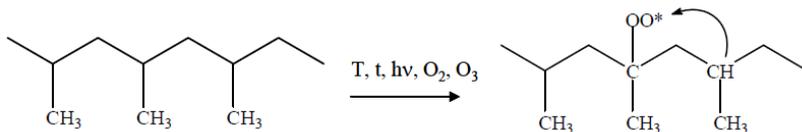
Fonte: CARNEIRO (2001)

O tratamento superficial mais utilizado industrialmente em filmes de poliolefinas é a descarga corona (Figura 22), pois é simples e rápida, sendo aplicada com temperatura e pressão ambiente (CÁCERES et al, 2012). O tratamento ou descarga corona é uma descarga de alta frequência, na ordem de 3,0 KHz ou superior. Essa técnica é responsável pela oxidação superficial, ou seja, quebra de cadeia da superfície do polímero, retirando átomos de hidrogênio, formando radicais livres na superfície (ARAÚJO, 2011, STROBEL et al, 2003).

As moléculas de oxigênio no ar são ativadas pela energia corona levando à formação de grupos químicos polares contendo oxigênio, como: C-O, C=O, COOH, O-C-O, OH e pequenas quantidades de NO, NO₂ e NO₃, estes grupos modificam a topografia na superfície do polímero, aumentando a rugosidade e a molhabilidade. Em um tempo curto estas espécies reagem com a superfície do polímero formando uma superfície oxidada estável. Por fim, reações de quebra e oxidação das cadeias poliméricas levam a formação de uma camada superficial de macromoléculas com muitos grupos carbonila, o que à torna polarizada e compatível com as tintas e adesivos (SELLIN, 2002, ARAUJO, 2011).

Na Figura 23, está representada o início da reação de oxidação que ocorre na superfície do polímero.

Figura 23 - Representação esquemática do início da oxidação do polipropileno por descarga corona



Fonte: MAZZOLA (2010)

A energia livre superficial requerida dependerá da aplicação do polímero, mas geralmente deve ser de 10 a 20 dinas/cm maior que a energia do material de interação. Após a aplicação da descarga corona, dependendo do tipo de polímero, as modificações superficiais realizadas podem ser alteradas em função do tempo e das condições de armazenamento dos materiais. Alguns polímeros mantêm a energia superficial por várias semanas, outros por dias ou horas, esse fato é resultante da maior mobilidade das cadeias poliméricas se darem na superfície do polímero do que no volume do mesmo e também em função das condições ambientais, que podem provocar a reorientação das cadeias (SELLIN, 2002).

Com relação ao tempo, em 9 dias, um filme tratado com descarga corona pode ter a energia superficial diminuída em até 7%, em 37 dias, a energia superficial pode decair de 32 a 38%, a diminuição pode ser causada por contaminantes no meio ambiente, envelhecimento e migração de aditivos para a superfície (SUN et al, 1999).

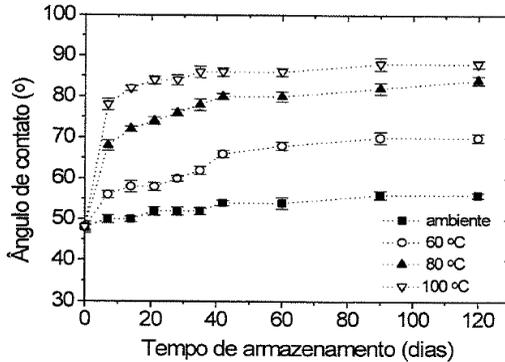
Conforme o ambiente onde os filmes são armazenados, o envelhecimento e/ou armazenamento do filme por até 50°C não apresenta efeitos significativos nas propriedades superficiais, porém, se armazenados acima de 60°C, as perdas das propriedades superficiais são aceleradas (SELLIN, 2002).

A energia superficial de filmes tratados com descarga corona diminui devido à busca de um estado termodinâmico mais estável, a tendência é para que a energia superficial inicial seja restaurada. Essa restauração da superfície inicial pode acontecer por vários meios de adsorção de contaminantes (provenientes da atmosfera), difusão de oligômeros do volume para a superfície (aditivos) e reorientação macromolecular. A difusão de oligômeros é a mais provável devido ao armazenamento do filme em altas temperaturas (SELLIN, 2002).

A Figura 24 apresenta o comportamento do ângulo de contato versus o tempo de envelhecimento dos filmes armazenados em diferentes temperaturas. A análise de ângulo de contato demonstra a grande

interferência da temperatura para a diminuição do grau de molhabilidade do filme.

Figura 24 - Ângulo de contato em função do tempo e temperatura de armazenamento de filmes de polipropileno tratados (tempo de tratamento de 30 segundos)



Fonte: SELLIN (2002)

Como visto anteriormente, o tratamento corona introduz grupos polares na superfície dos filmes aumentando sua energia superficial, porém, esse efeito tende a diminuir com o tempo. Quando aditivos polares estão presentes no volume do filme, os aditivos tendem a migrar para a superfície promovendo a diminuição da energia superficial. Vários estudos comprovaram que os aditivos antioxidantes não alteram a energia superficial, mas os aditivos deslizantes como a erucamida e a oleamida afetam o tratamento corona, diminuindo a molhabilidade do filme com o tempo (SUN et al 1999; SELLIN, 2002). Estudos indicam que para uma mesma potência de tratamento, quanto maior à concentração de aditivo deslizante na composição do filme, maior a concentração de aditivo que migrará para a superfície e por tanto, menor será a tensão superficial (SELLIN, 2002).

3.4.3 Resistência à Selagem

Outra importante propriedade que pode ser influenciada pela adição de aditivos deslizantes é a resistência à selagem ou termoselagem. A resistência à selagem, assim como outras propriedades mecânicas de filmes flexíveis, podem sofrer variações conforme o controle do processo de extrusão, manipulação dos filmes durante o empacotamento e as

condições ambientais onde os filmes serão armazenados até a utilização final. Essas variações podem afetar diretamente os usuários finais da embalagem gerando a queda na produtividade, aumentando o custo, as perdas de processo e afetando a segurança do produto embalado (SARANTÓPOULOS et al, 2002).

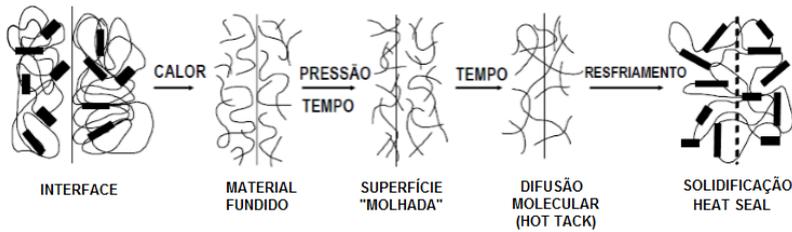
A resistência à selagem de um filme flexível é uma das mais importantes propriedades mecânicas dos materiais utilizados em embalagens flexíveis, pois é fundamental para a integridade da embalagem. As propriedades de selagem dependem de várias características do filme tal como a resistência mecânica é dependente da composição do filme, a temperatura de selagem e resistência mecânica estão vinculadas à massa molecular do polímero ou polímeros na estrutura, a faixa de temperatura de selagem e o grau de entrelaçamento são resposta da distribuição da massa molecular e o tempo de selagem depende da condutividade térmica do filme (SARANTÓPOULOS et al, 2002).

O processo de selagem é comum em indústrias de bebidas e alimentos. Para promover a selagem, várias técnicas são utilizadas, como: mordentes tipo barra, serrilhados, soldadoras rotativas, seladoras por pulso, facas, fios quentes, etc. A selagem pode ser conceituada como o processo onde duas estruturas contendo pelo menos uma camada de um polímero termoplástico na interface são unidas pela ação combinada de calor e pressão. Em equipamentos comerciais, o tempo de contato entre as superfícies a serem seladas é muito curto, geralmente 0,5 s (MAZZOLA, 2010; SARANTÓPOULOS et al, 2002).

A camada de material responsável pela selagem encontra-se na face interna da estrutura, quando o equipamento de selagem é acionado, calor e pressão são aplicados à superfície externa, sendo o calor transmitido por condução (principalmente) ou radiação para o material de embalagem e, a partir daí, por condução até a superfície para fundir as interfaces e promover a selagem, criam-se então “enroscos moleculares”. A pressão aplicada é fundamental para reduzir à distância entre as superfícies a serem fundidas. Uma boa selagem é obtida quando ocorre entrelaçamento molecular entre as duas camadas selantes em quantidade suficiente para destruir a interface e produzir uma camada homogênea. Com o resfriamento ocorre a solidificação e interação entre as duas superfícies (MAZZOLA, 2010; FARLEY et al, 1994; SARANTÓPOULOS et al, 2002).

A Figura 25 apresenta as etapas da termoselagem e a representação do que ocorre com as moléculas do polímero.

Figura 25 - Representação do processo de termoselagem em poliolefinas



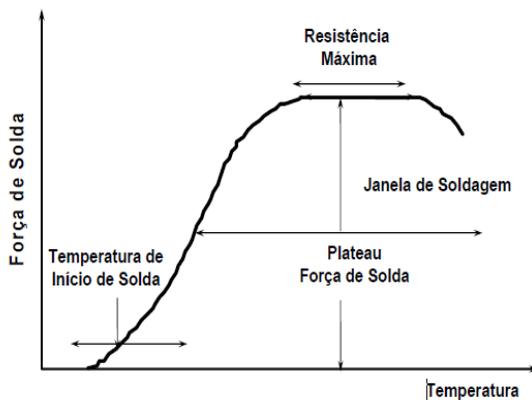
Fonte: modificado de MAZZOLA (2010)

Os requisitos para a aprovação de qualidade da selagem devem ser realizados tanto em selagem à quente (hot tack strength) quanto à frio (heat seal strength). Existem equipamentos que possibilitam a medida da resistência à selagem ainda quente, permitindo avaliar se durante o fechamento da embalagem, a resistência da selagem resistirá à quantidade de produto acondicionado. A selagem à frio é analisada após um período de armazenamento, para verificar se o fechamento permanece íntegro durante a estocagem, transporte distribuição. Para um fechamento eficiente, o filme deve apresentar alto grau de selabilidade à quente e à frio. Os tipos de polímeros e a aditivação presente, determina o grau de selabilidade das embalagens (MANRICH, 2005; SARANTÓPOULOS et al, 2002).

Na Figura 26 está representada uma curva típica de resistência à selagem à frio. Desta curva, pode-se se tirar dados importantes como: a temperatura de início de selagem (T.I.S) que é um parâmetro importante na indústria, pois é a força inicial de selagem que o filme apresenta e serve como efeito comparativo e padrão de qualidade entre filmes; a janela de selagem (ΔT) ou seja, a diferença entre a T.I.S. e a temperatura de resistência máxima determinada antes da queima do polímero, que representa a faixa de trabalho que permite o fechamento da embalagem sem prejudicar a qualidade e uniformidade da selagem. Por isso, quanto maior a janela de selagem, melhor o desempenho do filme durante o empacotamento automático, pois diante de uma parada de máquina, o filme apresentará resistência à temperatura, evitando a queima de material e resíduos de processo. Além disso, uma temperatura de início de selagem baixa permite o aumento da velocidade de empacotamento, exigência cada vez maior, com as novas tecnologias de máquinas de

empacotamento automático (MAZZOLA, 2010; SARANTÓPOULOS et al, 2002).

Figura 26 - Curva típica de resistência a frio de solda em função da temperatura



Fonte: MAZZOLA (2010)

Também é responsável pela qualidade da solda parâmetros do equipamento utilizado, como temperatura, tempo e pressão e fatores advindos do filme, como a presença de tratamento para impressão. Estes parâmetros e fatores tendem a interagir de modo complexo, o que dificulta a solução de problemas de selagem. Por exemplo, a quantidade de calor disponível pode ser limitada pela capacidade dos elementos de aquecimento do equipamento, pela taxa de transferência de calor da barra de fechamento e até pelo tipo de produto. Um aumento no tempo de selagem aumentará a quantidade de calor disponível, mas normalmente não representa a solução do problema, pois acarreta uma queda na produtividade, em geral acompanhada pelo aumento nos custos (SARANTÓPOULOS et al, 2002).

A seleção do tipo de termossoldagem depende do tipo de estrutura, da embalagem e do produto a ser acondicionado. Os métodos mais utilizados para embalagens flexíveis são a barra aquecida e o impulso elétrico (SARANTÓPOULOS et al, 2002).

No método por barra aquecida são utilizados pares de barras aquecidas, mantidas à temperatura constante, pré-determinada, durante todo o ciclo de termossoldagem. Quando as barras pressionam o material, o calor é transferido por condução através do filme até a camada termosselante, promovendo a fusão. As bordas da barra devem ser

arredondadas para evitar a quebra do material de embalagem. Normalmente as duas barras são aquecidas, caso contrário, costuma-se substituir uma das barras metálicas por borracha resistente à temperatura, o que permite maior homogeneidade de pressão ao longo da superfície a ser selada (SARANTÓPOULOS et al, 2002).

As barras podem ter perfil plano ou não, sendo mais comuns estrias verticais e horizontais. O perfil plano proporciona termossoldagem menos resistente. As estrias verticais conferem maior resistência, porém favorecem a formação de canais que podem permitir a contaminação microbiana do produto e trocas gasosas entre o interior e o exterior da embalagem. As estrias horizontais dificultam a formação destes canais, mas também apresentam menor resistência (SARANTÓPOULOS et al, 2002).

Na termossoldagem por impulso elétrico os mordentes encontram-se frios no início do ciclo de selagem, ao contrário do sistema por barra aquecida onde a temperatura é mantida constante. Fitas metálicas (resistências elétricas) são fixadas em ambos ou em apenas um dos mordentes de fechamento e são percorridas por um impulso elétrico quando os mordentes se fecham. O calor é então transferido para o material plástico que se funde, promovendo o fechamento. As barras são mantidas pressionadas sobre o material de embalagem inclusive durante a etapa de resfriamento. As resistências elétricas costumam ser revestidas por uma fita de teflon para evitar que o material plástico fique ali aderido. A termossoldagem por impulso elétrico costuma ter melhor aparência, por ser menos larga que a termossoldagem por barra aquecida. Os custos com manutenção costumam ser mais elevados que no sistema de barra aquecida, pois exigem a troca constante da resistência e do teflon (SARANTÓPOULOS et al, 2002).

A termossoldagem por barra aquecida é o método mais utilizado em máquinas do tipo *form-fill-seal*, enquanto a termossoldagem por impulso elétrico é utilizada para o fechamento de materiais com menor *hot tack* e para aqueles materiais que tendem a se deformar quando aquecidos e requerem resfriamento sob pressão (SARANTÓPOULOS et al, 2002).

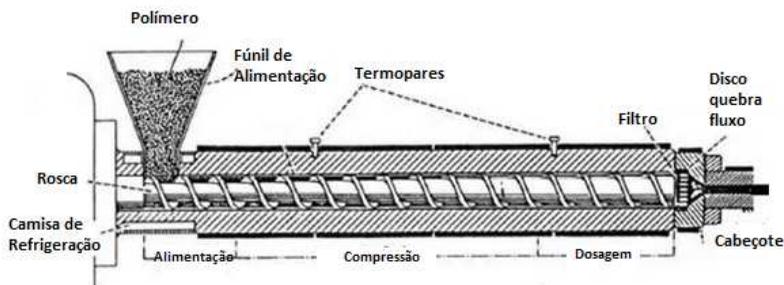
A termoselagem deve apresentar integridade no fechamento e resistência mecânica para qualquer forma de método de fechamento. A integridade no fechamento impede a entrada de microorganismos, garantindo a barreira a gases e ao vapor d'água. A resistência mecânica do fechamento deve ser aceitável, de forma que a solda resista às solicitações mecânicas geradas pelo próprio acondicionamento do produto, transporte, distribuição e manuseio da embalagem. A medida da

resistência mecânica à termoselagem é muito importante, pois representa um indicativo da força necessária para abrir a embalagem (SARANTÓPOULOS et al, 2002).

3.5 PROCESSAMENTO POR EXTRUSÃO

Spinacé (2000) e Manrich (2005) conceituam a extrusão como sendo a conversão de grãos em massa fundida homogênea, forçando-a através do lábio da matriz a uma velocidade constante. A extrusora (Figura 27) é uma bomba que transporta, plastifica e mistura um fluido de elevada viscosidade formando uma massa homogênea que posteriormente será moldada de acordo com a matriz acoplada. O polímero gira a uma velocidade inferior à da rosca e por isso é empurrado para frente das cristas dos filetes.

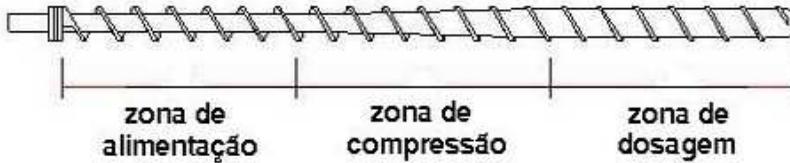
Figura 27 - Esquema de uma extrusora mono-rosca



Fonte: MANRICH (2005)

A parte mais importante de uma extrusora é a rosca, pois dependendo de seu perfil (número e tamanhos de filetes, profundidade do canal, L/D, etc.) é possível minimizar efeitos que podem afetar as propriedades finais do material extrudado. A rosca é responsável pelo transporte, amolecimento, homogeneização e plastificação do polímero. Uma rosca (Figura 28) é constituída basicamente por três partes: zona de alimentação, zona de compressão e zona de dosagem (SPINACÉ, 2000; MANRICH, 2005).

Figura 28 - Representação esquemática de uma rosca simples.



Fonte: SPINACÉ (2000)

As roscas mais conhecidas e utilizadas industrialmente são: rosca única ou monorosca e dupla rosca. A rosca única é a mais utilizada para a transformação de misturas de polímeros, enquanto que a dupla rosca, devido sua maior homogeneização, é mais utilizada na fabricação de concentrados ou “*masters*” em geral.

Na Tabela 5 constam as principais diferenças entre a rosca única e dupla.

Tabela 5 - Diferenças entre rosca única e rosca dupla

Rosca Simples	Rosca Dupla
Transporte por fluxo induzido (arraste)	Transporte facilitado pela intercalação das roscas
Perfil de velocidade simples (movimento zig-zag no canal de dosagem em direção à saída)	Perfil de velocidade complexo (maior mistura e transferência de calor)
	Correspondem a 10% dos processos de extrusão

Fonte: DUTRA (2009).

3.5.1 Processamento Por Extrusão Plana

O processo de filme plano consiste na extrusão de polímeros derretidos através de um molde chato, chamado matriz, para formar um filme ou uma chapa derretida e fina. Esse filme é colocado na superfície de um rolo de resfriamento, chamado chill roll, geralmente revestido de cromo, onde é resfriado por água e por um jato de ar, que sai de uma lâmina (faca de ar) ou caixa de ar. O filme esfria imediatamente e suas

bordas são aparadas ou refiladas antes do embobinamento (MANRICH, 2005).

A matriz plana é composta por canal de alimentação, estrangulador, câmara de relaxação e lábios (MANRICH, 2005).

