

materiais para embalagens plásticas rígidas e flexíveis

Muitos materiais compõem as embalagens rígidas e flexíveis. Isso é verdade até mesmo para materiais não plásticos, usados em combinação com o plástico. O atual número de polímeros utilizados para a confecção de embalagens é enorme, porém, existem sete tipos principais. Muitos produtos diferentes são usados, dependendo da aplicação:

- ▶ *polietileno (PEBD, PELBD, PEAD)*: largamente utilizado em recipientes moldados, como frascos, tampas, bolsas, sacos e filmes plásticos (para envolver) em geral;
- ▶ *polipropileno (PP, OPP)*: muito utilizado em frascos, recipientes, tampas, filmes de alta barreira à água e resistentes à gordura;
- ▶ *poli(cloreto de vinila) (PVC)*: usado em filme *shrink* transparente, frascos de xampu, bisnagas para cosméticos e artigos de toalete em geral; seu uso em frascos de bebidas e de água mineral está perdendo espaço rapidamente para o PET;
- ▶ *poli(etileno tereftalato) (PET)*: usado em frascos de laticínios, jarras, filmes plásticos (para envolver) e bandejas;
- ▶ *poliestireno (PS)*: utilizado em potes de laticínios, copos plásticos, bandejas para refeições leves, embalagens de ovos; também usado em produtos expandidos, copos e recipientes de isolamento térmica;
- ▶ *acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS)*: era a escolha natural para recipientes de margarina, mas agora o polipropileno tem substituído muito esse material no mercado;
- ▶ *etileno e álcool vinílico (EVOH)*: usado em embalagens rígidas e flexíveis compostas por multicamadas capazes de prover uma barreira ao oxigênio; recentemente, tem sido utilizado com frequência como substituto do PVdC (*poli(cloreto de vinilideno)*).

Embalagem semirrígida

Além da embalagem flexível e rígida existe também um terceiro grupo importante: as embalagens semirrígidas. A rigidez do pacote varia dependendo do projeto estrutural, da espessura e das propriedades do material. Mesmo “caixas rígidas”, que atualmente são semiflexíveis, podem ser funcionalmente aceitáveis.

Da mesma forma, o conceito de embalagem flexível também tem mudado. Há, hoje, um excesso de pacotes autossuportados (estáveis) feitos inteiramente de materiais flexíveis ou semirrígidos (3). Os líquidos acondicionados em bolsas estáveis de fundo reforçado são exemplos típicos disso. Os multipacotes podem consistir de materiais rígidos e flexíveis. Dois ou mais pacotes individuais rígidos, utilizados no varejo, estão dentro de uma capa exterior flexível de filme de papel ou de filme plástico, pois é desejável deixar que os consumidores vejam os pacotes internos, até mesmo os finos, e a chapa plástica semirrígida pode ser usada.

Materiais de embalagem flexível

Existem cinco tipos principais de materiais de embalagem flexível utilizados em embalagens de bens de consumo:

- ▶ folha de alumínio;
- ▶ folha de papel;
- ▶ filme ou chapa de plástico (polietileno, polipropileno e polietileno tereftalato);
- ▶ combinações de multicamadas de folha, chapa ou filme de papel e filme plástico;
- ▶ extrudado, tubo flexível (para corpos de tubo compressível).

A divisão entre filme plástico ou chapa é de mais ou menos 250 microns. Produto extrudado até esse nível é identificado como filme, enquanto acima desse nível é identificado como chapa, mesmo que ainda seja provável ser flexível até 400-500 microns.

O alumínio ou o papel são raramente usados sozinhos. Se não fizer parte de uma multicamada, a folha de alumínio ou de papel geralmente tem uma camada fina de revestimento de PE, PP ou PET. Isso ajuda a impedir perfurações e fornece uma superfície de selagem por calor. Quando usado em multicamadas, o papel fornece rigidez a um custo relativamente barato. Até os anos 1970, a folha de alumínio também forneceu rigidez – as espessuras eram entre 12,5 e 15 microns. Desde então, os avanços tecnológicos reduziram as espessuras da folha para 6 microns (até mesmo 5,5 microns são possíveis agora). Sua contribuição em rigidez é, hoje, muito menor.

Os materiais flexíveis são bastante usados desde que possam fornecer ao produto a proteção desejada, sejam leves, tenham custos relativamente baixos e um volume físico pequeno. Depois do uso, eles são facilmente compactados. E durante a fabricação, com frequência requerem menos energia do que é preciso para fazer recipientes de plásticos rígidos com uma capacidade similar.

Materiais de embalagens plásticas rígidas

Frequentemente, os materiais mais usados são polietileno, polipropileno, policloreto de vinila e poliestireno. O PET está rapidamente substituindo o PVC em frascos de bebidas e estabelecendo-se no mercado de bandejas duplas de forno. Entretanto, trata-se de um material relativamente novo, pois nos anos 1990 foi mal utilizado.

Adicionando propriedades de barreira para filmes, frascos e garrafas plásticas

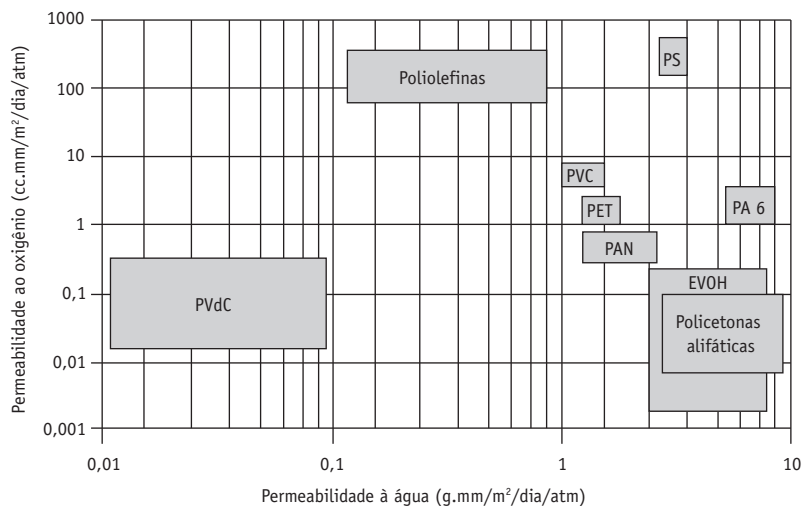
Tipos de barreira

A barreira de embalagens plásticas pode ser aumentada de várias formas. Diversas técnicas, mais novas, podem ser adicionadas a processos tradicionais, tais como revestimentos, coextrusão e laminação por imersão. As técnicas mais recentes incluem sobremoldagem, deposição a vácuo, deposição de plasma e misturas de polímeros, assim como “polímeros de barreira”, recentemente desenvolvidos. Os absorvedores de oxigênio podem, também, ser incorporados a filmes e às paredes de tampas ou de recipientes comumente usados em separado, como sachês, etiquetas ou sacos de tampa.