Devido à capacidade de resfriamento rápido, o filme plano tem melhor aparência do que o filme balão e pode ser produzido em linhas de velocidade mais altas, porém, tem a desvantagem do maior índice de resíduos (aparas) por conta do refilamento das bordas e da pouca orientação do filme no sentido perpendicular (transversal).

Segundo Manrich (2005), os grandes rolos usados para o resfriamento do filme, são colocados logo após a matriz e mantidos a temperaturas que podem variar de 5°C a 20° no caso do polipropileno. Temperaturas abaixo do ponto de orvalho devem ser evitadas para que não seja acumulada umidade na superfície do filme, o que ocasiona manchas esbranquiçadas ou marcas. Temperaturas superiores a 20°C também devem ser evitadas para que as propriedades ópticas do filme sejam preservadas. O resfriamento rápido favorece a formação de cristais bem pequenos que leva a uma maior transparência e brilho.

As temperaturas para a obtenção de filmes planos de polipropileno estão na faixa de 220°C a 250°C. Extrusoras abaixo de 230°C produzem filmes mais opacos e com menor brilho, além de rugosidade superficial e menor resposta ao estiramento de orientação molecular. Quando se opera acima de 270°C, inicia-se a descoloração e verifica-se a perda de viscosidade da massa como consequente perda de resistência, além da ocorrência de contração lateral do filme que está sendo estirado, e de uma maior incidência na formação de borras nos lábios da matriz. Nessas altas temperaturas ocorre ainda maior deposição de resíduos nos cilindros resfriadores. Verifica-se que acima de 290°C inicia-se a degradação térmica acentuada do polipropileno (MANRICH, 2005).

Segundo Manrich (2005), nos processos de filmes planos é possível obter-se filmes de espessuras bem menores e mais uniformes, com largura que varia de acordo com o tamanho da matriz e do grau de estiramento transversal. A qualidade do filme está diretamente ligada às condições de extrusão.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Instrumentos

Os instrumentos utilizados para caracterização das amidas, *masters* e filmes processados serão relatados neste tópico, assim como os equipamentos utilizados no processamento dos *masters* e filmes poliméricos.

4.1.1.1 Caracterização Química

As amidas sintetizadas foram caracterizadas por Espectroscopia no Infravermelho (FTIR), utilizando um equipamento modelo IR Prestige 21, marca Shimadzu, da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC. As análises foram realizadas com o equipamento operando na faixa de número de ondas de 4000 a 400 cm^{-1} , utilizando o modo de transmitância. As amidas puras foram utilizadas na forma de pó, em pastilha de brometo de potássio (KBr).

A caracterização das amidas por ressonância magnética nuclear de carbono e hidrogênio (RMN de ^1H e ^{13}C) foram executadas na Universidade Federal de Santa Catarina e Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C foram obtidos em instrumento da Varian Inova e Varian VNMRs, ambos operando a 300 MHz (IQ/UFRGS) e um Varian NMR AS 400, operando a 400 MHz (CQ/UFSC). As análises foram realizadas com os solventes clorofórmio deuterado (CDCl_3) e dimetilsulfoxi (DMSO- d_6), utilizando como padrão interno o tetrametilsilano (TMS).

4.1.1.2 Caracterização Térmica

O estudo das propriedades térmicas foi realizado utilizando um Analisador Termogravimétrico da marca Shimadzu, modelo TGA-50 (LAPEM – UNESC) e um Calorímetro Diferencial de Varredura da marca Shimadzu, modelo DSC-50 (UFSC) e um Plastômetro da DSM, modelo DSM MI-3 (LAPEM – UNESC).

Os termogramas de TGA das amostras de *masters* e filmes foram obtidos em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 10 ml/min, taxa de

aquecimento de 10 °C/min, em cadinho de platina. A massa de cada amostra analisada foi de aproximadamente 4 miligramas.

A análise de DSC dos *masters* e filmes foram realizadas em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 ml/min e taxa de aquecimento de 20 °C/min, utilizando-se uma célula de alumínio. A massa de cada amostra analisada foi de aproximadamente 4 miligramas.

Mediu-se o índice de fluidez dos *masters* utilizando-se um peso de carga de 2,16 Kg, à temperatura de 190°C e tempo de pré-aquecimento de 300 segundos. Foram realizadas cinco medições para cada *master*. O tempo padrão utilizado para a aplicação do peso em cada análise foi de 15 segundos. Durante a análise, a massa fundida escoou através da matriz por um período de 120 segundos. Com os dados de cinco medidas calculou-se a média e o desvio padrão. A massa de cada amostra analisada foi de aproximadamente 4 miligramas.

4.1.1.3 Caracterização Morfológica

A morfologia dos filmes foi avaliada por Microscopia de Força Atômica (AFM) utilizando um equipamento da marca Shimadzu SPM 9700 da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC. O modo utilizado para a análise das superfícies dos filmes foi o modo dinâmico. As imagens foram obtidas em uma área de varredura de 5 µm². Analisou-se as duas faces de cada composição, face tratada por tratamento corona e face não-tratada.

4.1.1.4 Caracterização Mecânica

As propriedades mecânicas e superficiais dos filmes foram avaliadas por análise de Coeficiente de Fricção, Medidas da Energia Superficial, Medição do Ângulo de Contato e Resistência à Selagem.

O coeficiente de fricção foi realizado no laboratório da GDM Plásticos, utilizando um medidor de COF da marca DSM, modelo COF-SC1A. A energia superficial foi medida com soluções de formamida e etil glicol monoetil éter, fabricadas no laboratório da GDM Plásticos. As análises de ângulo de contato foram realizadas no Laboratório LACER da Universidade Federal do Rio Grande do Sul utilizando um Goniômetro da marca Laborpeq. O cálculo do ângulo de contato de cada gota sobre o filme foi realizado com auxílio do Software Image J, utilizando-se o plugin Drop Analysis – DropSnake. Para a análise de resistência à selagem, os filmes foram selados utilizando-se uma máquina de selagem com martelo estriado e a força de selagem dos filmes foi medida em um

equipamento de ensaios universal da marca EMIC modelo DL-200MF, estes equipamentos foram utilizados na GDM Plásticos.

Mediu-se o coeficiente de fricção estático e dinâmico conforme a norma ASTM D 1894-14. O COF é denominado estático, quando é determinado no início do movimento do carrinho e é denominado COF dinâmico quando os valores são determinados após o carrinho ter iniciado seu movimento. Os coeficientes de fricção foram medidos em todos os filmes na face com tratamento corona e na face sem tratamento corona. A medição do COF foi realizada deslizando filme sobre filme, tanto na face tratada, quanto na face sem tratamento. A cada análise uma nova amostra foi utilizada.

A energia superficial foi medida com soluções de formamida e etil glicol monoetil éter, elaboradas conforme a norma ASTM D2578-99a. Elaborou-se soluções padrão com níveis de tratamento entre 32 e 50 dinas/cm. Esta faixa de soluções foi escolhida de acordo com a energia superficial natural do polipropileno (32 dinas/cm) e a energia superficial máxima alcançada durante o processo de tratamento (50 dinas/cm). O método de verificação consistiu em aplicar com um pincel o líquido de teste sobre a superfície do filme, formando uma faixa contínua com largura mínima de 3 a 4 mm. Com esta verificação, observou-se se a faixa de líquido se mantinha uniforme por mais de 2 segundos ou se existia o rompimento do líquido em gotículas, desfazendo-se a faixa. Quando a faixa de líquido ficava uniforme por mais de 2 segundos, a solução com nível superior era aplicada até que fosse verificado o rompimento do faixa em gotículas do líquido em 2 segundos, valor correspondente a energia superficial do filme.

O ângulo de contato nos filmes foi determinado colocando-se uma gota de água destilada na superfície de cada amostra e, em seguida, uma imagem de cada gota foi capturada. Repetiu-se o procedimento por dez vezes em diferentes posições no filme. As imagens foram tiradas 5 segundos após a formação da gota, para que houvesse acomodação do líquido. O cálculo do ângulo contato de cada gota sobre o filme foi realizado com auxílio do Software Image J, utilizando-se o plugin Drop Analysis – DropSnake a partir dos resultados, fez-se a média das dez medições de cada composição.

Os ensaios de selagem foram realizados conforme a norma ASTM F88-00. As amostras foram cortadas na direção de fabricação. As condições utilizadas na selagem dos filmes foram: pressão de 2 bar, tempo de 0,5 segundos, em uma faixa de temperaturas de 121 a 180°C. Utilizou-se um intervalo de selagem de 3°C. Para cada temperatura foram seladas 5 amostras. O ensaio foi repetido por 5 vezes e a média de cada

temperatura foi utilizada para a construção das curvas de selagem.

4.1.1.4 Processamento dos *masters* e filmes

O processamento dos *masters* foi realizado na empresa Cristal *Master* em Joinville, em uma extrusora dupla rosca, de corte cúbico, da marca EME Extruder. A extrusora possui roscas co-rotacionais com diâmetro de 20 mm e capacidade produtiva de 12 kg/h.

Os filmes foram processados na empresa GDM Plásticos, em uma extrusora monorosca da marca Reifenhauer, com diâmetro de rosca de 60 mm e capacidade de produção de 150 kg/h.

Os parâmetros de processamento dos *masters* e filmes estão dispostos nos itens 4.2.3 e 4.2.4.

4.1.2 Reagentes e Vidrarias

Os reagentes que foram empregados nas sínteses são de pureza analítica e de procedência da Sigma-Aldrich Chemical Company e Vetec – Química Fina Ltda. Conforme necessidade os mesmos foram secos. As vidrarias utilizadas foram adquiridas no fornecedor DIST Equipamentos para laboratório.

Para a fabricação dos *masters* utilizou-se o polímero polipropileno homopolímero H-128 (índice de fluidez 20 g/10 min a 190°C) fabricado pela Braskem S/A. O *master* utilizado como padrão comparativo foi o *master* deslizante 16047-BN, produzido com a amida erucamida, fornecido pela Cristal *Master*.

No processamento dos filmes utilizou-se o polímero polipropileno homopolímero H-080 (índice de fluidez 8 g/10 min a 190°C), adquirido pela Natpet.

Os polipropilenos utilizados na pesquisa não possuem na composição os aditivos antibloqueio e deslizante.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Síntese do Estearato de Metila

Em um balão de três bocas de 1 L, equipado com agitação magnética e condensador de refluxo, foram adicionados ácido esteárico (500g, 1,76 mol), metanol (400 ml) e ácido sulfúrico (1 ml). A mistura foi refluxada por 4 h. Após o resfriamento, o sólido obtido foi filtrado e recristalizado em metanol. A purificação foi realizada através de coluna

cromatográfica tendo sílica gel como fase estacionária e hexano: acetato de etila (9:1) como eluente. Obtêm-se um sólido branco de ponto de fusão 47-49 °C. Rendimento: 96%.

IR (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2920, 2850, 1743, 1465, 1168, 725.

RMN de ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 3,65 (s,3H); 2,29 (t,2H); 1,25 (s,30H); 0,87 (t,3H).

4.2.2 Síntese das Amidas – Método Geral

Em um balão de três bocas de 1 L, equipado com agitação magnética e condensador de refluxo, foram adicionados estearato de metila (240g, 0,8 mol), a amina (2,0 mol) e a trietilamina (1 ml). A mistura foi refluxada por 24 h. Ao término da reação lavou-se cada produto com solução ácida 0,1 M de ácido clorídrico, dissolveu-se em diclorometano e evaporou-se o solvente no Rota evaporador. A purificação foi feita através de coluna cromatográfica tendo sílica como fase estacionária e hexano: acetato como eluente, partindo de 100% de hexano até 50% de hexano e 50% de acetato de etila.

Para a N-isopropil estearamida:

Rendimento: 75%.

Ponto de fusão: 37,5-38,5 °C

IR (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3464, 2920, 2850, 1743, 1465, 1168, 725.

RMN de ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 3,66 (s,1H); 2,3 (t,1H); 1,62 (t, 2H); 1,25 (s, 30H); 0,88 (t,3H).

RMN de ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm): 51,37 (C-N); 174,29 (C=O).

Para a N,N-diisopropil estearamida:

Rendimento 56%

Ponto de fusão: 37,0-38,0 °C

IR (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2920, 2848, 1745, 1440, 1200, 760.

RMN de ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 3,94 (m, 1H); 2,43 (t,2H); 1,53 (s, 30H); 1,29 (s, 6H); 0,88 (t, 3H).

RMN de ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm): 57,90 (C-N); 170,40 (C=O).

4.2.3 Preparação do *Master*

Master é a mistura de um aditivo na forma de pó com um polímero. Esta mistura deve ocorrer por extrusão dupla rosca para a melhor homogeneização do aditivo ao polímero. O aditivo é incorporado ao polímero em determinada concentração, formando grânulos, que posteriormente serão utilizados no processo de extrusão de filmes.

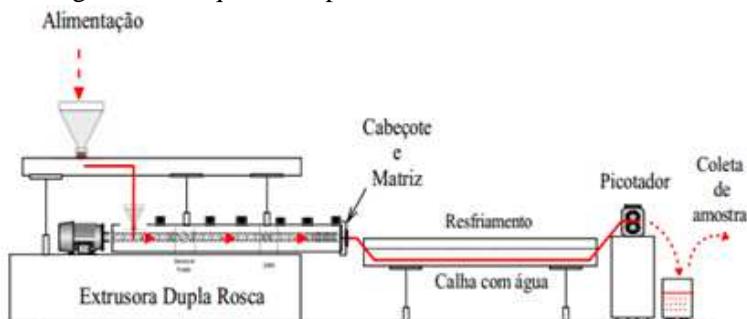
Os *masters* deste estudo foram processados por extrusão dupla rosca com velocidade de rosca de 220 rpm, pressão de 20 bar e temperatura de massa de 180°C. A composição dos *masters* foi de 94% de polipropileno homopolímero H-128 e 6% de amida sintetizada. A mistura do aditivo aos grânulos do polímero foi realizada manualmente e alimentada na extrusora. Na tabela 6, apresenta-se as temperaturas de processamento utilizadas para a preparação dos *masters* e na Figura 29, o esquema de processamento que demonstra as partes mais importantes do método de preparação.

Tabela 6 - Temperaturas de processamento dos *masters*

Zonas	1	2	3	4	5	6	7-10	11
T. (°C)	200	190	180	170	160	150	160	170

Fonte: O AUTOR

Figura 29 - Esquema do processamento dos *masters*



Fonte: COAQUIRA (2004)

4.2.4 Planejamento Experimental

Com o auxílio do Software Statistica, elaborou-se a matriz de experimentos (Tabela 7) através do planejamento experimental fatorial 3^2 . Escolheu-se como fatores: tipo de *master* e concentração de *master*; e como níveis: 1%, 3% e 5% dos *masters* MC, MA1 e MA2.

Tabela 7 - Matriz de experimentos

Experimentos	Tipo de Master	Concentração de Master (%)
1	MC	1
2	MC	3
3	MC	5
4	MA1	1
5	MA1	3
6	MA1	5
7	MA2	1
8	MA2	3
9	MA2	5

Fonte: Autor, 2014

Na Tabela 8 apresenta-se as composições processadas a partir do planejamento experimental fatorial e nomenclatura utilizada para os filmes e *masters* durante todo o estudo, onde MC é o *master* comercial fabricado com a amida erucamida, MA1 é o *master* preparado a partir da amida N-isopropil estearamida e MA2 é o *master* preparado a partir da amida N,N-diisopropil estearamida. Além das composições dos filmes apresentadas, processou-se o filme sem *master* deslizante, para comparativo.

Tabela 8 - Composição dos filmes

Filmes	% em massa do master MC	% em massa do master MA1	% em massa do master MA2
Filme s/deslizante	---	---	---
F1MC 1%	---	1% (600 ppm)	---
F2MC 3%	---	3% (1800 ppm)	---
F3MC 5%	---	5% (3000 ppm)	---
F4MA1 1%	---	---	1% (600 ppm)
F5MA1 3%	---	---	3% (1800 ppm)
F6MA1 5%	---	---	5% (3000 ppm)
F7MA2 1%	1% (600 ppm)	---	---
F8MA2 3%	3% (1800 ppm)	---	---
F9MA2 5%	5% (3000 ppm)	---	---

ppm=partes por milhão (de amidas no filme)

Fonte: Autor, 2014

4.2.5 Processamento do Filme

Os filmes foram processados com velocidade de rosca de 104 rpm, pressão de 161 bar e temperatura de massa de 267°C. A espessura do filme obtido foi de 0,040 mm. Na Tabela 9 constam as temperaturas de processamento dos filmes, em A) temperaturas da extrusora e troca tela, em B) conexão e temperaturas da matriz.

Tabela 9 – Temperatura de processamento dos filmes.

A)

	Extrusora					Troca Tela		
Zonas	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	2.1	2.2	2.3
T (°C)	200	210	220	230	235	235	235	235

B)

	Conexão			Matriz				
Zonas	3.1	3.2	3.3	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5
T (°C)	235	235	235	233	233	233	233	233

Fonte: Autor, 2014

Após a extrusão, os filmes receberam o tratamento corona em uma das faces e, em seguida foram embobinados. A figura 30 apresenta os filmes processados.

Figura 30 – Filmes de polipropileno processados



Fonte: Autor, 2014

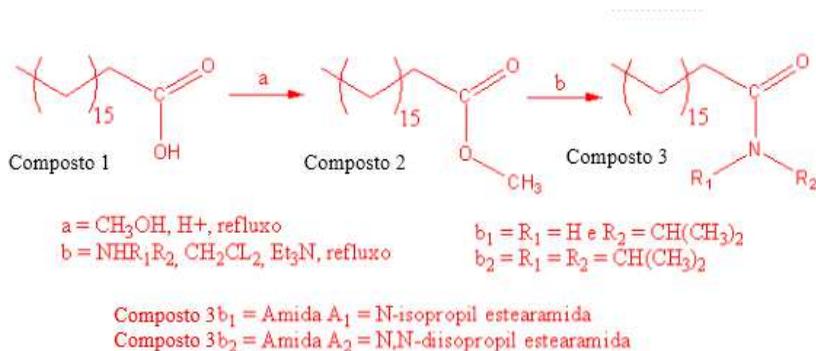
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS AMIDAS

O esquema de síntese utilizado para a preparação das amidas está apresentado na Figura 31. Utilizando o ácido esteárico como reagente de partida, fez-se a esterificação seguida da reação de amidação. As amidas sintetizadas foram N-isopropil estearamida e N,N-diisopropil estearamida, nomeadas durante o estudo como amida A1 e amida A2, respectivamente.

O reagente de partida (ácido esteárico), o composto intermediário (estearato de metila) e as amidas foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e ressonância magnética nuclear de carbono e hidrogênio (RMN de ^{13}C e ^1H).

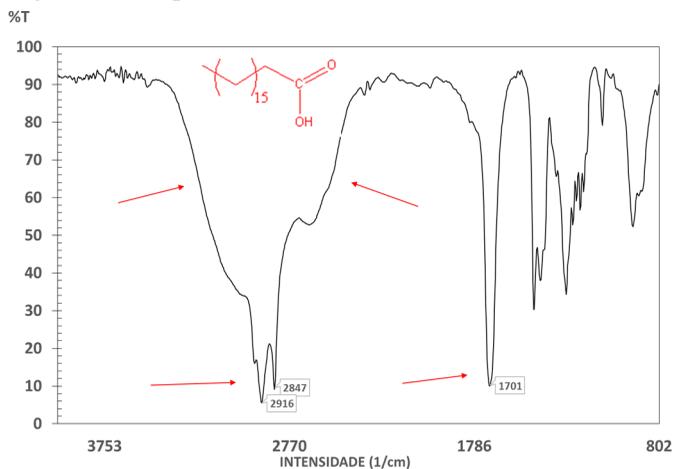
Figura 31 - Esquema de Síntese



Fonte: Autor, 2014

Para o ácido esteárico (Figura 32), observa-se o alargamento das bandas na região entre $3400 - 2400 \text{ cm}^{-1}$, sinal típico das deformações axiais das ligações O-H. Em 2916 e 2847 cm^{-1} observa-se as deformações axiais da ligação C-H alifático. A deformação axial da ligação C=O é observada em 1701 cm^{-1} .

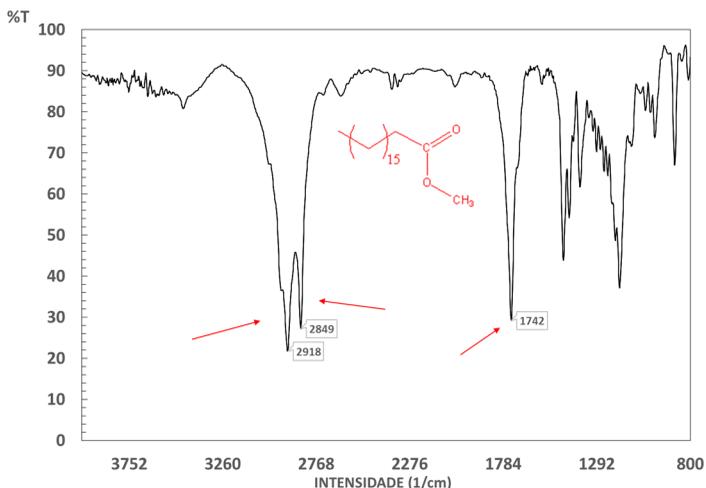
Figura 32 – Espectro de FTIR do Ácido Esteárico



Fonte: Autor, 2014

Para o éster estearato de metila (Figura 33), observa-se o desaparecimento da deformação axial da ligação O-H do ácido esteárico e o deslocamento da deformação axial da ligação C=O para 1742 cm⁻¹. Em 2918 e 2849 cm⁻¹ observa-se as deformações axiais da ligação C-H alifático.

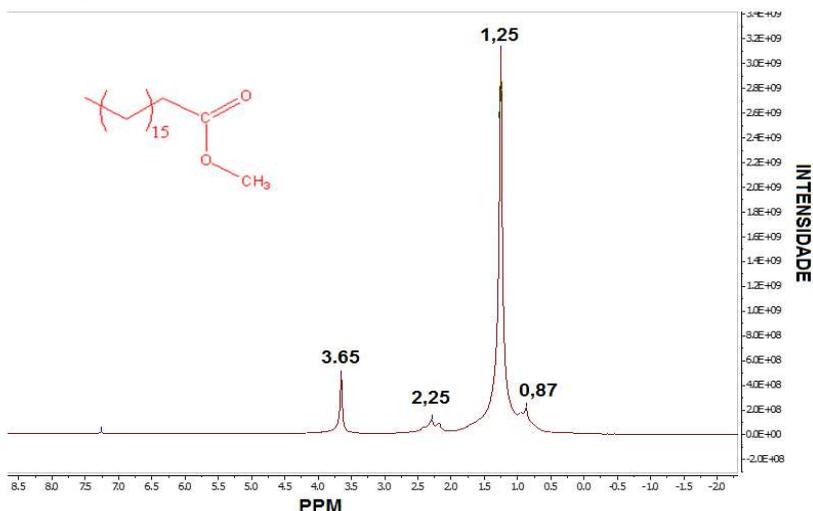
Figura 33 – Espectro de FTIR do Estearato de Metila



Fonte: Autor, 2014

A análise de ^1H RMN do éster estearato de metila está apresentada na Figura 34. No espectro é possível observar um singlete em 3,65ppm correspondente aos hidrogênios da metila do éster. Em 2,29 ppm, observa-se um triplete correspondente aos hidrogênios do grupo CH_2 ligado a carbonila. Em 1,25 ppm observa-se os demais hidrogênios ligados a cadeias alifática. Em 0,87 ppm observa-se um triplete referente aos hidrogênios do grupo CH_3 terminal.

Figura 34 – Espectro de ^1H RMN do Estearato de Metila

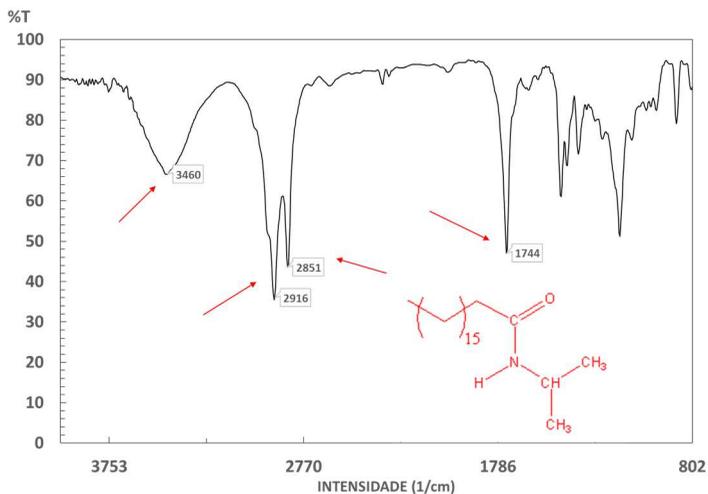


Fonte: Autor, 2014

Para a amida N-isopropil estearamida, no espectro de FTIR (Figura 35), verifica-se o surgimento da deformação axial da ligação N-H em 3.460 cm^{-1} . A deformação axial da ligação C=O é verificada em 1744 cm^{-1} . Em 2916 e 2851 cm^{-1} verifica-se as deformações axiais da ligação C-H alifático.

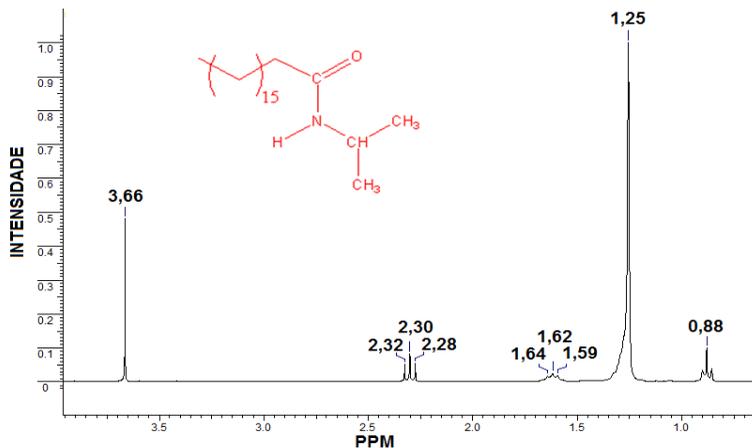
O espectro de ^1H RNM da amida N-isopropil estearamida é apresentado na Figura 36. Neste espectro observa-se um singlete em 3,66 ppm proveniente do hidrogênio ligado a nitrogênio da amida. Em 2,30 ppm, verifica-se um triplete proveniente do hidrogênio do átomo de carbono metínico do grupo isopropil. Em 1,62 ppm, verifica-se o triplete do grupo metilênico ligado a carbonila. Em 1,25 ppm, verifica-se os demais hidrogênios metilênicos e em 0,88 ppm, observa-se os hidrogênios da metila terminal.

Figura 35 – Espectro de FTIR da N-Isopropil Estearamida



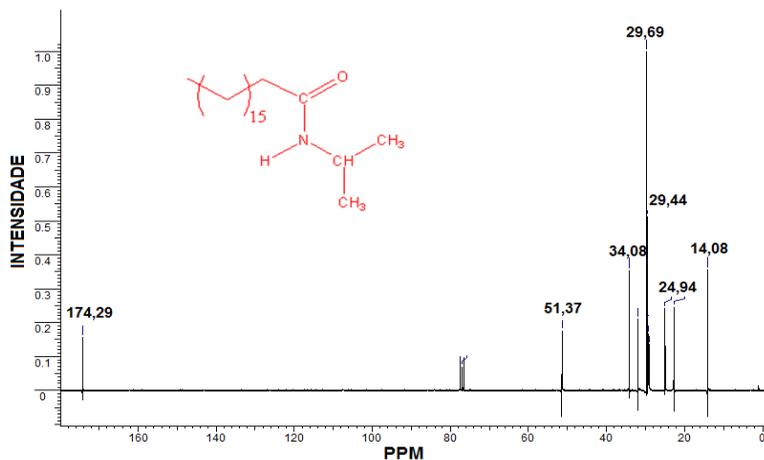
Fonte: Autor, 2014

Figura 36 – Espectro de 1H RNM da N-Isopropil Estearamida



Fonte: Autor, 2014

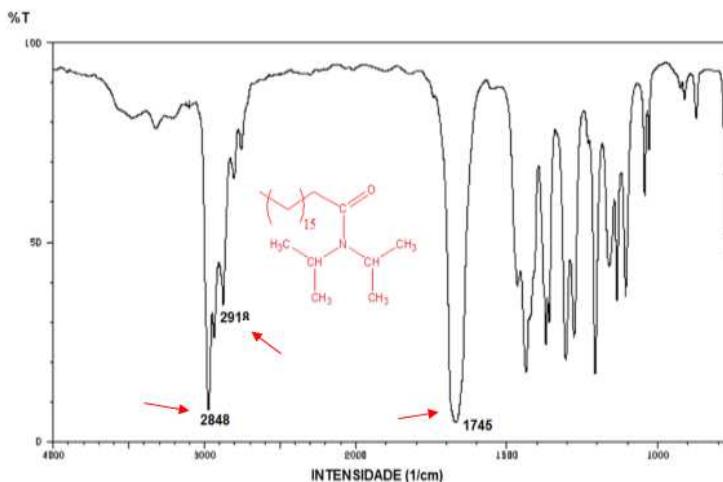
No espectro de ^{13}C RMN (Figura 37), observa-se em 174,29 ppm o sinal do carbono carbonílico, em 51,37 ppm observa-se o sinal do carbono metínico ligado ao nitrogênio. Os demais tipos de carbonos são observados em 34,08; 31,91; 29,09; 29,44; 29,35; 24,94; 22,68 e 14,08 ppm, respectivamente.

Figura 37 – Espectro de ^{13}C RMN da N-isopropil estearamida

Fonte: Autor, 2014

Para a N,N-diisopropil estearamida, o espectro de FTIR (Figura 38) apresenta as deformações axiais da ligação C-H alifático em 2918 e 2848 cm^{-1} . A deformação axial da ligação C=O foi observada em 1745 cm^{-1} .

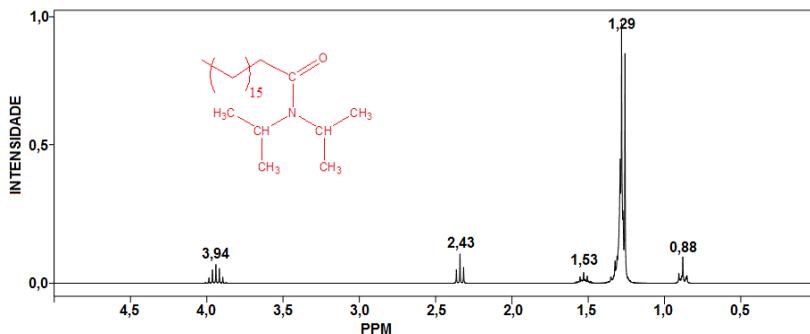
Figura 38 – Espectro de FTIR da N-diisopropil estearamida



Fonte: Autor, 2014

O espectro de ^1H RMN da N,N-diisopropil estearamida (Figura 39) observa-se em 3,94 ppm um multiplete, proveniente do hidrogênio do átomo de carbono metínico do grupo isopropil. Em 2,43 ppm, observa-se o triplete do grupo metilênico ligado a carbonila. Em 1,53 ppm, 1,29 ppm, observa-se os demais hidrogênios metilênicos e as metilas do grupo isopropil e em 0,88 ppm, observa-se os hidrogênios da metila terminal.

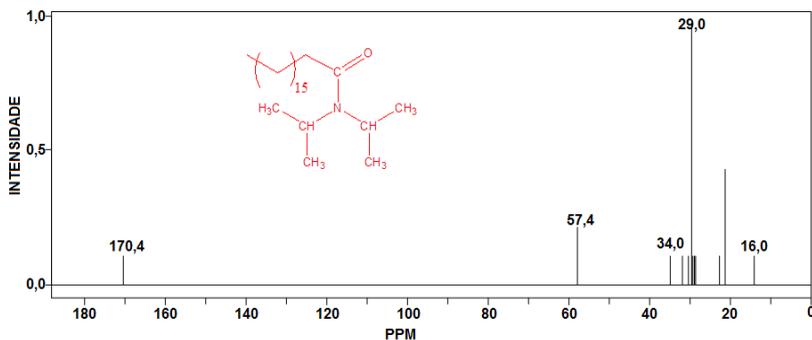
Figura 39 – Espectro de ^1H RMN da N,N-diisopropil estearamida



Fonte: Autor, 2014

No espectro de ^{13}C RMN da N,N-diisopropil estearamida (Figura 40), verifica-se em 170,4 ppm o sinal do carbono carbonílico, em 57,9 ppm verifica-se o sinal do carbono metínico ligado ao nitrogênio. Os demais tipos de carbonos são observados na região entre 34 ppm e 16 ppm, respectivamente.

Figura 40 – Espectro de ^{13}C RMN da N,N-diisopropil estearamida



Fonte: Autor, 2014

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS *MASTERS*

O polipropileno utilizado no processamento dos *masters* sintéticos foi o homopolímero H-128 (índice de fluidez 20 g/10 min a 190°C) fabricado pela Braskem S/A., o mesmo utilizado pelo fabricante do *master* comercial. Todos os *masters* possuem a mesma composição, isto é: 94% de polipropileno e 6% de amida.

A caracterização térmica de cada *master* foi realizada por análise de TGA, DSC e Índice de Fluidez. As análises de DSC e TGA foram realizadas para avaliar a estabilidade térmica dos *masters* sintetizados e compará-la à estabilidade térmica do *master* comercial. Além disso, analisou-se a estabilidade térmica dos *masters* sintetizados perante às condições de extrusão dos filmes, para que fosse possível dar sequência à etapa de processamento dos mesmos, pois, sabe-se que a degradação térmica durante o processamento, pode ocorrer de forma intensa, se os parâmetros de processo não forem escolhidos de acordo com a estabilidade térmica do polímero e aditivo utilizado (COAQUIRA, 2004).

O termograma de TGA (Figuras 41 e 42 e Tabela 10) demonstrou que a decomposição térmica do *master* MC inicia em 401 °C, enquanto que o *master* MA1 em 431 °C e o *master* MA2 em 411°C, ou seja, os *masters* sintetizados MA1 e MA2 apresentaram degradação térmica em temperatura superior ao do *master* comercial MC. Percebe-se que, mesmo os *masters* apresentando 6% de amidas na composição, somente um estágio de perda de massa é verificado nos termogramas.

Figura 41 - Análise termogravimétrica dos *masters*

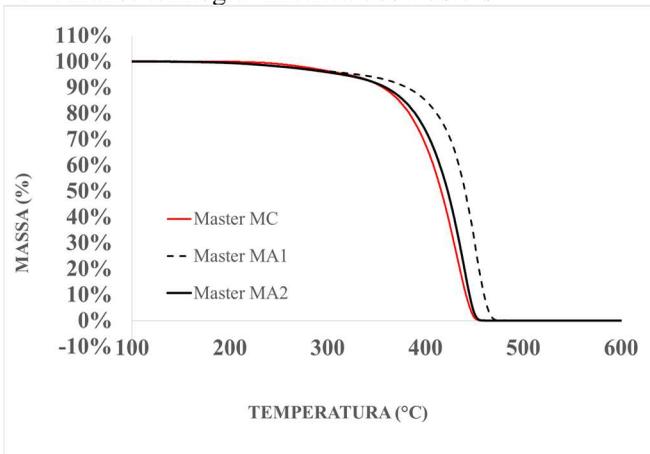
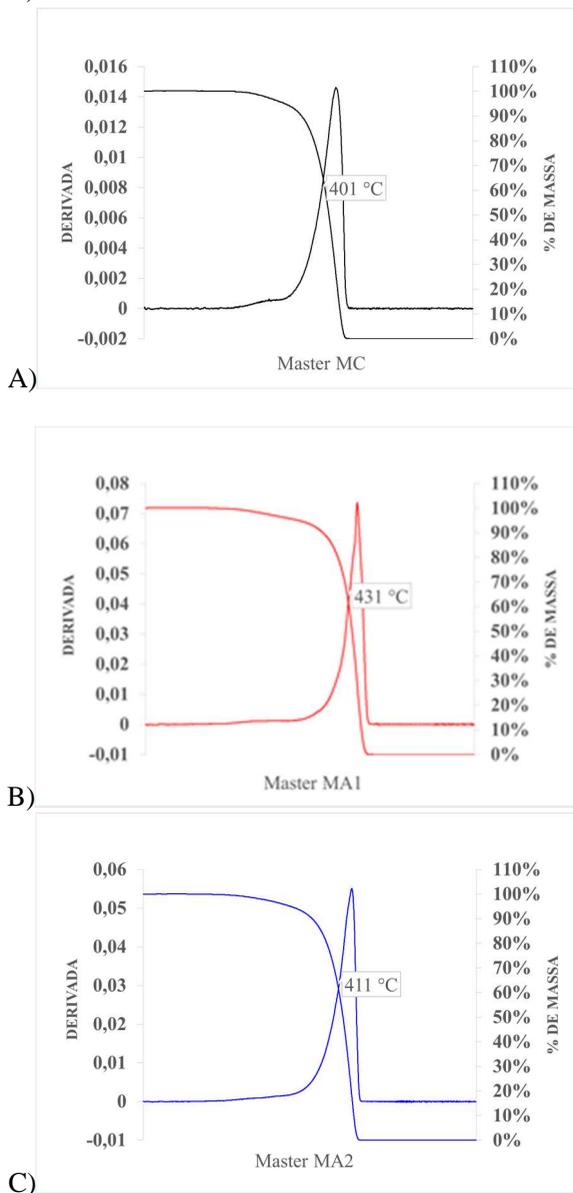


Figura 42 - Análise termogravimétrica dos *masters* e derivadas A) MC, B) MA1 e C) MA2



Fonte: Autor, 2014

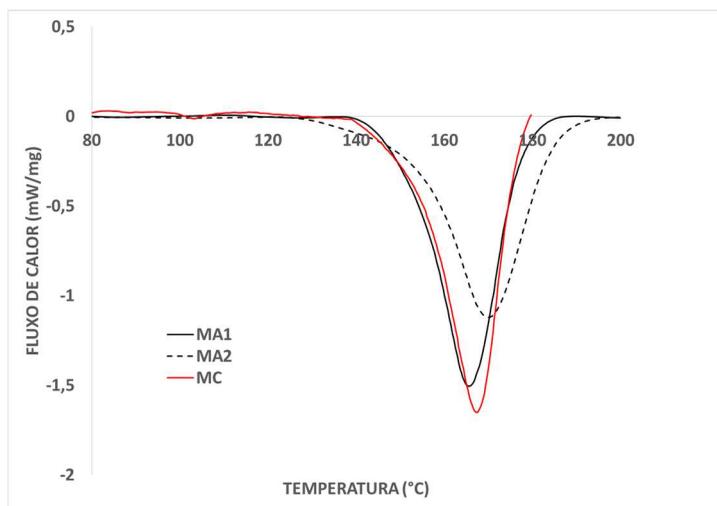
Tabela 10 - Temperatura inicial de decomposição térmica (t_{onset})

<i>Masters</i>	T_{onset} (°C)
MC	401
MA1	431
MA2	411

Fonte: Autor, 2014

Na análise de DSC identificou-se a temperatura de fusão cristalina e entalpia de fusão das amostras. As temperaturas de fusão cristalina verificadas para os *masters* MC, MA1 e MA2 foram respectivamente, 167,26°C, 165,58°C e 170,16°C (Figura 43 e Tabela 11). Estas variações de T_m podem ser decorrentes das diferentes estruturas de amidas na composição dos *masters*. Observou-se apenas um pico de fusão cristalina para o polipropileno, não sendo verificado pico de fusão das amidas. Estudos sobre polipropileno e erucamida (amida base do *master* comercial) demonstraram, através da técnica de DSC, que o pico de fusão desta amida deve aparecer somente em concentrações acima de 16% (GARRIDO et al, 1997), este comportamento também foi observado para as amidas sintetizadas.