A Figura 1-1 mostra o desempenho da barreira dos polímeros hoje disponíveis e usados em embalagem. O PVdC tem o melhor desempenho de todos, mas não é apropriado para todos os processos de embalagem, pois é termicamente instável à umidade. Um revestimento de 1 μm em filme PET fornece taxas da transmissão de 3 $\text{cc}/\text{m}^2/24\text{h}$ em 50% de RH e a 23 °C. Um revestimento de 5 μm cai a uma taxa abaixo de 1 cc, sob as mesmas circunstâncias. Um inconveniente específico para o PVdC em países como o Japão é sua alegada contribuição à formação de dioxinas quando da incineração de dejetos.

Figura 1-1

Desempenho de barreira dos principais polímeros usados em embalagem



Fonte: BP-Amoco

Os últimos 20 anos viram que o etileno-álcool vinílico (EVOH) aparece como o principal concorrente do PVdC e como provedor de uma barreira ao oxigênio, tanto em filmes plásticos (para envolver) quanto em chapas coextrudadas termoformáveis, produtos que competem diretamente. No caso de frascos e de recipientes soprados por extrusão, temperaturas mais altas de processamento impossibilitam o uso de PVdC (por causa da sua instabilidade térmica).

Entretanto, coextrusões de barreira, com uma camada de barreira de núcleo de EVOH, são bastante usadas. Dois dos últimos produtos de EVOH oferecem, para filmes e frascos, respectivamente, barreira ao oxigênio e propriedades de antidelaminação aumentadas (4, 5, 6).

Em 1995, a Shell Chemicals e a BP-Amoco anunciaram que realizavam estudos até então não divulgados com policetona alifática. A BP-Amoco informou que “as propriedades de barreira ao oxigênio e à umidade serão comparáveis às de EVOH”. Essa similaridade pode ser vista na Figura 1-1. Os preços dos recipientes e dos filmes que usam policetonas podem ser competitivos com os que contêm camadas de barreira de EVOH. A fabricação de etileno, de propileno e de monóxido de carbono é relativamente simples, sugerindo que as policetonas alifáticas poderiam ser colocadas no mercado a preços de *commodity* (a disponibilidade de grade de embalagens esperada é de 2002/2003 para frente). Isso poderia fazer de tais materiais uma alternativa de baixo custo a um dos possíveis polímeros de alto desempenho do futuro: o poli(etileno naftalato) (PEN). Um benefício adicional é que as policetonas alifáticas são resistentes ao calor: seus pontos de fusão variam entre 200 °C e 260 °C. Assim, dependendo do seu grau de cristalinidade, elas poderiam ser usadas para fazer recipientes envasáveis a quente.

Os produtos mais recentes de PET da Shell incorporam uma pequena quantidade de naftalato como um comonômero de fluxo (7, 8, 9, 10). Essas pequenas quantidades oferecem um bom potencial para propriedades mecânicas e de barreira, bem como alguns dos benefícios do PEN, mas sem o alto custo dos materiais de desempenho elevado. O preço tem sido o principal elemento desmotivador do uso em grande escala do PEN para recipientes moldados e filmes.

Absorvedores de oxigênio

História do desenvolvimento dos absorvedores

Muitas inovações ocorreram desde a chegada do Ageless da Mitsubishi Gas Chemical no início dos anos 1980. O Ageless continua a ser embalado em várias formas de sachês, isto é, no formato original retangular ou quadrado e, mais recentemente, como um inserto circular chato e um forro no lado inferior de uma tampa de rosca. As etiquetas de absorção de oxigênio resultaram da norte-americana Multiform Dessicants. Suas etiquetas FreshMax contêm os mesmos materiais à base de ferro que os usados em sachês de absorção de oxigênio desenvolvidos para as Forças Armadas dos Estados Unidos. A última década tem visto um uso constante de absorvedores de oxigênio em paredes de frascos e recipientes plásticos, bem como em tampas e filmes plásticos. O oxigênio existente no *headspace* (espaço superior), dissolvido ou preso no produto, é absorvido com todo o oxigênio que penetre no pacote por um certo tempo. Um dos primeiros absorvedores foi uma mistura de MXD-6¹ e um composto de cobalto. A poliamida serviu como componente oxidável, enquanto o cobalto (presente como sal carboxílico) agiu como catalisador metálico para impedir que qualquer oxigênio que penetrasse alcançasse o produto embalado. A empresa americana CMB afirmou, naquele tempo, que essa combinação de PET/Náilon/Cobalto poderia ser usada em tampas e recipientes moldados por injeção, bem como em frascos moldados a sopro por extrusão, e em frascos e recipientes moldados por injeção, estiramento e sopro. Nenhuma explicação formal foi dada para seu abandono subsequente. A “informação” fornecida foi que ocorreu contaminação do produto.

¹ MXD-6 é o nome de poliamida da Mitsubishi Gas Chemical (Japão).

Os absorvedores disponíveis

Absorvedores em sachês, vedantes de tampas e etiquetas da Mitsubishi Gas Chemical e da Multiform Dessiccants são bem estabelecidos (11). Outros sistemas de absorção disponíveis os têm acompanhado. A Amosorb, da BP-Amoco, é uma família de absorvedores de oxigênio à base de polímeros e incorporada a filmes, recipientes e tampas. Os primeiros produtos foram introduzidos em 1996 e eram à base de PE, PP, PET e de outras resinas *commodity*. Eles oferecem larga escala de taxas de fluxo para compatibilidades de processamento. Por exemplo, são termicamente estáveis nas temperaturas de extrusão de PET a 280 °C. Já os absorvedores são eficazes entre 4 °C e 130 °C, cobrindo produtos refrigerados, de ambiente e esterilizados em autoclave.

O Amosorb 3000 foi anunciado em 1998 (12, 13). Esse copoliéster pode ser usado como camada central em um recipiente de poliéster multicamadas. A BP-Amoco informa que os frascos PET que contêm 5% de Amosorb 3000 fornecem melhor proteção de oxigênio que os recipientes de metal ou de vidro em razão da habilidade do material de absorver o oxigênio entranhado no produto. Um benefício adicional informado é que sua barreira ao oxigênio é melhor que o PET revestido com 10% de EVOH. A empresa afirma que a vida de prateleira aceita pela indústria para a cerveja em embalagens de vidro é de 120 dias. Isso representa o tempo levado por 1 ppm de oxigênio para afetar o produto. Estudos independentes descobriram que a performance dos frascos PET protegidos por 5% de Amosorb 3000 está de acordo com esse padrão.