Figura 43 - Calorimetria exploratória diferencial dos *masters*



Fonte: Autor, 2014

Os resultados das entalpias de fusão (Tabela 11) foram de 71,81 J.g⁻¹ para o *master* MC, 67,85 J.g⁻¹ para o *master* MA1 e 65,35 J.g⁻¹ para o *master* MA2. A entalpia de fusão ou calor de fusão é a quantidade de energia necessária para que ocorra a transição de fase de 1 mol de um elemento ou substância, do estado sólido para o líquido (CANEVAROLLO, 2006). Os resultados verificados na análise de DSC demonstram que o *master* MC necessita de energia superior para a transição de fase, comparado aos *masters* sintetizados. O *master* MA2 é o *master* que absorve menor energia para a transição de fase. A menor energia para transição de fase dos *masters* MA1 e MA2 pode ser atribuída ao volume dos grupos isopropil e diisopropil das amidas sintetizadas, o que faz com que as cadeias do polímero estejam mais distantes que na amida comercial. Esses grupos devem aumentar a distância intermolecular das moléculas do polímero, diminuindo a energia necessária para a quebra interação intermoleculares durante a fusão (MANRICH, 2005).

Tabela 11 - Resultados de Temperatura de Fusão Cristalina (t_m) e Entalpia de Fusão (ΔH_m) dos filmes

Tipo de <i>Masters</i>	T_m (°C)	ΔH_m (J.g⁻¹)
MC	167,26	71,81
MA1	165,58	67,85
MA2	170,16	65,34

Fonte: Autor, 2014

A medida do índice de fluidez dos *masters* foi determinada por ser um parâmetro utilizado na indústria de transformação para medir as propriedades de fluxo dos polímeros, principalmente em testes de controle de qualidade. É uma análise muito utilizada na indústria para classificar os polímeros em função do tipo de processamento (ASTM D-1238). O objetivo desta análise foi comparar a processabilidade ou extrusabilidade dos *masters* sintéticos com o *master* comercial.

Para a análise dos índices de fluidez foram realizadas cinco medidas para cada *master* no tempo de dois minutos, e, para conversão do resultado no tempo de dez minutos, estipulado pela norma ASTM D1238, utilizou-se a equação 6:

$$IF(T, m_{nom}) = \frac{600 m}{t} \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

T = temperatura do ensaio em graus celsius;

m_{nom} = carga nominal em kg;

m = obtida pelo corte do material extrudado na freira, medida em gramas;

t = tempo ou intervalo entre dois cortes do material extrudado, medido em segundos;

600 = é o fator para converter grama por segundo em grama por 10 minutos (10 minutos = 600 segundos).

Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 12. Observa-se que os resultados são próximos apesar de que as amidas sintetizadas apresentam um IF inferior ao da amida comercial. Embora pequena diferença, estes resultados corroboram com a alteração estrutural dos grupos isopropil.

Tabela 12 - Índices de fluidez obtidos

Tipo de <i>Masters</i>	MC	MA1	MA2
1	2,68	2,59	3,11
2	2,51	2,64	2,42
3	3,15	2,76	2,60
4	2,72	3,00	2,77
5	2,27	2,51	2,40
Média	2,68	2,64	2,60
Desvio Padrão	0,32	0,19	0,29
IF (g/10min)	13,40	13,20	13,00

Fonte: Autor, 2014

5.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento experimental é uma ferramenta útil quando se deseja analisar o efeito de um conjunto de fatores sobre uma ou mais variáveis de interesse. A técnica mais conhecida é o planejamento fatorial, onde estão envolvidos “k” fatores em diferentes níveis. O caso mais simples é o planejamento fatorial em dois níveis (2^k), mas também pode ser realizado em três níveis (3^k). Em algumas situações, não são indicados

experimentos para mais de três níveis devido ao aumento demasiado no número de experimentos, o que não é esperado quando se utiliza um planeamento experimental. O recomendado é que se utilize três níveis quando se estuda poucos fatores (NETO, 2001; MONTGOMERY, 2003).

O planeamento fatorial abrange conceitos como: fatores ou variáveis independentes, nível, resposta. Os fatores ou variáveis independentes são as características que podem variar no experimento. O nível é o grau ou faixa de variação que o fator irá sofrer. A resposta é a variável dependente, que está sendo procurada e que sofre efeito dos diferentes fatores (NETO, 200; MONTGOMERY, 2003).

A falta de planeamento muitas vezes é a causa de insucessos de muitos estudos, ocasionando perda de tempo, elevação dos custos de mão-de-obra, de matéria-prima e de processamento. Neste estudo, utilizou-se o planeamento experimental fatorial 3^2 com o objetivo de se extrair do tema abordado, o máximo de informações úteis, com o mínimo de experimentos possíveis. Além disso, os principais resultados obtidos foram analisados pela Análise de Variância (ANNOVA). Primeiramente analisou-se todos os resultados individualmente e classificou-se as principais propriedades de aplicação para efetuar a Análise de Variância, verificando desta forma, quais efeitos foram significativos: o tipo de *master* ou a concentração de *master*.

Do planeamento experimental, nove composições foram processadas e avaliadas. A Tabela 13 apresenta as composições dos filmes processadas para este estudo.

Tabela 13 - Composição dos filmes

Filmes	% em massa do <i>master</i> MC	% em massa do <i>master</i> MA1	% em massa do <i>master</i> MA2
Filme s/ deslizante	---	---	---
F1MC 1%	---	1% (600 ppm)	---
F2MC 3%	---	3% (1800 ppm)	---
F3MC 5%	---	5% (3000 ppm)	---
F4MA1 1%	---	---	1% (600 ppm)
F5MA1 3%	---	---	3% (1800 ppm)
F6MA1 5%	---	---	5% (3000 ppm)
F7MA2 1%	1% (600 ppm)	---	---
F8MA2 3%	3% (1800 ppm)	---	---
F9MA2 5%	5% (3000 ppm)	---	---

ppm=partes por milhão (de amidas no filme)

Fonte: Autor, 2014

5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

Após o processamento dos filmes, as amostras foram armazenadas em estufa com temperatura controlada a 40°C por 7 dias. As análises de caracterização foram realizadas a partir do sétimo dia. Escolheu-se o armazenamento a 40°C para simular uma situação ambiental, reconhecida como condição problema para o aditivo comercial (amida erucamida) como aditivo deslizante, principalmente relacionada à resistência à selagem, coeficiente de fricção e energia superficial. Considerando que a climatização destes ambientes é um processo inviável tecnicamente, é de extrema importância obter aditivos deslizantes mais susceptíveis à condições de processamento em temperaturas ambientes superiores.

5.4.1 Termogravimetria (TGA)

Os filmes foram analisados por análise de TGA para avaliação da alteração da estabilidade e decomposição térmica em função da adição dos diferentes tipos de *masters* e concentrações. Nos termogramas (Figuras 44 e 45) verifica-se que os filmes com 3% de *master* MC e 3% de *master* MA2 apresentaram-se menos estáveis termicamente que o filme sem *master* e que para todas as outras composições a estabilidade térmica apresentou-se superior.

Figura 44 - Análise termogravimétrica de todos os filmes processados

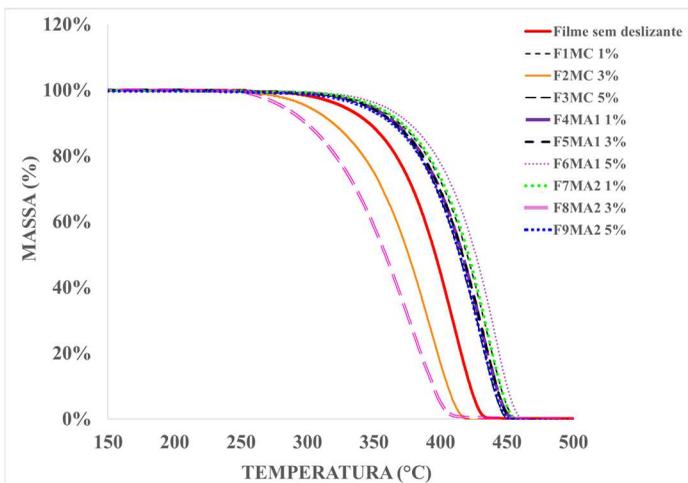
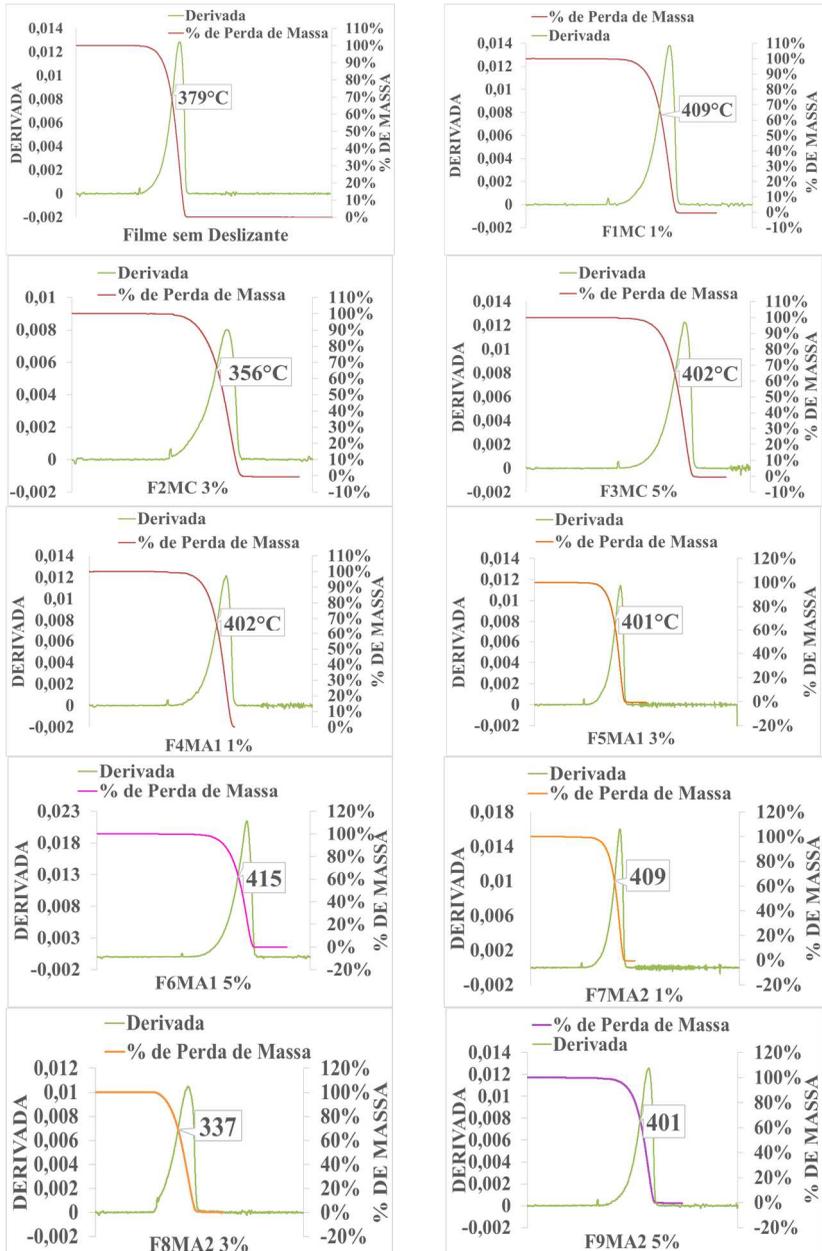


Figura 45 - Análise de TGA dos filmes individuais e derivadas



Fonte: Autor, 2014

As temperaturas de decomposição térmica de todos os filmes e *masters* constam na Tabela 14. Com relação a curva de perda de massa, verificou-se somente um estágio de perda de massa, comportamento típico do polímero em estudo.

Tabela 14 - Temperatura inicial de decomposição térmica (t_{onset}) de cada composição e *masters*

Composições	T_{onset} (°C)
Filme sem deslizando	379
MC	401
F1MC 1%	409
F2MC 3%	356
F3MC 5%	402
MA1	431
F4MA1 1%	402
F5MA1 3%	401
F6MA1 5%	415
MA2	411
F7MA2 1%	409
F8MA2 3%	337
F9MA2 5%	401

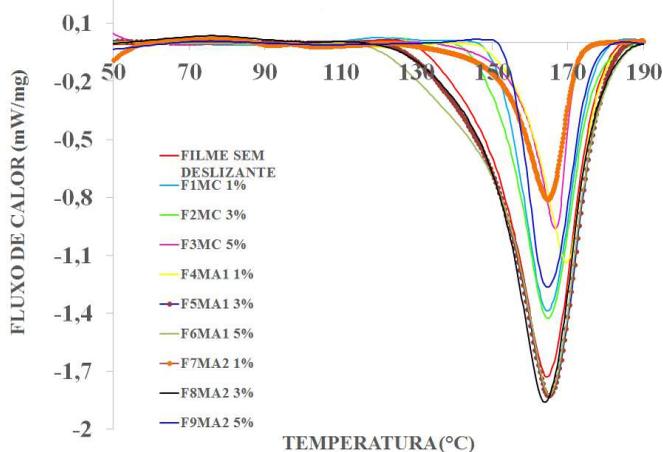
Fonte: O AUTOR

5.4.2 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

Na análise de DSC os parâmetros determinados foram a temperatura de fusão cristalina e entalpia de fusão. Na Figura 46 estão dispostos os termogramas comparativos para todas as composições estudadas. As temperaturas de fusão cristalina dos filmes e *masters* para comparativo, constam na Tabela 15. As temperaturas de fusão cristalina dos filmes ocorrem entre 163,79°C e 166,70°C. A menor temperatura verificada foi no filme com 3% de MA2, sendo inferior a temperatura de fusão do filme sem *master* deslizando. A maior temperatura de fusão cristalina verificada foi para a composição com 1% de *master* MA1. A diferença entre as temperaturas de fusão cristalina pode indicar a existência de maiores cristais ou menores defeitos cristalinos ou ainda, aumento da espessura lamelar (CALLISTER, 2008; AZEREDO, 2010). Embora a concentração de amidas adicionadas aos filmes seja pequena, pode-se sugerir que a adição das diferentes estruturas de amidas contribuem para a alteração da viscosidade de massa do polímero no

estado fundido, e por tanto, a pressão na saída da matriz é alterada, ocasionando a maior ou menor mobilidade das moléculas, alterando a cristalização.

Figura 46 - Termograma de Fusão Cristalina de todas as composições



Fonte: Autor, 2014

Tabela 15 - Resultados de temperaturas e entalpias de fusão dos filmes

Composições	T_m (°C)	ΔH_m (J.g ⁻¹)
Filme sem deslizante	164,57	89,74
MC (6% de amida)	167,26	71,81
F1MC 1%	164,68	54,48
F2MC 3%	164,61	66,98
F3MC 5%	164,68	70,25
MA1 (6% de amida)	165,58	67,85
F4MA1 1%	166,70	91,86
F5MA1 3%	164,91	96,17
F6MA1 5%	165,18	111,17
MA2 (6% de amida)	170,16	65,34
F7MA2 1%	164,68	70,25
F8MA2 3%	163,79	94,18
F9MA2 5%	164,85	37,13

T_m = temperatura de fusão cristalina; ΔH_m = entalpia de fusão

Fonte: Autor, 2014

Também é possível verificar um único pico de fusão cristalina para os filmes, representando somente uma fase cristalina, não verifica-se picos de fusão para as amidas, devido à baixa concentração adicionada. Estudos comprovaram que filmes de polipropileno com erucamida na composição, analisados por DSC, apresentam pico de fusão distintos para os dois componentes, somente para a concentração acima de 16% (GARRIDO et al, 2000). Verifica-se mesmo comportamento para os *masters* MA1 e MA2.

As entalpias de fusão dos filmes com *master* MA1 e com 3% de *master* MA2 apresentaram-se superiores à entalpia de fusão do filme sem *master* deslizante, sugerindo que a estrutura das amidas presentes no *master* MA1 e o percentual de 3% no *master* MA2 contribuem para a organização molecular, diminuindo a distância entre as moléculas, aumentando a energia necessária para a mudança de fase. O fato dos percentuais de 1% e 5% do *master* MA2 não apresentarem aumento na entalpia de fusão nos filmes, devem estar relacionados à má dispersão das amidas nos filmes.

Com relação a concentração de *master* utilizada, a adição de *master* MC (erucamida) diminui a entalpia de fusão dos filmes em relação ao filme sem *master* deslizante, porém, conforme aumenta-se a concentração, aumenta-se a entalpia de fusão, sugerindo melhor organização e orientação molecular, por tanto, aumento do grau de cristalinidade. Estes resultados indicam que a amida erucamida quando adicionada à filmes de polipropileno, fica restringida nas regiões amorfas do polímero e contribuem para o aumento do grau de cristalinidade, além disso, o grau de cristalinidade aumenta conforme aumenta-se a concentração de amidas na mistura. Para a adição do *master* MA1 verifica-se o mesmo comportamento, porém, todos os resultados são superiores à entalpia de fusão do filme sem *master* deslizante. Entretanto, para o *master* MA2 observa-se comportamento aleatório, não é possível estabelecer uma tendência para a relação entre concentração e valor de entalpia. O que pode sugerir a ocorrência de má dispersão e tendência a aglomerações dos aditivos nestas composições.

5.4.3 Coeficiente de Fricção (COF)

O objetivo desta análise comparar a variação do parâmetro coeficiente de fricção entre os filmes com os *masters* sintetizados (MA1 e MA2) e *master* obtido comercialmente (MC), tanto no lado não tratado quanto no lado tratado com corona.

Para todos os filmes produzidos, o COF estático apresentou valor superior a 1,15 o que impossibilitou a realização destas medições. Estes resultados ocorrem quando polímero utilizado não contém aditivo antibloqueio, que é o caso deste estudo. Segundo SARANTOPOULOS (2002), o COF estático é utilizado para medir o bloqueio das embalagens, facilidade de abertura durante ou após o empacotamento, definir a eficiência no empilhamento de embalagens, por isso, dependendo da aplicação, aditivos antibloqueios são utilizados nas formulações de filmes (FINK, 2007). Como a intenção do trabalho foi analisar o comportamento de migração de agentes deslizantes, optou-se em não acrescentar à composição dos filmes o aditivo antibloqueio, evitando interferência nos resultados.

Os resultados das medidas de coeficientes de fricção dinâmicos estão apresentados na Tabela 16. Considerando o valor limite de detecção em 1,15, este foi o teto das leituras de COF dinâmico.

Os menores coeficientes de fricção verificados foram nos filmes com 3% e 5% de *master* MC (amida erucamida), nos dois lados dos filmes. Na prática, quando se utiliza *masters* à base de erucamida, este comportamento também é verificado. Os valores de COF medidos nos filmes com *master* MC estão de acordo com resultados descritos na literatura (GARRIDO, 1999; MESQUITA et al, 2010; POISSON et al, 2009). Na medida em que a concentração de *master* no filme aumenta, maior é a migração de amidas para a superfície, resultando na redução dos valores de COF.

Tabela 16 - COF dinâmico medido em todas as composições

Composições	COF na face com tratamento corona	COF na face sem tratamento corona
Filme sem deslizante	0,55	1,15
F1MC 1%	0,28	1,15
F2MC 3%	0,17	0,20
F3MC 5%	0,11	0,13
F4MA1 1%	1,15	1,15
F5MA1 3%	1,15	1,15
F6MA1 5%	1,15	1,15
F7MA2 1%	1,15	0,58
F8MA2 3%	1,15	0,68
F9MA2 5%	1,15	0,40

Fonte: Autor, 2014

Os filmes com *master* MA1 apresentaram coeficientes de fricção elevados nos dois lados do filme. O COF verificado foi em torno de 1,15 para todas as concentrações estudadas. Mesmo comportamento de deslizamento observou-se nos filmes com *master* MA2 quando o COF foi medido no lado com tratamento corona, porém, no lado sem tratamento, os valores de COF apresentaram-se menores, chegando a 0,40 para a concentração de 5%.

Analisando os valores de COF medidos, para os filmes com o *master* MA2, observa-se que os valores obtidos são diferentes quando comparamos face tratada com face não tratada. Parece haver tendência para migração do aditivo para a face não tratada, o que justificaria a redução significativa do valor do COF. Isto implicaria em restrição de migração para a face tratada (LLOP, 2011).

Com relação aos filmes com *master* MA1, observa-se que não houve alteração do valor do COF para ambos os lados do filme. A explicação para este comportamento pode estar relacionada ou ao fato de que as amidas migram e não agem como aditivo deslizante, dados os altos valores de COF medidos para os dois lados dos filmes e para todas as composições, ou a condição de armazenamento estudada pode estar influenciando no processo de migração.

Em geral, percebe-se que na concentração de 1% de *master* sintetizados, para o lado não tratado, os coeficientes de fricção são elevados para todas as composições.

5.4.4 Energia Superficial

A energia superficial está ligada diretamente à adesão e molhabilidade da superfície do material (MANSHA, 2011). Esta medida é necessária para avaliar se o nível de adesão dos filmes atendem aos requisitos necessários para os processos de impressão e laminação. Quanto maior a energia superficial medida, maior será a adesão ou molhabilidade do filme, em se tratando de tintas polares e adesivos poliuretânicos (SELLIN, 2002; MAZZOLA, 2010; STROBEL et al, 2003).

Na Tabela 17 estão apresentadas as energias superficiais das composições medidas com solução de formamida e etil glicol monoetil éter.

O filmes com *masters* sintetizados MA1 e MA2 apresentaram valores de energia superficial superiores aos filmes com *master* comercial MC. Na prática, a energia superficial adequada para filmes destinados ao processo de impressão com tintas polares, é acima de 37 dina/cm e, para o processo de laminação com adesivos poliuretânicos, deve ser acima de 42 dina/cm (MAZZOLA, 2010).

Observa-se, a partir destes dados, para as concentrações estudadas, que os filmes com *masters* MA1 e MA2 apresentam adesão adequada para estes processos, com energias superficiais entre 40 e 42 dina/cm, enquanto os filmes com *master* MC (erucamida) não atenderam à este requisito, pois todos os valores de energia superficial determinados para as composições com *master* MC foram inferiores a 37 dina/cm. O filme com 5% de *master* MC apresentou energia superficial de 32 dina/cm, esta energia é verificada em filmes de polipropileno sem tratamento corona (MAZZOLA, 2010).

Relacionando as propriedades de energia superficial e coeficiente de fricção para o *master* comercial (MC), com as concentrações de 3% e 5%, os filmes apresentaram baixos coeficientes de fricção e baixas energias superficiais, ou seja, para estas concentrações as amidas migram de forma descontrolada na condição de armazenamento estudada, recobrando os grupos polares formados pelo tratamento corona. Para comprovar esta afirmação, a superfície destes filmes foi limpa com um pano seco e a energia superficial medida após este procedimento foi de 40 dina/cm. Para as outras composições, este procedimento não apresentou modificações na energia superficial.

Tabela 17 - Energia superficial medida com solução

Composições	Energia Superficial (dinas/cm)
Filme sem deslizante	42
F1MC 1%	36
F2MC 3%	34
F3MC 5%	32
F4MA1 1%	44
F5MA1 3%	42
F6MA1 5%	42
F7MA2 1%	42
F8MA2 3%	42
F9MA2 5%	40

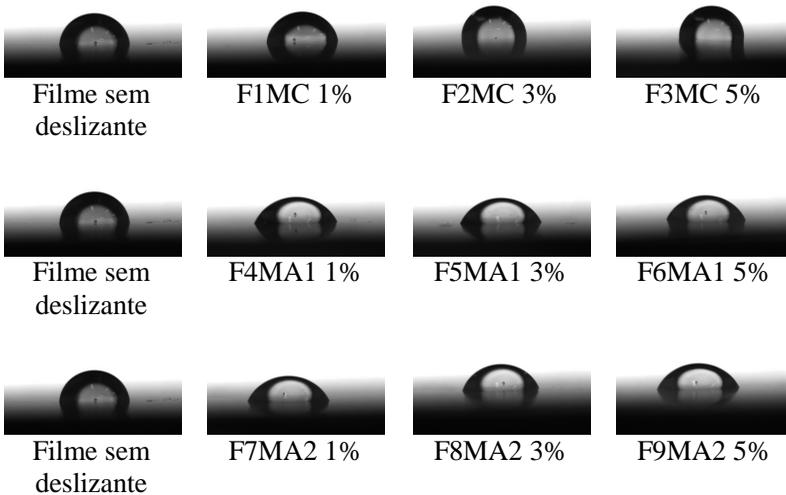
Fonte: Autor, 2014

5.4.5. Ângulo de Contato

A análise do ângulo de contato teve a mesma finalidade da medida de energia superficial: avaliar o efeito de migração das amidas na molhabilidade dos filmes, nas diferentes composições.

Na Figura 47 constam as imagens das gotas de água aplicadas em cada composição. Para um comparativo visual do ângulo de contato, repetiu-se a imagem do filme sem deslizante ao lado de cada composição por tipo de *master*.

Figura 47 - Imagens da análise de ângulo de contato



Fonte: O AUTOR

O ângulo de contato determinado para filmes de polipropileno sem tratamento corona, utilizando água, é de 90° (SELLIN et al, 2003). Os resultados desta análise demonstraram maiores ângulos de contato (Tabela 18) para os filmes com *master* comercial (MC). O ângulo de contato verificado no filme com 5% de *master* MC foi superior ao ângulo de filmes de polipropileno sem tratamento corona. O filme com 3% de *master* MC apresentou ângulo de contato de $89,5^\circ$, próximo ao filme sem tratamento, somente o filme com 1% de *master* MC apresentou aumento da molhabilidade, onde verificou-se um ângulo de contato de $73,7^\circ$.

Tabela 18 - Ângulo de contato medido no lado com tratamento corona

Filmes	Ângulo de Contato (θ)
Filme sem deslizante	79,5
F1MC 1%	73,7
F2MC 3%	89,5
F3MC 5%	92,1
F4MA1 1%	63,3
F5MA1 3%	60,6
F6MA1 5%	58,4
F7MA2 1%	76,0
F8MA2 3%	64,7
F9MA2 5%	60,6

Fonte: O AUTOR

Os filmes com *masters* MA1 e MA2 apresentaram ótima molhabilidade. Todos os ângulos calculados foram inferiores ao polipropileno sem tratamento corona, que é de 90°, e inferiores ao filme sem aditivo deslizante, que é 79,5° (Tabela 18). Os ângulos mais baixos foram verificados nos filmes com *master* MA1. Percebe-se que os ângulos de contato mais baixos e em contra partida, as energias superficiais mais altas, ocorrem nos filmes com maiores coeficientes de fricção, demonstrando que nestas composições a deposição de amidas na superfície é menos intensa.

5.4.6. Resistência à Selagem

Alguns parâmetros que envolvem um processo de selagem estão relacionados a temperatura das interfaces que serão seladas, a temperatura de fusão do polímero, a massa molar, o grau de ramificações, a velocidade de cristalização, entre outros (MAZZOLA, 2010; SARANTÓPOULOS et al, 2002). Como na preparação dos *masters* e filmes utilizou-se os mesmos tipos de polímeros, procurou-se através desta análise, avaliar a variação da resistência à selagem dos filmes compostos com diferentes tipos de *masters* e diferentes concentrações.

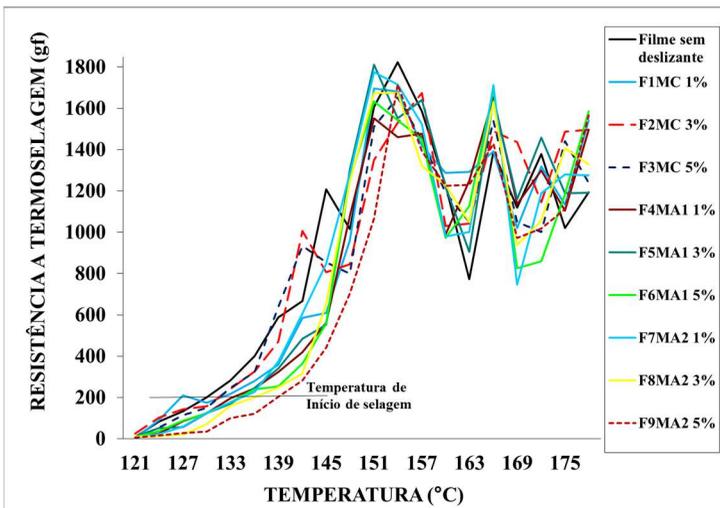
A resistência à selagem medida neste estudo foi à frio, ou seja, as amostras de 25,4 mm foram seladas em várias temperaturas no tempo de 0,5 s, ficaram 24 horas em repouso, e após este período, foram tracionadas em uma máquina de ensaio universal. É importante ressaltar que as faces

seladas foram as faces sem tratamento corona, que são as faces destinadas a este processo.

A curva de selagem à frio foi construída a partir da média de cinco amostras medidas para cada temperatura. Esta curva revela parâmetros de selagem importantes para a indústria, como a temperatura inicial de selagem (T.I.S.) e o tamanho da curva de selagem (ΔT). A T.I.S foi verificada quando o filme apresentou uma força mínima para a separação das duas partes (pré-definida neste trabalho em 200 gf) (MAZZOLA, 2010) e o tamanho da curva de selagem foi determinado através da diferença da temperatura inicial de selagem e da temperatura final de selagem. A temperatura final de selagem foi determinada antes da queima dos filmes, observando-se o ponto onde a selagem ainda apresentava qualidade.

Verifica-se na curva de selagem (Figura 48) que o comportamento de selagem dos filmes é similar para todas as composições, visto se tratar dos mesmos polímeros. As variações verificadas na curva de selagem apresentam o mesmo comportamento visto na prática e devem estar relacionadas aos erros experimentais e variações de processo (espessura, corte de amostras, etc), porém, a variação da T.I.S (Tabela 19) apresenta resultados que devem ser levados em consideração, devido à importância desta temperatura nos processos de empacotamento automático.

Figura 48 - Resistência à selagem dos filmes armazenados a 40°C por 7 dias



Verificou-se que a menor T.I.S. ocorre no filme com 1% de *master* MC e a maior no filme com 5% de *master* MA2. Observando os tipos de *masters*, os filmes com *master* MC apresentaram os melhores resultados, podendo-se afirmar que estes filmes, quando utilizados em processos de empacotamento automáticos, apresentarão melhor desempenho, pois uma T.I.S. mais baixa irá permitir o aumento da velocidade de empacotamento, exigência cada vez maior, com as novas tecnologias de máquinas de empacotamento automático (MAZZOLA, 2010; SARANTÓPOULOS et al, 2002).

Tabela 19 - Dados de selagem de todas as composições

Filmes	ΔT (°C)	T.I.S. (°C)
Filme sem deslizante	48	130
F1MC 1%	51	127
F2MC 3%	45	133
F3MC 5%	46	132
F4MA1 1%	45	133
F5MA1 3%	44	134
F6MA1 5%	44	134
F7MA2 1%	46	132
F8MA2 3%	42	136
F9MA2 5%	39	139

ΔT = Tamanho da curva de selagem (°C)

T.I.S. = Temperatura inicial de selagem (°C)

Fonte: Autor, 2014

Relacionando a T.I.S. do filme sem *master* deslizante com todas as composições, verifica-se que o filme com 1% de *master* MC apresenta T.I.S. inferior ao filme sem aditivo. Esta variação pode ser explicada por erros experimentais, variação de espessura e baixa concentração de amidas no filme.

O *master* MA2 foi o *master* que apresentou maior influência na T.I.S. contribuindo para um aumento de 9°C quando a concentração era de 5%. Concluí-se que o aditivo N,N-diisopropil estearamida do *master* sintético MA2, influencia significativamente na temperatura de início de selagem, dificultando o processo de entrelaçamento molecular, sendo necessário fornecer mais calor para promover a selagem destes filmes.

5.4.7. Microscopia de Força Atômica (AFM)

A morfologia dos filmes foi analisada por microscopia de força atômica com o objetivo de avaliar a morfologia dos filmes em função da migração e deposição das amidas na superfície dos filmes. Esta verificação foi realizada no lado com tratamento corona (Figura 49) e sem tratamento corona (Figura 50).

Figura 49 - Imagens de AFM verificadas na face com tratamento corona. Área de varredura de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.

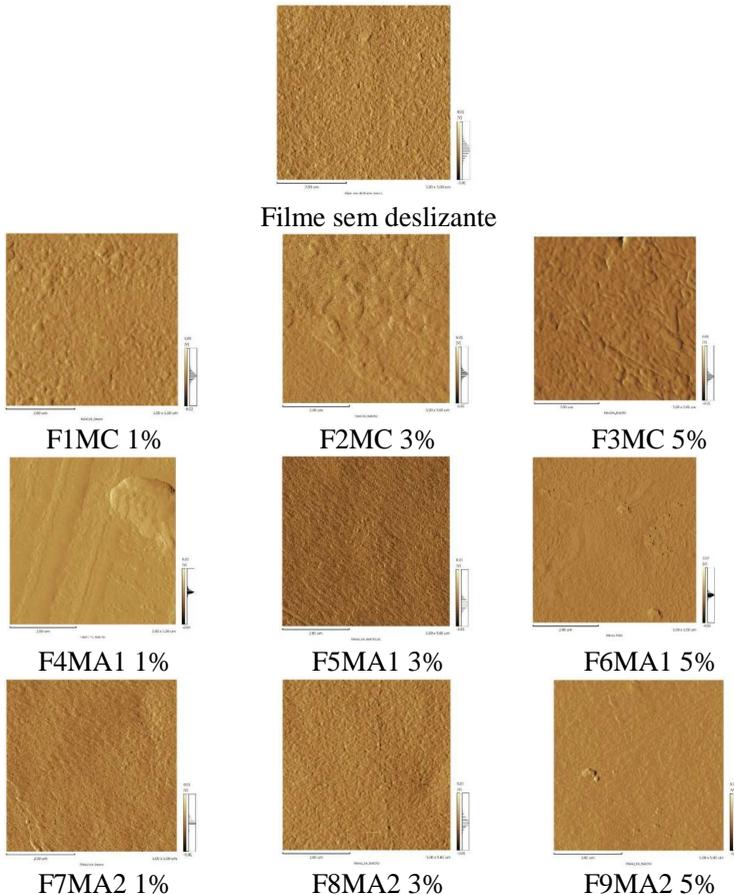
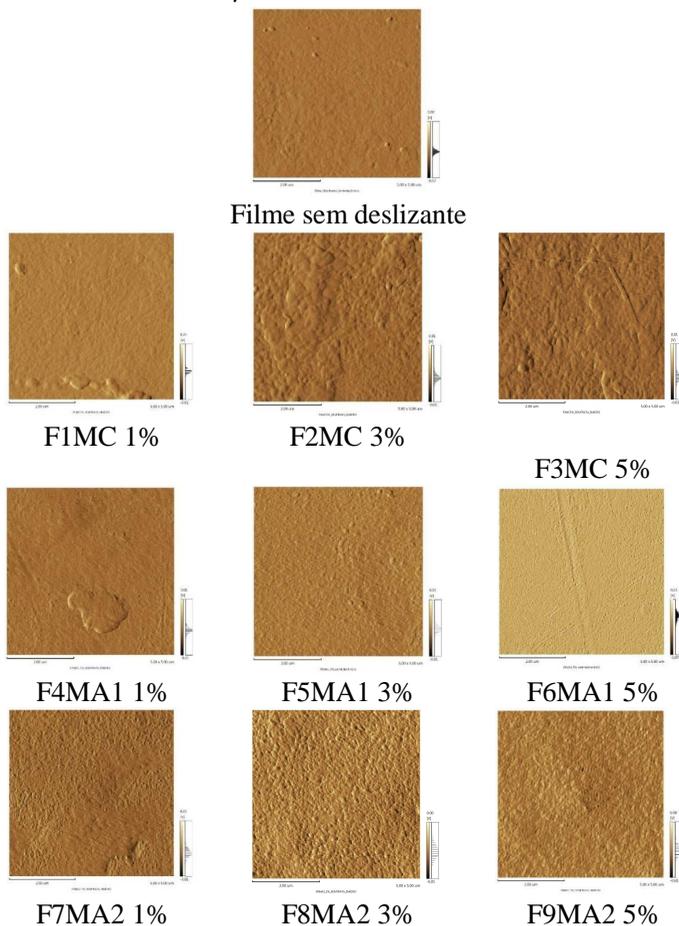


Figura 50 - Imagens de AFM verificadas na face sem tratamento corona.
Área de varredura de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$



Fonte: Autor, 2014

As imagens de AFM demonstram tanto no lado com tratamento corona, quanto no lado sem tratamento corona, que os filmes com *master* comercial (MC) apresentam maior irregularidade superficial que os respectivos filmes processados com *masters* sintetizados (MA1 e MA2). Percebe-se que a existência de maior aglomeração ou elevações nos filmes com *master* MC, condizem com os resultados de energia superficial, ângulo de contato e valores de COF.