O conceito de incorporar um absorvedor de oxigênio às paredes laterais dos frascos está se tornando prática comum na Austrália, na Europa e nos Estados Unidos (4, 14, 15, 16, 17, 18, 19).

A Advanced Oxygen Technologies (anteriormente, Aquanautics Co.) desenvolveu absorvedores para filmes e, na maior parte, para tampas. Seu absorvente SmartMix é misturado a um mix de polímeros antes que o recipiente ou as tampas sejam feitos. O absorvedor permanece inativo até o recipiente ou a caixa ser preenchida. O SmartMix foi também incorporado a vedantes das tampas de PVC tipo *crown* e, pelas cervejarias, a tampas de topo para testes em cerveja engarrafada.

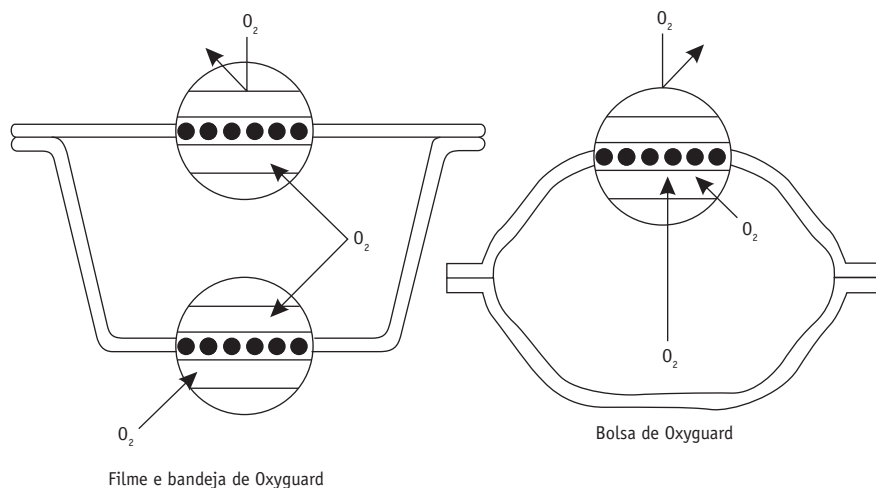
O OS1000, da Cryovac, é um sistema à base de polímero que usa um método de absorção furtivo (17, 20, 21, 19). Ele é ativado nas fábricas dos usuários pela luz UV imediatamente antes de selar o pacote. Tal ativação ocorre pelo sistema desencadeador 4100 UV, próprio da Cryovac. A empresa informa que, “ao contrário da competição dos absorvedores à base de ferro, OS1000 não requer um ponto inicial mínimo de umidade antes de poder trabalhar”.

Diversas empresas japonesas produzem absorvedores para a utilização em filmes, recipientes e estruturas de tampas. São elas: Idemitsu (base ferrosa – para recipientes termoformados), Mitsubishi Gas Chemical (base de ferro – para recipientes termoformados ou moldados), Toyobo (poliolefina mais o composto do metal de transição – para tampas) e Toyo Seikan (uma resina fenólica e uma resina de aldeído hidroquinona – para tampas). Um segundo produto da Toyo Seikan, Oxyguard, é apropriado para recipientes e tampas. Esse composto de base ferrosa é um material absorvedor de oxigênio autoclavável de alta barreira. Pode ser moldado por sopro e usado em filmes multiúso ou bandejas termoformadas, como

mostrado na Figura 1-2. A “tampa de Oxyguard” reduz espaços livres e níveis de oxigênio presos ou dissolvidos em recipientes. Além disso, incorpora um filme microporoso vedante, o que impede os absorvedores de terem contato direto com o produto.

Figura 1-2

A ação de Oxyguard em pacotes selados



Fonte: Toyo Seikan Kaisha

Uma outra empresa japonesa tem adotado uma aproximação diferente: um absorvente de gás é impedido de ter contato com os conteúdos de uma bandeja por selagem entre dois filmes de tampa. A Dai Nippon Printing Co. afirma que o lado interno desses dois filmes é permeável aos gases produzidos ou que estejam cercando o produto: o filme mais externo é uma estrutura multicamadas de barreira elevada, o que impede que qualquer gás escape do pacote.

Poliolefinas catalisadas por metaloceno

História

Em meados dos anos 1990, os catalisadores metaloceno – compostos organo-metálicos que contêm metais como titânio ou zircônio – se transformaram em uma das matérias-primas mais promissoras da indústria de plásticos (22). A produção comercial começou em 1992, nos Estados Unidos, mas só em 1997 passou a ser manufaturada na Europa. Quando desenvolvida inteiramente, o impacto dessa tecnologia irá se igualar ou superar o desenvolvimento de 20 anos atrás do PEBDE.

Benefícios primários de polímeros

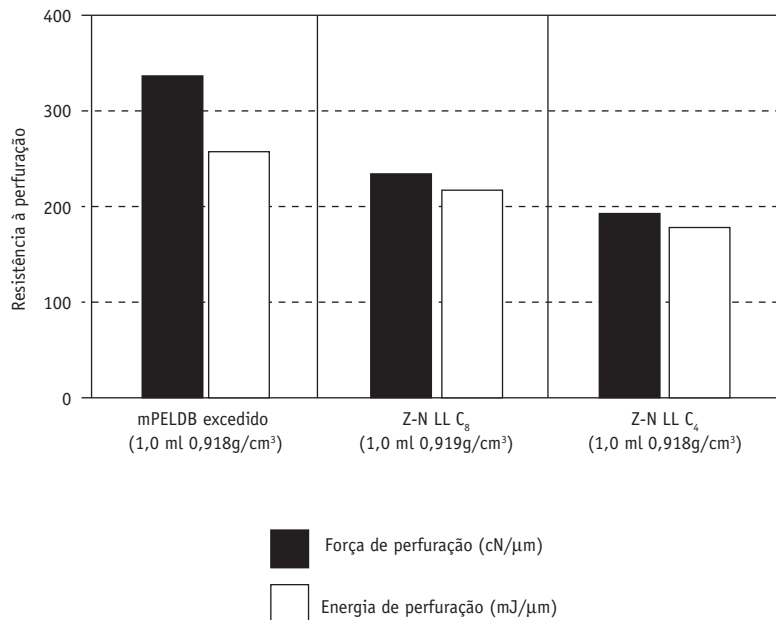
Os catalisadores oferecem poderes quase mágicos para as poliolefinas lineares, especialmente PELDB e PEMD; e provavelmente menos para PEBD ou PEAD (23). Em contraste, muitos catalisadores atuais produzem polímeros com níveis elevados de comonômeros não desejados, uma vez que estes causam viscosidade e odor. Poliolefinas metaloceno-catalisadas são mais transparentes, menos pegajosas e quase inodoras, o que as torna apropriadas para embalagens de alimentos, bebidas e remédios. Os polímeros podem ser criados com

propriedades físicas específicas, como densidades mais baixas, temperaturas de selagem mais baixas, faixas mais amplas de selagem, transparência elevada, maior rigidez, taxas de transmissão de gás elevadas ou baixas (como desejado) e propriedades organolépticas excelentes, nas quais sabores de fora e odores residuais são muito baixos. Exemplos dos benefícios para a resistência à ruptura e para a força de aderência a quente são mostrados, respectivamente, nas Figuras 1-3 e 1-4.