Na literatura, POISSON et al (2009) descrevem comportamento semelhantes, em estudo variando a concentração de erucamida e oleamida em filmes de polietileno.

5.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados obtidos para as propriedades determinadas neste estudo foram avaliados pela Análise de Variância (ANNOVA) com auxílio do *software Statistica*. Na Tabela 20 apresenta-se os resultados organizados para cada propriedade avaliada.

Tabela 20 - Resultados obtidos para todas as composições

Filmes	T _{onset} (°C)	T _m (°C)	ΔH _m (J.g ⁻¹)	T.I.S. (°C)	Ângulo Contato (θ)	E. S. (dina /cm)	COF (T)	COF (NT)
F1MC 1%	409	164,68	54,48	127	73,70	36	0,28	1,15
F2MC 3%	356	164,61	66,98	133	89,50	34	0,17	0,20
F3MC 5%	402	164,68	70,25	132	92,10	32	0,11	0,13
F4MA1 1%	402	166,70	91,86	133	63,30	44	1,15	1,15
F5MA1 3%	401	164,91	96,17	134	60,60	42	1,15	1,15
F6MA1 5%	415	165,18	111,17	134	58,40	42	1,15	1,15
F7MA2 1%	409	164,68	70,25	132	76,00	42	1,15	0,58
F8MA2 3%	337	163,79	94,18	136	64,70	42	1,15	0,68
F9MA2 5%	401	164,85	37,13	139	60,60	40	1,15	0,40

T_{onset} = temperatura de início de decomposição térmica.

T_m = temperatura de fusão cristalina

ΔH_m = entalpia de fusão

T.I.S. = temperatura inicial de termosselagem

E.S. = energia superficial

COF (T) = COF medido na face tratada

COF(NT) = COF medido na face não-tratada

Fonte: Autor, 2014

A análise de variância, usando modelos de regressão, compara o efeito medido (propriedade) com um modelo onde o ajuste seria perfeito (100%). Basicamente, utiliza um modelo idealizado por equações lineares ou quadráticas, em função das combinações iniciais apresentadas pela matriz de experimento, com os valores reais. Os desvios do modelo são atribuídos a erros experimentais ou a que o fator analisado não altera a

propriedade, ou seja, o fator não é significativo para a propriedade medida (NETO et al, 1995).

Considerou-se nas análises um intervalo de confiança (I.C.) de 90%. Para este I.C. a análise estatística sugere que o tipo e a concentração de *master* são fatores significativos para as propriedades de temperatura inicial de selagem e energia superficial dos filmes; que o tipo de *master* tem influência significativa na temperatura de fusão cristalina e entalpia de fusão, ângulo de contato e coeficiente de fricção dos filmes e ainda, que a concentração de *master* é significativa para a temperatura de decomposição térmica dos filmes.

5.5.1 Efeito do tipo e concentração de *master* na temperatura inicial de selagem e energia superficial dos filmes

Estatisticamente, a concentração e o tipo de *master* apresentam influência significativa na T.I.S. dos filmes, ambos para o modelo linear com um intervalo de confiança acima de 95% (Tabela 21).

Tabela 21 - Análise de Variância para T.I.S.

Fator / Modelo	SQ	GL	MQ	F	P	R²
<i>Master</i> (L)	37,50	1	37,50	11,25	0,03	0,97
<i>Master</i> (Q)	0,50	1	0,50	0,15	0,72	0,28
% <i>Master</i> (L)	28,17	1	28,17	8,45	0,04	0,95
% <i>Master</i> (Q)	4,50	1	4,50	1,35	0,31	0,69
Erro	13,33	4	3,33			
Total SQ	84,00	8				

SQ = Soma dos Grau de Liberdade

MQ = Média Quadrática

F = Fator de Fisher

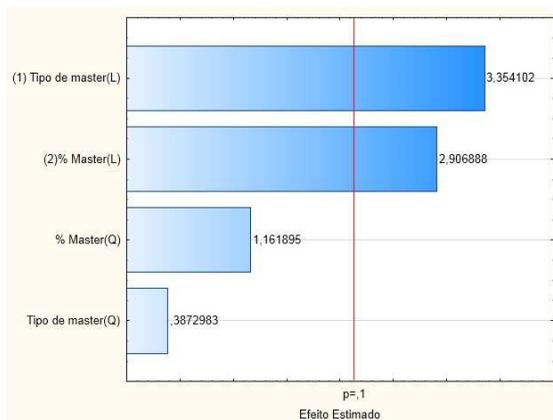
p = Probabilidade

R² = Ajuste do Modelo.

Fonte: Autor, 2014

Pelo gráfico de pareto, os dois fatores são significativos, ambos para o modelo linear, com I.C. de 95% (Figura 51).

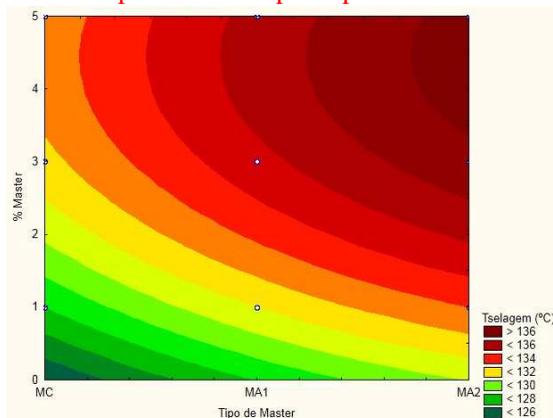
Figura 51 – Gráfico de Pareto para dados de T.I.S.



Fonte: Autor, 2014

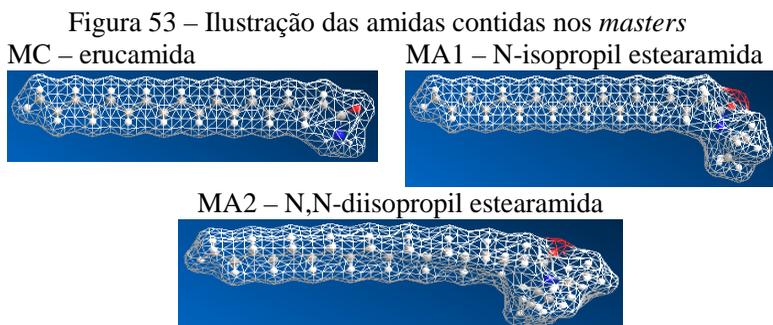
Pode-se verificar na superfície de resposta (Figura 52), que o aumento da concentração de *master*, provoca o aumento da temperatura inicial de selagem. Teoricamente, conforme discutido no capítulo anterior, quanto maior a concentração de amidas adicionadas ao filme, maior a quantidade de amida que migrará para a superfície e a estrutura das amidas irá comprometer a fusão das interfaces do filme (RAWLS, 2002; MAZZOLA, 2010). Na prática, o mesmo comportamento foi observado, para o *master* comercial e para os *masters* sintéticos.

Figura 52 – Superfície de resposta para dados de T.I.S.



Fonte: Autor, 2014

Com relação ao efeito do tipo de *master* na T.I.S. dos filmes, observou-se os menores valores para os filmes com *masters* MC, seguidos dos filmes com *master* MA1 e por último, os filmes com *master* MA2. Como tratam-se de novas estruturas de amidas, contendo os grupos isopropil e diisopropil na cadeia, estes grupos de maior volume, podem estar contribuindo para o aumento da T.I.S., dificultando o entrelaçamento molecular, mesmo estando em menor concentração na superfície. A Figura 53 apresenta as estruturas das amidas contidas em cada *master*, minimizadas pelo Software ChemBio3D. É possível visualizar a diferença de volume da “cabeça” polar entre os diferentes tipos de aditivos.



Fonte: Autor, 2014

Na análise de variância, para a propriedade de energia superficial, verificada no lado dos filmes que receberam tratamento corona, tanto o tipo de *master* quanto a concentração de *master*, apresentaram resultados significativos para o efeito combinado do modelo linear e quadrático, com I.C. próximo a 100% (Tabela 22).

Tabela 22 - Análise de variância para energia superficial

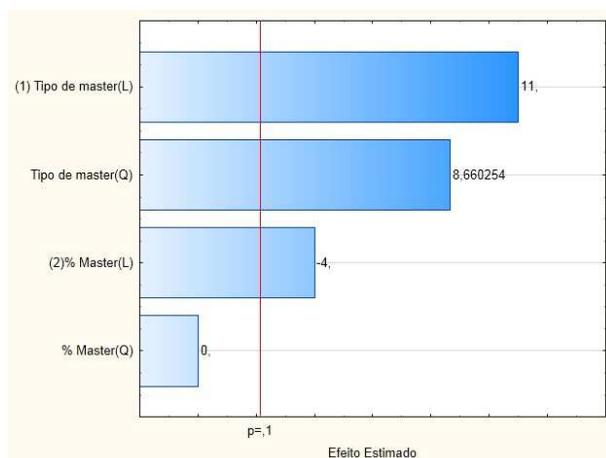
Fator / Modelo	SQ	GL	MQ	F	P	R ²
<i>Master</i> (L+Q)	130,67	2	65,33	98,00	0,04	0,99
% de <i>Master</i> (L+Q)	10,67	2	5,33	8,00	0,04	0,96
Erro	2,67	4	0,67			
Total SQ	144,00	8				

Onde: SQ é a soma dos quadrados, GL é o grau de liberdade, MQ é a média quadrática, F é o fator de Fisher, p é probabilidade e R² é o ajuste do modelo.

Fonte: Autor, 2014

A análise de Pareto (Figura 54) demonstra pouca significância estatística para a concentração de *master* para o modelo quadrático, porém, o efeito combinado do modelo linear e quadrático para a concentração de *master* é muito significativo, conforme verificado na análise de variância.

Figura 54 – Análise de Pareto para a energia superficial

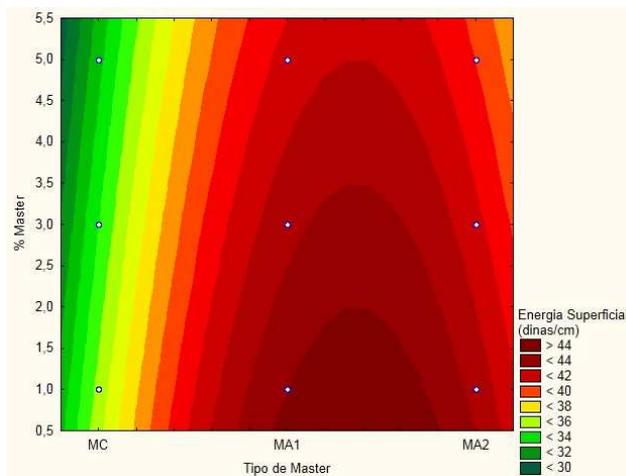


Fonte: Autor, 2014

Conforme verifica-se na superfície de resposta (Figura 55), o aumento da concentração de *master* na composição dos filmes, para os *masters* estudados, provoca a diminuição da energia superficial, o mesmo comportamento foi verificado em estudos anteriores, com aditivos deslizantes a base de erucamida e oleamida (SUN et al 1999; SELLIN, 2002).

Avaliando o efeito do tipo de *master* para esta propriedade, o *master* MC (composto por erucamida) contribui de forma negativa, diminuindo a energia superficial dos filmes para valores impróprios para as aplicações de impressão e laminação, enquanto que os *masters* sintetizados MA1 e MA2, não prejudicam o tratamento superficial, as energias superficiais observadas são em torno de 40 e 44 dina/cm.

Figura 55 – Superfície de resposta da energia superficial

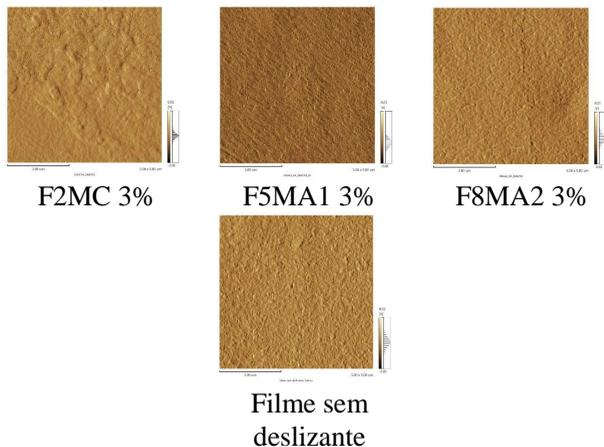


Fonte: Autor, 2014

As imagens de AFM (Figura 56) demonstram que, para a mesma concentração de *master*, a superfície de maior elevação (filme com *master* MC) apresenta menor energia superficial e que as superfícies mais uniformes (filmes com *masters* MA1 e MA2) apresentam as maiores energias superficiais. Os filmes com *masters* MA1 e MA2 apresentam superfícies similares ao filme sem *master* deslizante, sugerindo duas situações, ou as amidas dos *masters* MA1 e MA2 não migram para a face com tratamento corona, por serem restringidas pelos grupos polares formados pelo tratamento superficial, ou migram em pequena quantidade, recobrando a superfície sem interferir na molhabilidade.

Estudos comprovaram que o tratamento corona pode restringir a migração de determinadas amidas (LLOP et al, 2011), este comportamento pode ter ocorrido para as amidas sintetizadas, além disso, o tamanho da molécula defini a velocidade de migração, quanto maior a molécula menor será o coeficiente de difusão (LLOP et al, 2011), portanto, quanto maior a molécula, para as mesmas condições de estudo, menor será a quantidade que migrará para a superfície do filme.

Figura 56 - Imagens de AFM dos filmes com 3% de *master* analisados no lado com tratamento corona



Fonte: Autor, 2014

5.5.2 Efeito do tipo de *master* na temperatura de fusão cristalina, entalpia de fusão, ângulo de contato e coeficiente de fricção dos filmes

Pelos resultados da ANNOVA, o tipo de *master* tem influência significativa na temperatura de fusão cristalina e entalpia de fusão, ângulo de contato e coeficiente de fricção dos filmes.

As temperaturas de fusão cristalina dos filmes apresentaram significância estatística somente para o tipo de *master*, com intervalo de confiança de 94 % para o modelo quadrático (Tabela 23).

Tabela 23 - Análise de variância para Temperatura de Fusão Cristalina

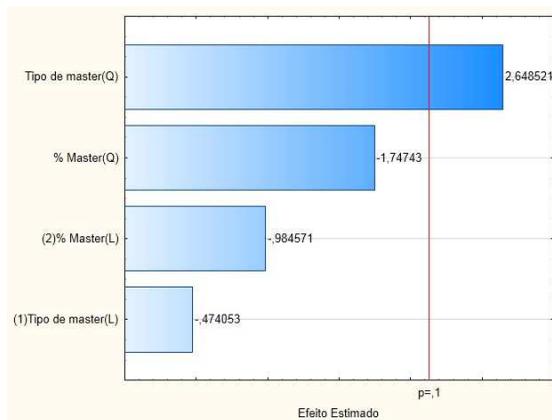
Fator / Modelo	SQ	GL	MQ	F	P	R ²
<i>Master</i> (L)	0,07	1	0,07	0,22	0,66	0,34
<i>Master</i> (Q)	2,19	1	2,19	7,01	0,06	0,94
% <i>Master</i> (L)	0,30	1	0,30	0,97	0,38	0,62
% <i>Master</i> (Q)	0,96	1	0,96	3,05	0,15	0,84
Erro	1,25	4	0,31			
Total SQ	4,78	8				

Onde: SQ é a soma dos quadrados, GL é o grau de liberdade, MQ é a média quadrática, F é o fator de Fisher, p é probabilidade e R² é o ajuste do modelo.

Fonte: Autor, 2014

O análise de Pareto (Figura 57) também demonstrou significância estatística para o tipo de *master*, modelo quadrático.

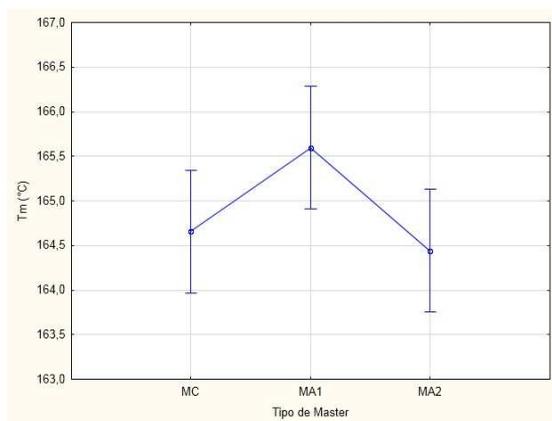
Figura 57 - Análise de pareto para a temperatura de fusão



Fonte: Autor, 2014

A Figura 58 apresenta as médias obtidas para a temperatura de fusão cristalina para um I.C. de 90% de confiabilidade.

Figura 58 - Médias obtidas para temperatura de fusão cristalina



Fonte: Autor, 2014

As entalpias de fusão apresentaram significância estatística somente para o tipo de *master*, com I.C. de 92% para o modelo quadrático (Tabela 24).

Tabela 24 - Análise de variância para Entalpia de Fusão

Fator / Modelo	SQ	G L	MQ	F	P	R²
<i>Master</i> (L)	16,10	1	16,10	0,04	0,85	0,15
<i>Master</i> (Q)	2337,68	1	2337,68	5,72	0,07	0,92
% <i>Master</i> (L)	0,64	1	0,64	0,02	0,97	0,03
% <i>Master</i> (Q)	351,30	1	351,30	0,86	0,41	0,59
Erro	1633,51	4	408,38			
Total SQ	4339,31	8				

SQ = Soma dos Grau de Liberdade

MQ = Média Quadrática

F = Fator de Fisher

p = Probabilidade

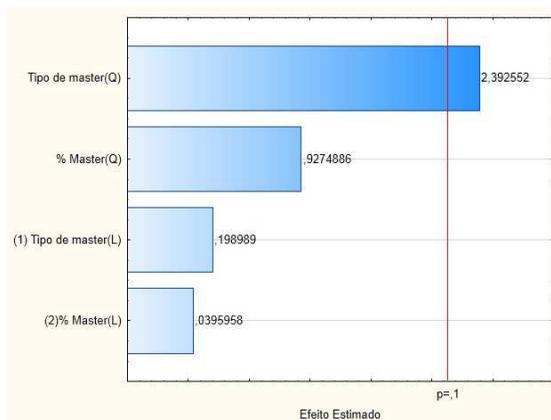
R² = Ajuste do Modelo.