Os polímeros de densidade mais baixa e com comonômeros de peso molecular elevado são particularmente interessantes, pois produzem filmes mais flexíveis, mais elásticos e com respirabilidade melhorada.

Figura 1-3

Resistência melhorada a perfurações



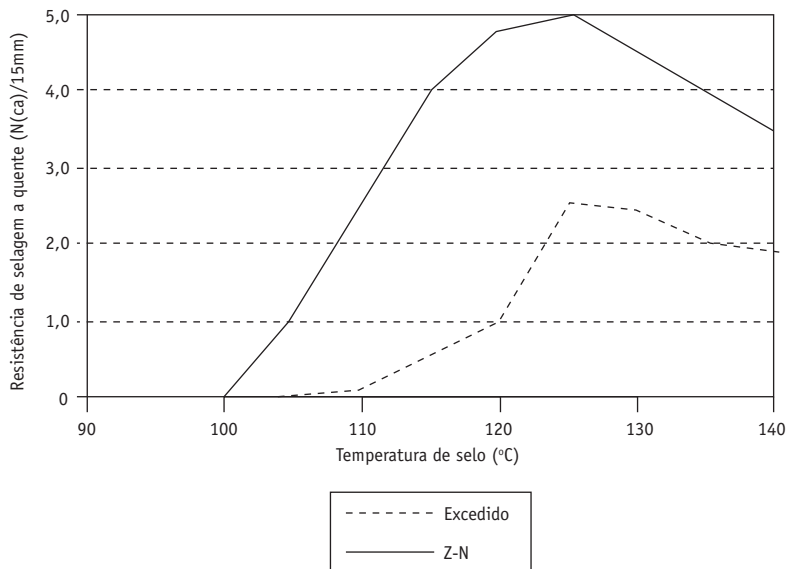
Fonte: Exxon Chemical

Benefícios secundários de polímeros

Outros polímeros, com benefícios em potencial de embalagem oriundas de processos de catalisadores metaloceno, incluem elastômeros, plastômeros, polipropilenos e poliestirenos (24). Os plastômeros são materiais poliméricos etilênicos com propriedades intermediárias entre os elastômeros e as poliolefinas convencionais. As empresas químicas são cuidadosas ao distinguir plastômeros de polietileno. A DuPont Dow refere-se a eles como plastômeros de poliolefina (POPs). Os plastômeros Exact, da Exxon, são copolímeros etileno-octeno que funcionam como “ponte de abertura”. Esses copolímeros oferecem um desempenho superior de selagem, portanto, são usados como camada selante em filmes laminados e em coextrusões. Outros benefícios incluem os atribuíveis aos produtos metalocenos-catalisados, por exemplo, dureza, flexibilidade, resistência elevada e boas propriedades óticas.

Figura 1-4

Resistência melhorada de selagem a quente



Z-N = catalisador atual; Exceed® = PELDB metalocênico

Fonte: Exxon Chemical

Filmes de plastômero — propriedades e usos

Uma das características dos filmes de plastômeros é que são altamente permeáveis ao dióxido de carbono e ao oxigênio. Isso significa que podem ser usados para controlar o amadurecimento do produto fresco em vez do filme de PVC altamente plastificado – até agora, a única alternativa para oferecer permeabilidade verdadeira, exceto para microperfurações. Como os filmes de PVC, os filmes de plastômero têm boas propriedades de aderência. Entretanto, um grande benefício para os plastômeros é o relacionamento entre o gás e a penetração de umidade. Variando a densidade e a espessura do filme, é possível atender às exigências de praticamente todas as frutas e vegetais.

As evoluções futuras do filme “metaloceno”

Olhando à frente, o Catalyst Group, empresa perita do mercado norte-americano, acredita que a tecnologia do metaloceno se estenderá para cobrir copolímeros ciclo-olefínicos e policetonas alifáticas². Recentemente o PELDB orientado biaxialmente (25, 26) foi desenvolvido comercialmente pela primeira vez. Reivindica-se ter algumas propriedades físicas originais. Seus valores de névoa e de brilho são melhores que em filmes *cast* e se igualam praticamente aos filmes de BOPP. A resistência ao impacto por queda de dardo é melhor que a do filme de BOPP, além de poder ser mais elevada que a de quase todos os outros filmes de poliolefina. Seu módulo secante (relação tensão-deformação) é próximo do PEAD, mas de 3 a 5 vezes abaixo do filme de BOPP. A orientação aumenta a rigidez em 2 a 4 vezes sem

² “Outlook for Biodegradation Plastics”. The Catalyst Group Symp. Frankfurt, Alemanha (Abril 1999).

nenhuma perda correspondente da resistência. Conforme a maioria dos filmes convencionais, a orientação também aumenta as propriedades de barreira do filme à umidade e ao oxigênio. Os produtores de resina consideram as propriedades desses filmes novas oportunidades do mercado, como sacos de produtos frescos e filmes para embalar pacotes de refeições leves – os sacos resistentes são uma terceira possibilidade. Nenhum dos filmes, BOPP ou PP *cast*, são normalmente usados para essas aplicações.

Os PP metaloceno-catalisados para filmes

Com exceção dos polietilenos, entretanto, os progressos têm sido lentos. O desenvolvimento do polipropileno metaloceno-catalisado, por exemplo, está significativamente atrás de muitas de suas outras contrapartes de olefinas. O polietileno, que consiste de uma cadeia de hidrocarboneto não ramificado com somente dois átomos de carbono por unidade, é ideal para ser obtido com catalisadores do metaloceno. Isso entretanto, não acontece com o polipropileno que tem três formas:

- ▶ *isotático*: todos os grupos laterais estão do mesmo lado da cadeia principal do hidrocarboneto;
- ▶ *sindiotático*: os grupos laterais são posicionados regularmente em lados alternados da cadeia;
- ▶ *atático*: os grupos são arrançados aleatoriamente.

Polipropilenos isotáticos e sindiotáticos são cristalinos; o atático, por sua vez é amorfo, ou seja, seu estado elástico impede qualquer uso em embalagem.

Resinas de polipropileno isotático metaloceno-catalisado (miPP) já tem sido desenvolvidas (27, 28). Entretanto, os produtores da resina relatam experiências diferentes. A Exxon, trabalhando com a Hacksawed, afirma que sua distribuição de peso molecular larga e bimodal e grande faixa de temperatura de fusão fazem os polímeros de miPP ótimos para a produção de filme de BOPP. Consegue-se isso por meio de arranjo molecular e controle criterioso da distribuição da composição. Em máquinas contínuas de estiramento *tenter*, a Exxon tem mostrado que resinas com tais características possuem uma janela de processamento viável acima de 26 °C, comparada à escala de 15 °C oferecida pela resina convencional do iPP. A empresa informa também que suas resinas de miPP podem operar em temperaturas de fornos TD mais baixas, sugerindo a possibilidade de velocidades de linha mais elevadas e consumo de energia mais baixo. As resinas de miPP da PetroFina produzem filmes de BOPP nas máquinas contínuas de estiramento *tenter* com as propriedades físicas melhoradas se comparadas a filmes convencionais de BOPP. Tais melhorias incluem um módulo secante maior que 25% (na razão tensão-deformação) e uma taxa de transmissão de vapor de água menor que 29%. Os filmes, então, correm melhores nas linhas de embalagem e ajudam a estender a vida de prateleira dos produtos embalados. Diferentemente da Exxon, a PetroFina tem descoberto que suas resinas de miPP de distribuição estreita de peso molecular tiveram bom desempenho em relação às resinas-padrão de iPP. Acredita-se que a processabilidade e as propriedades de suas resinas de miPP venham de uma correlação mais baixa de tensão de tração com a temperatura, além de uma faixa de fusão mais ampla e um peso molecular mais elevado, se comparado com suas contrapartes de iPP.

Filme de PP *cast* da Targor³ feito de Metoceno X 50149 (miPP) combina boas propriedades óticas com excelente selagem a calor em temperaturas mais baixas que as possíveis com o filme convencional *cast* (29). Sua rigidez é parecida com a do filme PP homopolímero convencional, o que o torna apropriado para embalagem tipo torção de balas, assim como para aplicações de esterilização a calor, como as camadas de contato de produtos em bandejas ou bolsas autoclaváveis.

Níveis de consumo

O consumo de miPP mundial era de 100 mil toneladas em 1998, mas previa-se aumentar cinco vezes até 2003, de acordo com um estudo de mercado da Townsend Tarnell Inc. (30). Por enquanto, talvez até dez organizações produzirão quantidades comerciais. O foco inicial dos produtores será nos homopolímeros, nos quais as aplicações de embalagem serão como filmes e moldagens por injeção. Mais tarde, os copolímeros iPP de impacto e aleatório são, também, possíveis beneficiados na tecnologia do metaloceno. Dessa forma, as propriedades físicas de filmes de embalagens, recipientes e fechamentos serão melhoradas, mas é provável que sua chegada só ocorra na próxima década.

Previsões futuras

O nível de consumo atual de polímeros metaloceno-catalisados está perto do que tinha sido previsto há uma década. No curto prazo, enquanto houver mais introduções de produto, haverá incomuns avanços a serem difundidos em taxas “catalíticas”. Entretanto, por questões de competição, pelo menos nas 16 maiores empresas petroquímicas do mundo, novidades na área estão certas de ocorrer. Agora, na esteira dos maciços esforços de pesquisa, existem diversos acordos sendo feitos por meio de licenciamentos e *joint ventures*, os quais ajudam a espalhar o custo da comercialização global da tecnologia.

Tais custos necessitam também ser reduzidos. No geral, as combinações do catalisador compreendem um pouco de metaloceno e muito de cocatalisador caro. Reduzir o custo dos cocatalisadores aceitáveis é então a chave para baratear os polímeros metaloceno-catalisados. Em consequência, apesar de a “euforia” inicial do metaloceno ter diminuído, a previsão não é totalmente desanimadora – como indica estudo da Townsend Tarnell.

Plásticos biodegradáveis

Conhecimento

Por muitos anos, plásticos biodegradáveis foram reivindicados para fornecer uma solução aos desafios ambientais dos “antiplásticos” (31, 32, 33, 34, 35). Os desafios ocorrem em razão do impacto negativo do descarte de plásticos, bem como das dificuldades de reciclagem e da resistência à degradação dos atuais polímeros utilizados nas embalagens plásticas. Há também interesses em alguns aditivos plásticos, tais como plastificantes em PVC. Mais da metade dos países europeus ocidentais tem legislação sobre o descarte de resíduos plásticos em relação aos aditivos indesejados dos polímeros contendo cloro (PVC e/ou PVdC). Em muitos outros países a situação é similar (36, 37). Quando os materiais apropriados se

³ Targor: após fusão com a Montell, tornou-se Basell.

tornarem disponíveis em quantidades adequadas, segundo as tendências atuais o uso dos polímeros biodegradáveis crescerá rapidamente.

Tipos de polímeros biodegradáveis

Por muito tempo, três grupos comerciais de polímeros biodegradáveis ficaram realmente disponíveis:

- ▶ composições à base de amido com policaprolactona, derivados de celulose e copolímero etileno-álcool vinílico;
- ▶ poliésteres alifáticos (38, 36, 39, 40, 41, 42), como o poli (ácido láctico) (PLA), poliésteres de succinato e polihidroxialcanoatos (35, 36), tal como PHBV (Biopol, um polihidroxivalerato, está nesta família);
- ▶ poliésteres aromáticos, copolímeros de poliéster, poliéster-alifático aromático, poliéster amida e polímeros à base de PET.

Globalmente, os três polímeros mais comuns na Europa, no Japão e nos Estados Unidos são copoliésteres, poli (ácido láctico) e composições à base de amido. As razões para o uso desses materiais diferem:

- ▶ Europa: consumidor e regulamentações;
- ▶ Japão: preço, desempenho e regulamentações;
- ▶ Estados Unidos: preço e desempenho.

A Cargill-Dow⁴ afirma que diversas empresas em todo o mundo estão desenvolvendo produtos de PLA. Teste de mercado esperado ou usos inteiramente comerciais incluirão termoformagem, filme *cast* e soprado, não tecidos e moldagem por injeção. As possibilidades de recobrimento incluem a chapa revestida por extrusão para copos. Aqui, a PLA produz um elevado brilho e uma rigidez de parede lateral 30% mais elevada que os revestimentos existentes de PE. Um outro uso para esse material é a embalagem para alimentos contendo gordura e aplicações, na qual uma boa barreira ao aroma ou ao sabor é necessária.

Na Europa, duas inovações muito similares dos polímeros biodegradáveis baseados em poli(álcool vinílico) (PVOH) foram anunciadas em 1999 (43). Tais inovações são reivindicadas como alternativas viáveis a muitas das aplicações dos termoplásticos não biodegradáveis de hoje. Mais detalhes são dados no Capítulo 7, na seção “Inovações recentes”.