Fonte: Autor, 2014

Através da análise da variância, percebe-se que o *master* MA1 aumenta a temperatura de fusão e entalpia de fusão dos filmes para valores superiores ao filmes sem deslizante. O aumento da temperatura de fusão pode indicar que nestas composições tem-se cristais maiores, menores defeitos e aumento da espessura lamelar (MAZZOLA, 2010). Estudos anteriores afirmam que as amidas não podem afetar a propriedade de massa do polímero e que afetam somente as propriedades superficiais, devido à concentração aplicada ser muito pequena, em média 2000 ppm (MESQUITA et al, 2010; POISSON et al, 2009). Como trata-se de uma nova amida, esta amida pode estar modificando a viscosidade do polímero no estado fundido, conforme relatado anteriormente. O fato da amida do *master* MA2 (N,N-diisopropil estearamida) apresentar maior tamanho molecular do que a amida do *master* MA1 (N-isopropil estearamida) e não demonstrar efeito significativo sobre esta propriedade, pode estar relacionado a má dispersão do aditivo no filme.

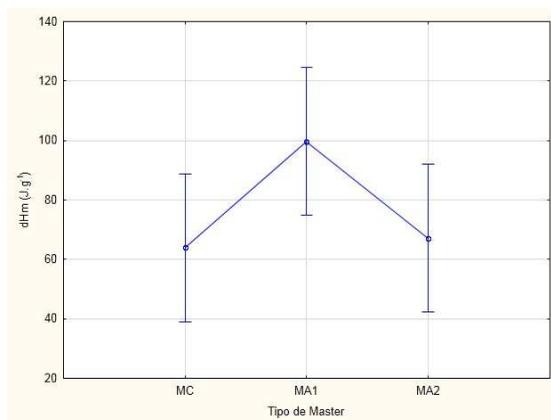
A análise de pareto (Figura 59) também demonstrou significância estatística para o modelo quadrático para o tipo de *master*. Na Figura 60 verifica-se as médias obtidas para um I.C. de 90%.

Figura 59 - Análise de pareto para a entalpia de fusão



Fonte: Autor, 2014

Figura 60 - Médias obtidas para entalpia de fusão



Fonte: Autor, 2014

Com relação a análise do ângulo de contato, a mesma apresentou significância estatística para o tipo de *master*, para o modelo linear (I.C. de 93%) e modelo quadrático (I.C. de 92%) (Tabela 25).

Tabela 25 - Análise de variância para o ângulo de contato

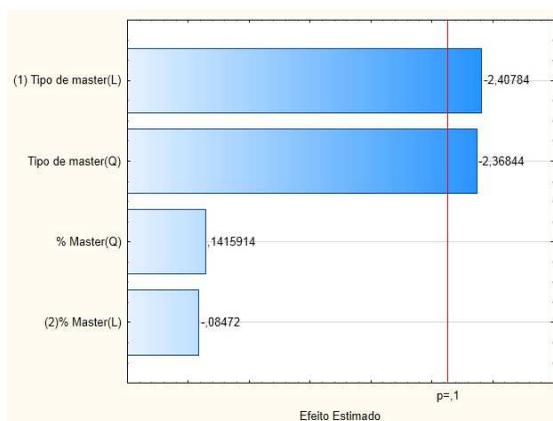
Fator / Modelo	SQ	GL	MQ	F	P	R ²
Master (L)	486,00	1	486,00	5,79	0,07	0,93
Master (Q)	470,22	1	470,22	5,69	0,07	0,92
% Master (L)	0,60	1	0,60	0,08	0,94	0,06
% Master (Q)	1,68	1	1,68	0,02	0,89	0,11
Erro	335,30	4	83,83			
Total SQ	1293,80	8				

Onde: SQ é a soma dos quadrados, GL é o grau de liberdade, MQ é a média quadrática, F é o fator de Fisher, p é probabilidade e R² é o ajuste do modelo.

Fonte: Autor, 2014

A análise de pareto apresenta confiabilidade próxima para os dois modelos para o fator tipo de *master* (Figura 61).

Figura 61 - Análise de pareto para o ângulo de contato

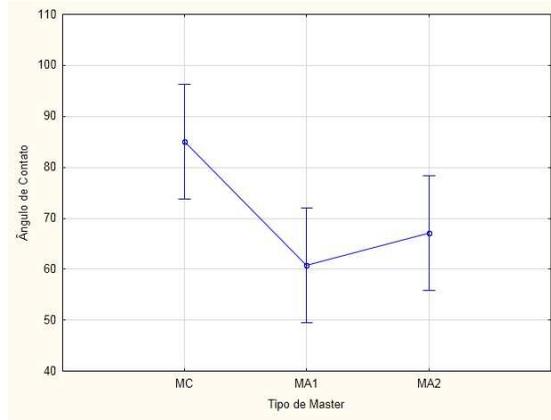


Fonte: O AUTOR

Os filmes com *masters* MA1 e MA2 apresentaram os menores ângulos de contato. Comparando estes resultados com a análise de energia superficial, sabe-se que quanto maior a energia superficial dos filmes, menor será o ângulo de contato medido (COSTA, 2006). Verificou-se

comportamentos similares para estas análises. Os maiores ângulos de contato verificados foram nos filmes com *master* MC, em contra partida, as menores energias superficiais foram medidas nestes filmes, o contrário ocorreu para os filmes com *masters* MA1 e MA2. O *master* MA1 apresentou os melhores resultados, sendo a média calculada (Figura 62) em torno de 60°.

Figura 62 - Médias obtidas para os ângulos de contato



Fonte: Autor, 2014

Os resultados de COF medidos no lado com tratamento corona demonstraram pela análise de variância que o tipo de *master* tem efeito significativo nesta propriedade, apresentando confiabilidade próxima a 100% para a combinação dos modelos linear e quadrático (Tabela 26).

Tabela 26 - Análise de variância para o COF medido no lado com tratamento corona

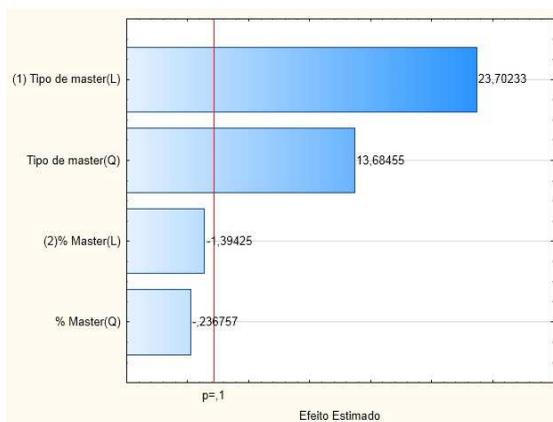
Fator / Modelo	SQ	GL	MQ	F	P	R ²
Master (L+Q)	1,86	2	0,92	374,53	0,01	0,99
% de Master (L+Q)	0,01	2	0,01	1,00	0,44	0,55
Erro	0,01	4	0,01			
Total SQ	1,87	8				

Onde: SQ é a soma dos quadrados, GL é o grau de liberdade, MQ é a média quadrática, F é o fator de Fisher, p é probabilidade e R² é o ajuste do modelo.
Fonte: Autor, 2014

Para o lado tratado dos filmes, os *masters* MA1 e MA2 afetam de forma significativa, com baixo erro, o COF dos filmes, aumentando os valores. O *master* MC apresenta os menores valores.

A análise de pareto (Figura 63) indica maior confiabilidade para o modelo linear para o fator tipo de *master*.

Figura 63 - Análise de pareto para o COF medidos no lado com tratamento corona



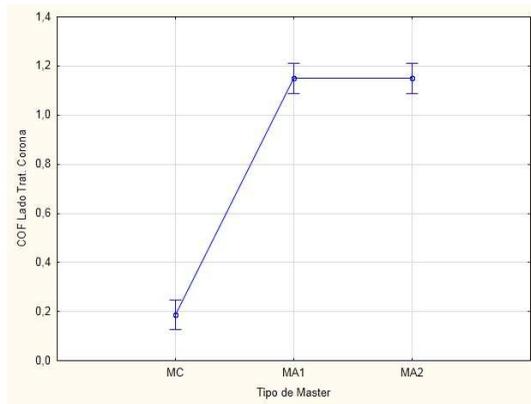
Fonte: Autor, 2014

As composições com *master* MC demonstraram valores de COF baixos, que permitem a aplicação. As composições com *masters* MA1 e MA2 apresentaram valores de COF altos, sendo difícil a medição. O filme sem *master* deslizante, apresentou COF no lado tratado de 0,55, enquanto que os filmes com *masters* MA1 e MA2 apresentaram COF de 1,15, ou seja, o COF aumentou com a adição das amidas sintetizadas, essas amidas parecem agir de forma diferente neste lado do filme.

Conforme estudo de Llop et al (2011), duas explicações podem ser assumidas para este resultado, os grupos polares gerados pela descarga corona podem estar restringindo a migração das amidas para a superfície do filme ou a velocidade de migração destas estruturas é inferior devido ao maior tamanho destas moléculas, e por isso, a concentração de amidas nestes filmes é inferior.

A média calculada (Figura 64) para os resultados de COF por tipo de *master* foi de 1,15 para as composições com *master* MA1 e MA2 e 0,20 para as composições com *master* MC.

Figura 64 - Médias obtidas para o COF medidos no lado com tratamento corona



Fonte: Autor, 2014

Os resultados de COF medidos no lado sem tratamento corona, demonstraram pela análise de variância, que o tipo de *master* tem efeito significativo sobre esta propriedade, apresentando um I.C de 95% para o modelo quadrático (Tabela 27)

Tabela 27 - Análise de variância para o COF no lado sem tratamento corona

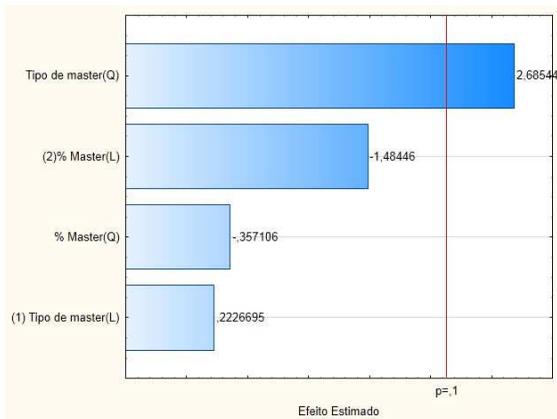
Fator / Modelo	SQ	GL	MQ	F	P	R²
<i>Master</i> (L)	0,01	1	0,01	0,05	0,83	0,16
<i>Master</i> (Q)	0,78	1	0,78	7,21	0,05	0,95
% <i>Master</i> (L)	0,24	1	0,24	2,20	0,21	0,79
% <i>Master</i> (Q)	0,02	1	0,02	0,13	0,74	0,27
Erro	0,44	4	0,11			
Total SQ	1,48	8				

Onde: SQ é a soma dos quadrados, GL é o grau de liberdade, MQ é a média quadrática, F é o fator de Fisher, p é probabilidade e R² é o ajuste do modelo.

Fonte: Autor, 2014

A análise de pareto (Figura 65) também indica maior confiabilidade para o modelo quadrático para o fator tipo de *master*.

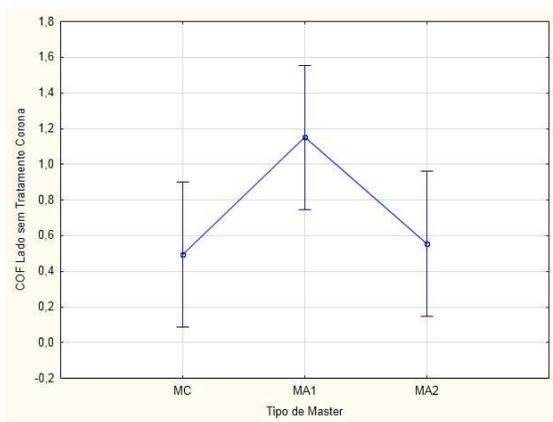
Figura 65 - Análise de pareto para os resultados de COF medidos no lado sem tratamento corona



Fonte: Autor, 2014

As médias obtidas para o coeficiente de fricção medido no lado sem tratamento estão apresentadas na Figura 66.

Figura 66 - Médias obtidas para o COF medidos no lado sem tratamento corona



Fonte: Autor, 2014

Para o lado dos filmes sem tratamento corona, analisando as médias calculadas (Figura 66), observa-se que o *master* MA1 aumenta o coeficiente de fricção, enquanto que os *masters* MC e MA2 diminuem, sendo os menores valores observados para os filmes com *master* MC. Conforme relatado para outras propriedades analisadas, as amidas dos *masters* MA1 e MA2 apresentam moléculas maiores e por tanto, velocidade de difusão inferior à amida contida no *master* MC.

As análises de AFM apresentaram superfícies sem elevações para as composições com *master* MA1 e MA2, demonstrando à baixa concentração de amidas na superfície destes filmes, resultando por tanto, em altos coeficientes de fricção, porém, observa-se neste lado dos filmes, que as composições com *master* MA2, apresentam valores de COF inferiores às composições com *master* MA1. Sugere-se que estas diferenças entre os *masters* MA1 e MA2 estejam relacionadas a má dispersão das amidas do *master* MA2 nos filmes ou que as moléculas do *master* MA2, por apresentarem maior volume, proporcionem maior efeito deslizante.

Analisando os resultados de COF nos dois lados dos filmes, os filmes com *master* MC apresentam COF baixos nos dois lados, inferiores ao filme sem deslizante, os filmes com *masters* MA1 apresentam COF alto nos dois lados do filme e os filmes com *master* MA2, na face com tratamento corona apresentam valores altos, porém, na face sem tratamento, o COF é mais baixo, para 5% de *master* MA2 o COF verificado foi de 0,40. Para efeito de aplicação dos filmes, nas condições e concentrações investigadas, os *masters* MA1 e MA2 não apresentaram valores de coeficientes de fricção solicitados a nível industrial (0,10 a 0,30).

5.5.3 Efeito da concentração de *master* na temperatura de decomposição dos filmes

A análise de variância indicou para as temperaturas de decomposição térmica dos filmes, que a concentração de *master* apresenta efeito significativo na propriedade, com um I.C de 96% para o modelo quadrático (Tabela 28).

A concentração de 3% de *master* diminui a temperatura de decomposição térmica ($t_{on\ set}$) dos filmes para valores inferiores ao filme sem *master* deslizante, enquanto que para as outras concentrações a $t_{on\ set}$ é superior ao filme sem *master* deslizante.

A análise de pareto (Figura 67) também demonstrou maior confiabilidade para o modelo quadrático para a concentração de *master*.

Tabela 28 - Análise de variância para a temperatura de decomposição térmica

Fator / Modelo	SQ	GL	MQ	F	P	R²
<i>Master (L)</i>	66,67	1	66,67	0,19	0,69	0,31
<i>Master (Q)</i>	826,89	1	826,89	2,33	0,20	0,80
% <i>Master(L)</i>	0,67	1	0,67	0,01	0,97	0,033
% <i>Master (Q)</i>	3472,22	1	3472,22	9,77	0,04	0,96
Erro	1421,78	4	355,44			
Total SQ	5788,22	8				

SQ = Soma dos Grau de Liberdade

MQ = Média Quadrática

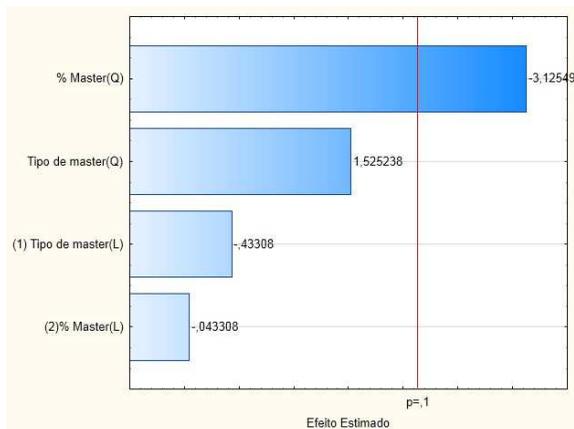
F = Fator de Fisher

p = Probabilidade

R² = Ajuste do Modelo.

Fonte: Autor, 2014

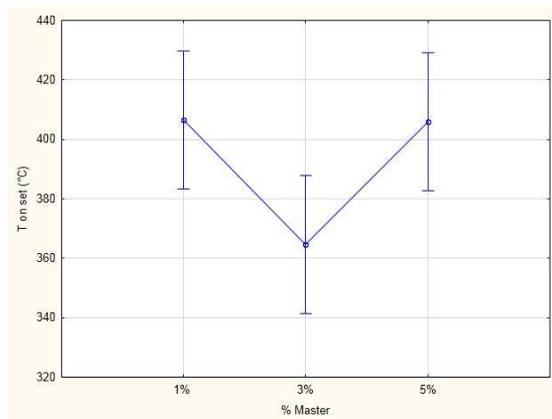
Figura 67 - Análise de pareto para a temperatura de decomposição térmica



Fonte: Autor, 2014

Pelas médias obtidas (Figura 68), a t_{onset} dos filmes é afetada por uma determinada concentração.

Figura 68 - Médias obtidas para a temperatura de decomposição térmica



Fonte: Autor, 2014

Não verificou-se relação entre a concentração de *master* e a diminuição da estabilidade térmica dos filmes, visto que a menor e a maior concentração não interfere nesta propriedade.

6 CONCLUSÃO

Este estudo possibilitou a avaliação do efeito da estrutura de novas amidas como aditivo deslizante em filmes de polipropileno.

As análises termogravimétricas dos filmes indicaram menor estabilidade térmica para todas as composições com 3% de *master*. O tipo de *master* não apresentou influência significativa na estabilidade térmica dos filmes nesta concentração.

Através da técnica de DSC, verificou-se o aumento da temperatura de fusão cristalina e entalpia de fusão dos filmes com *master* MA1. A concentração não apresentou significância estatística para esta propriedade.

Os coeficientes de fricção verificados na face dos filmes com tratamento corona apresentaram-se altos para as composições com *masters* MA1 e MA2, ou seja, os *masters* MA1 e MA2 afetam esta propriedade de forma negativa, diminuindo o deslizamento dos filmes. Para a face sem tratamento corona, observou-se aumento do COF nos filmes com *master* MA1. O COF verificado nos filmes com *masters* MA1 e MA2 os tornam impróprios para os processos de empacotamento automático, o menor valor verificado foi de 0,40 para o filme com 5% de *master* MA2. O solicitado na prática deve estar entre 0,10 e 0,30. As composições com 3% e 5% de *master* MC apresentaram COFs dentro desta faixa de valores. Para a concentração de 1% todos os COFs foram elevados. Os coeficientes de fricção mais baixos foram medidos nas superfícies que apresentaram maior deposição ou elevação, verificadas nas imagens de AFM.