Agentes expansores e nucleantes

Os agentes químicos expansores e nucleantes fornecem diversos benefícios para o filme de plástico expandido e em folha (termoformável). São eles:

⁴ A *joint venture* Cargill-Dow foi desfeita em 2005. Atualmente, só a Cargill atua nesse mercado, sob o nome NatureWorks.

- ▶ *redução de peso*: menos material usado e custos reduzidos;
- ▶ *isolação térmica elevada*;
- ▶ *modalidades dimensionalmente mais estáveis*: menos deformação, sem marcas de escoamento e, conseqüentemente, uma superfície de selagem mais confiável de frasco, recipiente ou bandeja;
- ▶ *rigidez de parede elevada sem aumentos em pesos de selagem de frasco, recipiente ou bandeja*;
- ▶ *efeitos de superfície do pacote visualmente atraentes podem ser produzidos, por exemplo, efeito “marmorizado”*.

Os agentes expansores químicos se decompõem, durante o processamento, para formar produtos gasosos de decomposição. Eles expandem o polímero e são adicionados diretamente aos grânulos do polímero. Agentes nucleantes produzem espumas de polímeros de baixo peso por gaseificação direta com agentes físicos de expansão, como o dióxido de carbono, nitrogênio ou gases de hidrocarboneto. Por meio de um agente nucleante, produzem uma estrutura celular mais fina e regular do que usando somente o agente de expansão.

Pigmentos iridescentes

A marcação a *laser* de materiais de embalagens plásticas é uma aplicação recente (de 1995 em diante) para pigmentos (iridescente) de brilho perolado Iriodin, da Merck. Como as marcações a *laser* de plásticos tornaram-se amplamente usadas, a Merck descobriu que, adicionando-se pigmentos de LS Iriodin às formulações existentes, produzia-se alto contraste até mesmo em bases até agora não marcáveis.

Agentes antimicrobiais

Com a maior atenção à saúde e à segurança do consumidor, é provável que os aditivos antimicrobiais sejam usados para aplicações em embalagens (13). Os polímeros usados em embalagens são imunes ao ataque de micro-organismos como algas, bactérias e fungos. O crescimento microbial é, entretanto, possível, podendo ser causado pela inclusão de aditivos de processamento – plastificantes, cargas como amido, lubrificantes, agentes espessantes e óleos. Conseqüentemente, para ser efetivo, qualquer agente microbial deve migrar para a superfície do polímero e impedir o crescimento bacterial. Os agentes microbiais já são usados em cuidados com a saúde e em produtos de bens de consumo de grande “giro”, tais como cosméticos e pasta de dente. Dentro dessa categoria são dois os *masterbatches* antimicrobiais da empresa inglesa Wells Plastics. Ionpure é um *masterbatch* inorgânico à base de prata que protege contra sistemas de fungos e bactérias. Seu ingrediente ativo é estável até 500 °C. O outro, denominado de “série T” é um sistema orgânico. Seu ingrediente principal, o Triclosan, tem a aprovação do norte-americano Food and Drugs Administration e foi usado por muitos anos em hospitais e instituições de cuidado à saúde. O uso atual varia de cestos de armazenagem de resíduos a placas de corte.

processamento

Para embalagens de varejo de plástico flexível e rígido, 100% das resinas são praticamente termoplásticas. Apenas um número minúsculo de produtos é, ainda, moldado por compressão de resinas termofixas em itens inflexíveis, como tampas e fechamentos de embalagens cosméticas e de produtos farmacêuticos. Inversamente, a moldagem por compressão usando resinas termoplásticas é empregada hoje para a produção giratória de alta velocidade de tampas para frascos de bebidas. Há, realmente, três usos importantes para as “rodas” rotativas: moldagem a sopro, fabricação de tampas por compressão e termoformagem. Há quase 30 anos, o conceito de fabricação rotativa de tampas foi descrito como “o primeiro avanço significativo em tecnologia de moldagem de plásticos em décadas”. Somente na última década isso tem realmente acontecido, uma vez que a comercialização de inovações nem sempre é rápida.

Fabricação de embalagem de plástico flexível

Filmes de embalagens flexíveis são extrudados como um tubo soprado e cortado em folhas duplas ou extrudados por meio de uma matriz diretamente em um rolo resfriado. Ambos são projetados de forma mecânica para os requisitos de largura e espessura antes de serem embobinados. A chapa é feita somente pela extrusão por meio de uma matriz. É comum adicionar propriedades para revestimento por extrusão, coextrusão ou laminação. Uma vez feito isso, filmes podem ser laminados com outros materiais de embalagem flexível ou revestidos por extrusão. Introduzindo um gás de expansão antes do processamento, podem ser produzidos lâminas expandidas ou filmes levemente expandidos. A chapa extrudada tem somente um uso principal em embalagens: é geralmente termoformada.

Os corpos de tubos compressíveis são, quase todos, feitos a partir de um dos dois seguintes processos distintos:

- ▶ tubo extrudado;
- ▶ filme multicamadas ou laminados de alumínio-plástico.

Algumas camadas podem ser coextrudadas. A barreira aumentada ao oxigênio é fornecida, também, pela folha de alumínio ou pelos filmes revestidos de óxido de silício (44).

Os tubos compressíveis também podem ser feitos pela moldagem a sopro por extrusão, mas esse método não é muito usado.

Fabricação de embalagem rígida

Existem duas classificações principais:

- ▶ moldagem [injeção, sopro por injeção, sopro por extrusão e sopro por injeção-estiramento (ISB)];
- ▶ termoformagem.

A rigidez de pacotes plásticos varia com os materiais utilizados, o método de fabricação, a espessura de parede e o projeto de qualquer sustentação estrutural nas paredes laterais ou na base da embalagem. O molde de injeção fornece o melhor controle de espessura de parede. Os processos desenvolvidos de moldagem a sopro e termoformagem podem, entretanto, fornecer frequentemente alternativas de funcionalidade aceitáveis. A espessura de parede não é, ainda, de todo igual. Hoje, entretanto, é muito mais uniforme do que era há poucos anos.

Moldagem

Fazer embalagem rígida envolve tanto um processo simples quanto um mais complexo. Qualquer que seja o método escolhido, a caixa produzida pode competir com praticamente várias outras formas de embalagem. Subvariantes, como sopro por injeção e sopro por injeção-estiramento (ISB), adicionam-se às possibilidades. O crescimento do ISB ao longo dos anos 1990 foi tal que agora é considerado um dos principais processos de fabricação de embalagem (45).

O desenvolvimento de processos tem ajudado, por exemplo:

- ▶ no controle da viscosidade do polímero para permitir até agora que os polímeros de “dificuldades de processo”, como PET, sejam moldados por sopro (assim como o ISB, mas usando diferentes grades de PET);
- ▶ nas técnicas de extrusão de geometria controlada, tais como Scorim, que concedem uma “memória” para as pré-formas extrudadas;
- ▶ nas partes internas móveis engenhosas de moldes que permitem a moldagem integral do que seria, de outra maneira, difícil de aplicar às peças, por exemplo, alças que se movem livremente em recipientes de pintura;
- ▶ em etiquetas *Inmould* de alta qualidade que fornecem, também, benefícios secundários, como o desempenho adicional de barreira a gás.

Moldagem por injeção de multicomponentes (coinjeção e bi-injeção)

Itens feitos de cores diferentes, dos mesmos materiais ou de materiais funcionalmente diferentes (por exemplo, uma embalagem ou um recipiente rígido que tem uma parte flexível,

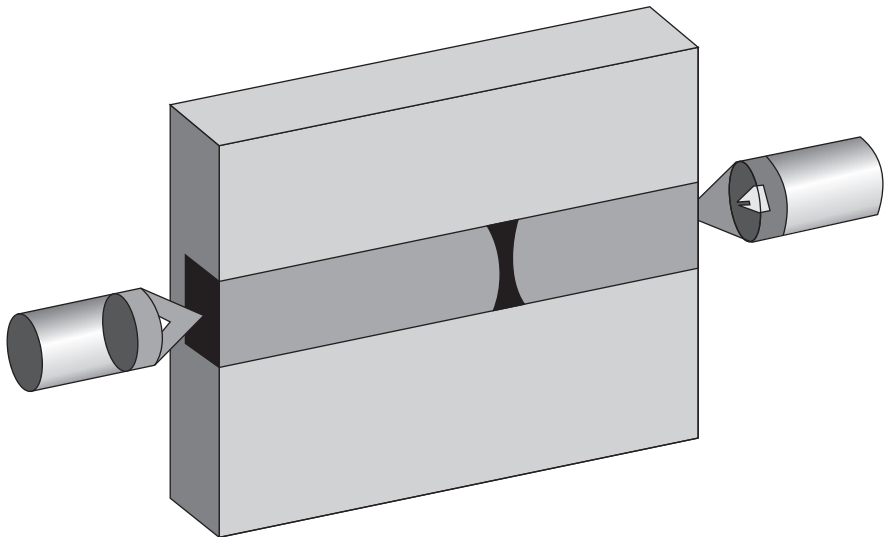
macia, de uma tampa ou recipiente que sofre apertos do consumidor), são exemplos facilmente compreendidos de moldagem de multicomponentes.

Na moldagem por coinjeção, ambos os materiais são injetados na cavidade por meio do mesmo ponto, um após o outro. Isso é útil quando um artigo é feito de materiais internos e externos diferentes, isto é, para fornecer a funcionalidade e/ou para reduzir os custos (46, 47, 48, 49). Por exemplo, o núcleo poderia ser feito de material reciclado, enquanto a camada de cobertura é feita de polímero virgem. Para embalagens de parede fina, esse processo requer exatidão absoluta. As camadas diferentes devem ter espessuras uniformes. Do mesmo modo, não pode haver qualquer mistura ou exposição da camada interna. Netstal, construtor suíço de máquinas de moldagem por injeção, afirma que seu modelo SynErgy 2C fornece esses pré-requisitos por controle sensível de processo de laço interligado nas unidades de injeção.

A bi-injeção (Figura 2-1) tem, provavelmente, o menor potencial para aplicações de embalagem que a coinjeção ou sobremoldagem. Seu principal uso é em artigos luxuosos, tais como recipientes de cosméticos moldados. Os materiais são injetados na mesma cavidade e no mesmo ciclo de moldagem.

Figura 2-1

Bi-injeção



Bi-injeção – Injeção de dois materiais na mesma cavidade, pela qual a posição e propriedades da solda dependem decisivamente das características de qualidade fornecidas pela máquina e molde.

Fonte: Netstal

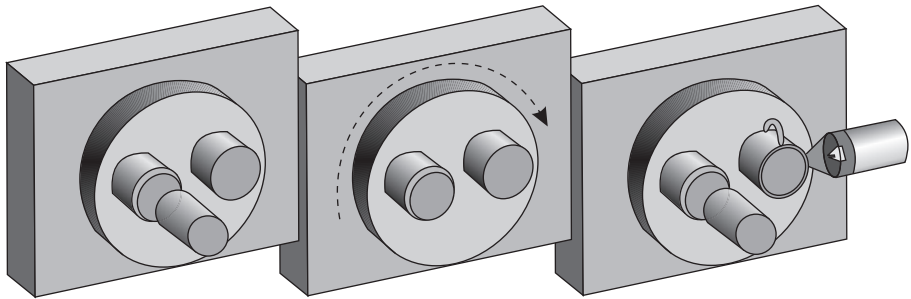
A solda entre os materiais e sua posição dependem por completo do desempenho da máquina de injeção e do molde. Esse processo necessita particularmente de tecnologia de moldagem e de exatidão reprodutiva da máquina. A bi-injeção é usada somente onde um processo de decoração é subsequentemente aplicado a posições específicas na superfície do molde. É aqui que o material “secundário” pode ser encontrado. Um exemplo disso poderia ser um modelo de produto de pós-decoração.

Sobremoldagem

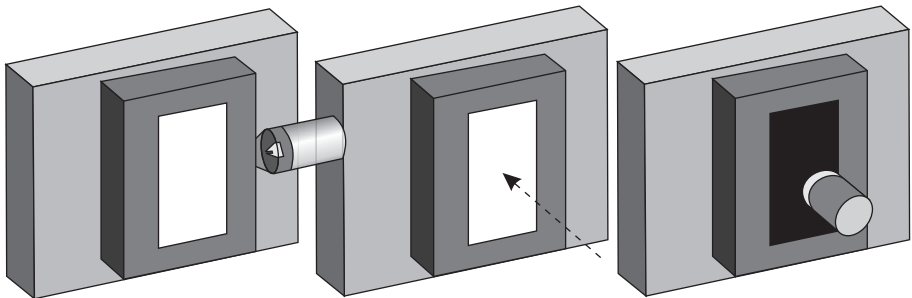
Existem três tipos de sobremoldagem de materiais por injeção de dois componentes: placa giratória, deslizamento e transferência. Esses tipos são mostrados na Figura 2-2. A Netstal afirma que, das três, a placa giratória é a mais comum.