Verificou-se na análise de energia superficial que o aumento da concentração de *master* nos filmes diminui a energia superficial, para qualquer tipo de *master*. Em relação ao tipo de *master*, as composições com *masters* MA1 e MA2 apresentaram energia superficial entre 40 e 42 dina/cm. Os *masters* MA1 e MA2 apresentaram excelentes resultados para a aplicação em estudo. O *master* MC é o *master* que apresentou maior impacto nesta propriedade, para qualquer concentração a energia superficial apresentou valores muito baixos, tornando-os impróprios para os processos de impressão e laminação. As imagens de AFM realizadas na face com tratamento corona, demonstraram maior deposição superficial ou elevações para as composições com o *master* MC.

A análise de ângulo de contato demonstrou baixos ângulos de contato para os filmes com *masters* MA1 e MA2 e altos ângulos para os filmes com *master* MC. Esta propriedade confirmou os resultados de energia superficial.

Com relação à resistência à selagem, a curva de selagem apresentou similaridade para todas as composições, porém, observou-se variações significativas na temperatura inicial de selagem. Os filmes com *masters* MA1 e MA2 apresentaram T.I.S. superiores aos filmes com *master* MC e a T.I.S. aumenta com o aumento da concentração de *master* na composição. As imagens de AFM na face sem tratamento corona, demonstraram que as composições de maior elevação, são as composições com *master* MC. Presume-se que as superfícies de maior elevação indicam a presença de maior deposição de amidas, porém, não observou-se relação entre a T.I.S. e as amidas presentes na superfície, visto que a T.I.S. destes filmes deveriam apresentar-se mais altas e isto não foi verificado.

Pela análise morfológica, as composições com *master* MC apresentaram maior deposição ou elevações, podendo-se sugerir que as amidas contidas neste *master*, migraram em maior quantidade que as amidas contidas nos *master* MA1 e MA2.

Concluí-se desta forma, que as amidas sintetizadas N-isopropil estearamida e N,N-diisopropil estearamida, nas condições em estudo, não fornecem aos filmes de polipropileno o deslizamento superficial adequado e não devem ser utilizadas como aditivos deslizantes em filmes destinados à impressão, laminação e empacotamento automático. A amida comercial erucamida não fornece aos filmes de polipropileno a energia superficial requerida para os processos de impressão e laminação, um dos problemas identificados na indústria atualmente.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o efeito da misturas dos *masters* MC, MA1 e MA2 nas propriedades estudadas;
- Analisar a superfície dos filmes por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Ótica;
- Processar filmes com *master* MA2 com concentrações superiores;
- Avaliar as propriedades estudadas, aplicando os *masters* sintéticos em outros polímeros, como polietilenos e poliamidas;
- Avaliar o comportamento de migração dos *masters* sintéticos em filmes coextrudados.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, Flávia Oliveira Monteiro da Silva. **Blendas de Polipropileno com Elastômeros Termoplásticos tipo SBS e SEBS**. 2004. 118 f.

Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2004. Disponível em:

<<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/4517/000412555.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 24 abr. 2013.

AMARAL, Pedro Luiz Fiad do. **Influência da pressão nominal de contato no coeficiente de atrito estático em plano inclinado automatizado**. 2013. 111 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Departamento de Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013. Disponível em:

<<http://www.utfpr.edu.br/curitiba/estrutura/universitaria/diretorias/dirppg/programas/ppgem/bancoteses/dissertacoes/201/AMARALPedroLuizFiaddo.pdf>>. Acesso em: 05 abr. 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 1894-14**: Standard Test Method for Static and Kinetic Coefficients of Friction of Plastic Film and Sheeting. Estados Unidos: Copyright © ASTM International, 2014.

ARAÚJO, Valdinei Ferreira de. **Tratamento superficial de filmes co-extrusados de PE por descarga corona para adesão de tintas de impressão flexografica**. 2011. 63 f. Tecnólogo - Curso de Tecnologia em Produção de Plásticos. Faculdade de Tecnologia da Zona Leste. São Paulo, 2011.

AZEREDO, Ana Paula. **Estudo e avaliação de diferentes nucleantes na morfologia e nas propriedades de polipropileno**. 2010. 116 f.

Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Química. Departamento de Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2010. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/28307>>. Acesso em: 30 abr. 2014.

BULHÕES, Carolina. **Tenacificação de Polipropileno com Elastômeros Olefínicos para Aplicações com Requisitos de Transparência Ótica**. 2011. 122 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011. Disponível em: <http://www.bdtd.ufscar.br/htdocs/tedeSimplificado//tde_busca/arquivo.php?codArquivo=4266>. Acesso em: 29 abr. 2014.

CÁCERES, Carlos A; MAZZOLA, Nicolas; FRANÇA, Marcos; CANEVAROLO, SebastiãoV. Controlling in-line the energy level applied during the corona treatment. **Polymer Testing**, São Carlos, v. 31, p.505-511, 2012.

CALISTER JÚNIOR, William D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CAMPO, Alfredo. Deep Cold Treatment of Polymeric Materials Industrial Polymers. **Hanser Publishers**, Munich, v. 58, p.581-587, 2008.

CANEVAROLO, Sebastião. **Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Carlos: Artliber, 2006.

CARDOSO, Marcos Roberto. **Microestruturação de superfícies poliméricas a laser: fabricação de superfícies superhidrofóbicas**. 2010. 111 f. Tese (Doutorado) – Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Instituto de Física de São Carlos. Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos, 2010. Disponível em: <[file:///D:/Downloads/MarcosRCardoso_ versaoDefendida%20\(1\).pdf](file:///D:/Downloads/MarcosRCardoso_ versaoDefendida%20(1).pdf)>. Acesso em: 20 de mai. 2014.

CARNEIRO, Mayra Paravidino. **Caracterização das propriedades de superfícies de filmes de polipropileno tratados com descarga corona**. 2001. 110 f. TCC (Graduação) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2001. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=vtls000232386>>. Acesso em: 10 de jan. 2014.

COAQUIRA, Carlos Alberto Cárceres. **Grau de Cisão de Cadeira na Degradação Termomecânica de Polímeros sob Múltiplas Extrusões**. 2004. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Ciências e Engenharia dos Materiais. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004. Disponível em: <http://www.bdt.d.ufscar.br/htdocs/tedeSimplificado//tde_busca/arquivo.php?codArquivo=3613>. Acesso em: 20 abr. 2014.

COSTA, Thércio Henrique de Carvalho. **Modificação Superficial de Filmes de Poliester Usando Plasma a Baixa Temperatura**. 2006. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006. Disponível em: <<http://repositorio.ufrn.br:8080/jspui/bitstream/1/6460/1/ThercioHCC.pdf>>. Acesso em: 20 abr. 2014.

DROBNY, J. G. **Handbook of Thermoplastic Elastomers: Additives 2**. 2007, p.19-20. Disponível em: <<http://books.google.com.br/books?hl=ptBR&lr=&id=eroR3YAslMYC&oi=fnd&pg=PP2&dq=HANDBOOK+OF+THERMOPLASTIC+ELASTOMERS&ots=xvJ1ytP4wv&sig=2GeIoyfcZ2gASLc7YhyFDHMPtJw#v=onepage&q=HANDBOOK%20OF%20THERMOPLASTIC%20ELASTOMERS&f=false>> Acesso em: 18 abr. 2013.

DUTRA, Regiane Defácio. **Estudo da dispersão de pigmentos orgânicos em resina de polipropileno para aplicação em fibras e filamentos**. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009. Disponível em: <http://www.bdt.d.ufscar.br/htdocs/tedeSimplificado//tde_busca/arquivo.php?codArquivo=2870> Acesso em: 02 de jun. 2014.

FABRIS, S.; FREIRE, M. T. A.; REYES, F. G. R. Embalagens plásticas: tipos de materiais, contaminação de alimentos e aspectos de legislação. **Revista Brasileira de Toxicologia** **19**, v. 2, p.59-70, 2006.

FARLEY, J. M.; MEKA, P. Heat Selling of Semicrystalline Polymer Films. Calculation and Measurement of Interfacial Temperatures: Effect of Process Variables on Seal Properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 51, p.89-103, 1994.

FINK, Johannes Karl. **A Concise Introduction to Additives for Thermoplastic Polymers**. Slip Additives. Salem: LLC, 2007. p. 107-111.

GALENBECK, F. **Superfícies de Polietileno, Suas Características e Sua Adesão**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, dez. 1991.

GARRIDO, Isabel Quijada; RIENDA, José Manuel Barrales, PEREÑA, J. M. Solubility of erucamide (13-cisdocosamide) in isotactic poly(propylene) and thermal behaviour of their blends. **Macromol. Polymer**, v. 38, p. 5125-5135, 1997. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/>. Acesso em: 18 abr. 2013.

GARRIDO, Isabel Quijada; RUIZ, Miguel Fernández de Velasco; NAVENTE, J. M.; et al. Miscibility studies of erucamide (13-cis-docosamide)/poly(lauroctam) (nylon 12) (PA-12) blends. **Polymer**, v. 41, p.5819-5828, 1999. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386199007697>> Acesso em: 20 mai. 2014.

GARRIDO, Isabel Quijada; RUIZ, Miguel Fernández de Velasco; RIENDA, José Manuel Barrales. Fickian diffusion of erucamide (13-cis-docosamide) in poly(lauroctam) (Nylon 12) (PA-12). **Macromol. Chem. Phys.**, v. 201, p. 375–381, 2000. Disponível em:< <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S00323861970058X4>> Acesso em: 30 mai. 2014.

GARRIDO, Isabel Quijada; WILHELM, Manfred; SPIESS, Hans Wolfgang; et al. Solid-state NMR studies of structure and dynamics of erucamide isotactic poly(propylene) blends. **Macromol. Chem. Phys.**, v. 199, p. 985-995, 1998. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/>> Acesso em: 18 abr. 2013.

HOÀNG, Eric M.; LIAUW, Christopher M.; ALLEN, Norman S. Effect of Additive Interactions on the Thermo-Oxidative Stabilization of a Film Grade Metallocene LLDPE. **Journal of Vinyl & Additive Technology**, v. 10, nº 3, Setembro, 2004.

JANORKAR, Amol V.; HIRT, Douglas E. Effect of Erucamide and Silica Loadings on COF Behavior of POP Multilayer Films in

Repetitive Testing. *Polymer Engineering and Science*, v. 44, nº 1, Janeiro, 2004.

LAZIC, V. L.; BUDINSKI-SIMENDIC, J.; GVOZDENOVIC, J. J.; SIMENDIC, B. Barrier Properties of Coated and Laminated Polyolefin Films for Food Packaging. **Acta Physica Polonica A**, v. 117, nº 5, 2010. LLOP, Cosme; MANRIQUE, Antonio; NAVARRO, Rodrigo; MIJANGOS, Carmen; REINECKE, Helmut. Control of the Migration Behavior of Slip Agents in Polyolefin-Based Films. **Polymer Engineering and Science**, 2011.

LOPES, Carolina Rosa. **Síntese de amidas graxas: Uma nova família de lipídios biologicamente ativos**. 2009. 147 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Química Tecnológica e Ambiental, Departamento de Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Sul, 2009. Disponível em: <[https://www.google.com.br/?gws_rd=ssl#q=Carolina+Rosa+Lopes,++Síntese+de+amidas+graxas:+uma+nova+família+de+lipídios+biologicamente+ativos.+\(mestrado\),+Rio+Gande,+2009.+FURG,+RS](https://www.google.com.br/?gws_rd=ssl#q=Carolina+Rosa+Lopes,++Síntese+de+amidas+graxas:+uma+nova+família+de+lipídios+biologicamente+ativos.+(mestrado),+Rio+Gande,+2009.+FURG,+RS)>. Acesso em: 25 nov. 2013.

LUGÃO, Ademar Benevolo. **Estudos da Síntese por Irradiação da Estrutura e do mecanismo de formação de polipropileno com alta resistência ao impacto**. 2004. 213 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências em Tecnologia Nuclear, Departamento de Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, 2004. Disponível em: <http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Ademar+BenevoloLugao_D.pdf>. Acesso em: 20 jun. 2014.

MANO, Eloisa. Biasotto. **Introdução a Polímeros**. São Paulo: Edgar Blücher, 1985.

MARINCH, Sílvio. **Processamento de Termoplásticos: Rosca Única, Extrusão e Matrizes, Injeção e Moldes**. São Paulo: Artliber, 2005. 431 p.

MANSHA, M.; GAUTHIERA, C.; SCHIRRERA, R. The effect of plasticization by fatty acid amides on the scratch resistance of PMMA. **Elsevier**: vol. 271, p. 671-679, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043164811003619>> Acesso em: 30 jul 2014.

MAZZOLA, Nicolas Cardoso. **Estudo da Oxidação Superficial do Copolímero Propileno/Etileno durante o Tratamento Corona e sua influência no Comportamento de Termosoldagem**. 2010. 135 f.

Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

Disponível em: <http://www.bdtd.ufscar.br/htdocs/tedeSimplificado//tde_busca/arquivo.php?codArquivo=3954>. Acesso em: 29 abr. 2014.

MESQUITA, F. A.; Martinelli A. B. Braskem. **Thermoplastic resin composition comprising a mixture of slip agents and a mono- or co-extruded, laminated or non-laminated film**. Braskem S.A. Brasil WO2012088567 A1. 2010.

MONTGOMERY, Douglas C. **Introdução ao controle estatístico da qualidade**. LTC, 4ª ed, 2004.

MONTGOMERY, Douglas. C.; CALADO, Verônica. **Planejamento De Experimentos usando o Statistica**. Rio de Janeiro: E-papers, 2003.

MORAIS, Douglas. **Avaliação da tensão superficial do PVB e da PA-6**. 2008. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008. Disponível em: <[file:///D:/Downloads/Dissertacao_Revisada_Douglas_Morais \(2\).pdf](file:///D:/Downloads/Dissertacao_Revisada_Douglas_Morais%20(2).pdf)>. Acesso em: 24 maio 2014.

MURPHY, J. **Additives for Plastics Handbook**. 2 ed. Elsevier Science, 2001, p. 216-218.

NETO, B. de B.; SCARMÍNIO I. S.; BRUNS R. E. **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. 2 ed. Campinas: Unicamp, 2001, 401 p.

PELOSO, Christopher W.; O'CONNOR, Michael J.; BIGGER, Stephn W.; SCHEIRS, John. Characterising the degradation of the polymer slip additive erucamide in the presence of inorganic antiblock agents. **Polymer Degradation and Stability**, v. 62, p. 285-290, 1998.

PITT, F. D., BOING, D., et al. Desenvolvimento histórico, científico e tecnológico de polímeros sintéticos e de fontes renováveis. **Revista da Unifebe 9**, v.18, 2011.

POISSON, C.; HERVAIS, V.; LACRAMPE, M. F. et al. Optimization of Polyethylene/Binder/Polyamide Extrusion Blow-Molded Films. III. Slippability Improvement with Fatty Acid Amides. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115. p. 2332-2345. Fevereiro, 2009. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.30110/abstract>> Acesso em 30 de jun. 2014.

POLINTER - Gerencia de Mercadeo de Poliolefinas Internacionales, C.A. **Boletim Técnico Internacional de Poliolefinas. Consideraciones sobre el COF**. 2010. Disponível em: <www.polinter.com.ve> Acesso em: 20 de mai. 2013.

RAMIREZ, Maria X.; WALTERS, Keisha B.; HIRT, Douglas E. Relationship between erucamide surface concentration and coefficient of friction of LLDPE film. **Journal of Vinyl & Additive Technology**, v. 11, p. 9-12, Março 2005.

RAWLS, Amy S.; HIRT, Douglas E. **Evaluation of Surface Concentration of Erucamide in LLDPE Films**. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, v. 8, nº2, Junho 2002.

SANTOS, Vinícius Soranso dos. **Caracterização de Polímeros por Espectrofômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier**. 2009. 80 f. TCC (Graduação) - Curso de Tecnólogo de Produção de Plástico, Faculdade Zona Leste de São Paulo, São Paulo, 2009.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; PADULA, M. et al. **Embalagens Plásticas Flexíveis: Principais Polímeros e Avaliação de Propriedades**. Campinas: CETEA & ITAL, 2002. 267 p.

SCHUMANN, B.; WOOSTER, J.; MURRAY, S. Efeito da Tensão de Embobinamento e da Temperatura de Fusão sobre o Coeficiente de Atrito de um Filme de Polietileno. **PE News América Latina**. 2000.

SELLIN, Noeli. **Análise da Superfície de Polímeros Pós-Tratamento Corona**. 2002. 125 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Engenharia Química, Departamento de Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=vtls000276358>>. Acesso em: 26 maio 2013.

SELLIN, Noeli; CAMPOS, João Sinézio. Surface Composition Analysis of PP Films Treated by Corona Discharge. **Materials Research**. v. 6. nº 2. P.163-166. 2003. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/mr/v6n2/16018>>. Acesso em: 26 maio 2014.

SHARMA, Ashutosh H.; BEARD, Bruce C. Mode of Action of Surface Active Slip and Antiblocking Additives. **Journal of Vinyl & Additive Technology**, v. 3, Dezembro 1997.

SHIGUE, Carlos Y. **Cristalinidade em polímeros**. 2007, Disponível em: <http://www.demar.eel.usp.br/polimeros/Cristalinidade_Polimeros.pdf> Acesso em 19 abr. 2014.

SHULER, Christopher, A.; JANORKAR, Amol V.; HIRT, Douglas E. Effect of Erucamide and Silica Loadings on COF Behavior of POP Multilayer Films in Repetitive Testing. **Polymer Engineering and Science**, v. 44, nº 1. 2004. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.20003/abstract>> Acesso em: 18 abr. 2013.

SIMAL, A. L. **Estrutura e propriedades dos polímeros**. São Carlos: EDUSFSCAR, 2002, 168 p.

SPINACÉ, Márcia A. da S. **Poli (Tereftalato de etileno): Reprocessamento por Extrusão e Metodologias de Caracterização**. 2000. 126 f. Tese (Doutorado) – Curso de Doutorado em Química. Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

STROBEL, M.; JONES, V.; LYONS, CHRISTOPHER, S. L., et al. A Comparison of Corona-Treated and Flame-Treated Polypropylene Films. **Plasmas and Polymers**, v. 8, nº 1, Março, 2003.

SUN, Christine; ZANG, Dong; WADSWORTH, Larry C. **Corona Treatment of Polyolefin Films: A Review**. *Advances in Polymer Technology*, v.18, nº 2, p.171-180, 1999. Disponível em: <[http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/\(SICI\)10982329\(199922\)18:2%3C171::AID-ADV6%3E3.0.CO;2-8/pdf](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)10982329(199922)18:2%3C171::AID-ADV6%3E3.0.CO;2-8/pdf)> Acesso em 30 de mai. 2014.

WAKABAYASHI, Makoto; Kohno Takayuki, Kimura Tokutaro, et al. New Bleeding Model of Additives in a Polypropylene Film under Atmospheric Pressure. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 104, p. 3751-3757. 2007. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.v104:6/issuetoc>. Acesso em: 30 de abr. 2014.