Figura 2-2

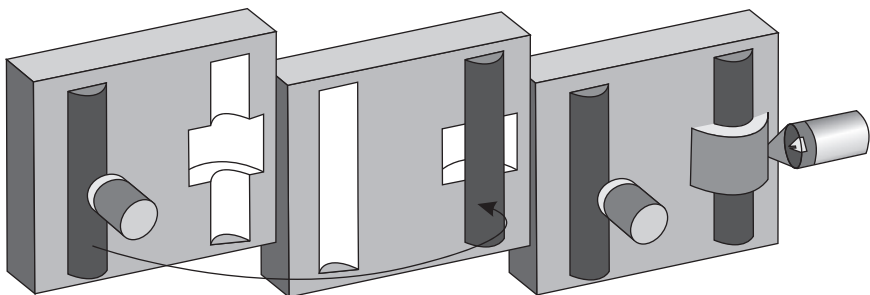
Processos de sobremoldagem



Técnica de placa giratória



Técnica de escorregamento



Técnica de transferência

Os desenhos na Figura 2-2 mostram cada um dos três processos de sobremoldagem:

- ▶ *Técnica de placa giratória*: depois que o primeiro material foi injetado, o molde é girado para a posição final. Aqui, o segundo material é injetado sobre o primeiro, a fim de fornecer o preenchimento completo do artigo sobremoldado. Essa técnica está sendo usada pela Tetra Pak para adicionar uma camada de barreira externa às pré-formas de frasco PET.
- ▶ *Técnica de escorregamento*: depois que o primeiro material foi injetado, uma parte móvel dentro do molde se retrai. Isso fornece espaço na cavidade para o segundo material a ser injetado.
- ▶ *Técnica de transferência*: o item pré-moldado é colocado na posição de conclusão. Aqui, o segundo material é injetado sobre o primeiro para fornecer o artigo acabado.

Uma versão mais sofisticada da técnica de placa giratória é um sistema patenteado como *stack mold* pelo fabricante de máquinas Ferro Milacron. Nessa técnica, uma placa de centro giratória permite que as partes sejam transferidas entre os dois níveis da cavidade. Esse sistema é apropriado para produzir uma larga variação de componentes de embalagem sobremoldados ou de duas cores.

Inovações recentes na área de moldagem

Particularmente, duas recentes inovações na área de moldagem por injeção são a expansão seletiva de recipientes e de frascos PET, que, há alguns anos, poderiam ser enchidos a quente a 85 °C e sem produzir o resultado branco opaco da cristalização total, exceto na área do gargalo. Desde 1999, diversos relatórios mostraram frascos que foram preenchidos a até 95 °C. No entanto, nesses relatórios não foi indicado se esses frascos são totalmente transparentes, sem a presença de um gargalo branco opaco.

Recipientes expandidos

A expansão seletiva (processo Inject-a-form II, da Corallofoam – licenças disponíveis por intermédio da Pentex Plastics) permite que pequenas áreas locais tenham espessuras de parede aumentadas cinco vezes ou mais (50, 51, 52, 53, 54, 55, 56). A Pentex estava usando agentes de expansão exotérmicos para produzir espessuras de parede uniformemente expandidas em suas embalagens. Durante esse desenvolvimento patenteado¹, descobriu-se que, controlando os parâmetros do tempo/temperatura/escape, produzia-se expansão seletiva que poderia ser prevista e controlada. Reforços ou características enrijecedoras similares podem ser construídos em um recipiente sem material extra e sem mudanças nas dimensões internas dos moldes de injeção, uma vez que não são formados para o perfil expandido. Os moldes acabados têm espessuras de parede completamente uniformes ou faixas e arcos locais mais grossos. A expansão toma lugar depois de a peça ter sido ejetada e a pressão liberada. Onde a expansão local ocorre, pelas exteriores discretas, até a metade de espessura da parede original, permanecem, uma vez que a geração do gás é exotérmica e ajuda as partes mais grossas do molde a resfriar mais rapidamente. O agente de expansão reduz também

¹ “Selective foaming to suit”. *Packaging Innovation* (dezembro 1996); GODDARD, R. R. “Selective area foaming”. *Packaging 2005*. Pira International (1997).

a viscosidade do fundido, de modo que o enchimento do molde seja mais rápido. Juntos, esses dois efeitos reduzem significativamente os tempos de ciclo. A tecnologia mundialmente patenteada da Coralloam está disponível por meio de licença de uso. A aplicação inicial é para copos, bacias e potes. Aqui, todas as bordas de topo, os arcos de meia parede e o canto de base podem ser expandidos – separadamente ou juntos –, fornecendo rigidez realçada, rigidez da borda, superfície de selagem a quente, manípulo (isolado) do frio, isenção de dificuldade para beber líquidos quentes, além de circularidade perfeita. Esse “perfil ideal” vem da tendência natural de um laço, sob a pressão de expansão circunferencial, de assumir a forma de um círculo perfeito.

Os agentes de expansão exotérmicos se decompõem na temperatura de moldagem e, desse modo, liberam gás, por exemplo, dióxido de carbono por todo o corpo do material. Entretanto, a liberação do gás pode ser seletivamente inibida ou promovida quando se usa o processo Inject-a-form.

Frascos e recipientes preenchíveis a quente

A confecção de frascos PET enchíveis a quente baseia-se no mesmo princípio do controle de temperatura do molde. Isso influencia as propriedades do item moldado (57). A temperatura do segundo estágio da moldagem a sopro por injeção-estiramento de PET é cuidadosamente controlada. O molde é aquecido e aumenta a cristalinidade do polímero, permitindo o enchimento a quente, mas sem o efeito branco opaco da cristalização total do polímero. Na prática, existem muitos usos potenciais, nos quais a estabilidade é mais importante que a aparência. Por exemplo, a região estreita do gargalo de um frasco não é orientada. Aqui, a aparência branca (PET cristalizado) é aceitável.

Termoformagem

Enquanto a maioria dos recipientes rígidos são pré-fabricados, uma quantidade crescente de embalagens de plásticos semirrígidos é feita em linha de chapa pré-fabricada, usando, na maior parte, máquinas tipo *thermoform-fill-seal*. Entretanto, termoplásticos são tão versáteis que um pacote rígido pode ser feito por mais de meia dúzia de processos. Na França, por exemplo, alguns copos utilizados no iogurte da Danone são moldados por sopro por extrusão. Ao redor do mundo, a maioria desses copos também são termoformados ou moldados por injeção. Por que ainda um outro processo? Por ser uma forma alternativa a um custo disponível. A ideia de moldagem por sopro por extrusão não é realmente nova. Há 20 anos, a Hoechst mostrou protótipos de copos de venda automática de paredes expandidas, ultraleves. Entretanto, o material utilizado pela Danone é uma das primeiras aplicações comerciais dessa ideia. Seus copos têm paredes laterais no formato de tigela. Não se sabe a razão pela qual a Danone escolheu a moldagem por sopro por extrusão. Contudo, apesar de sua forma não afilada, seus copos poderiam ter sido termoformados – processo que normalmente se apoia em uma forma afilada para a liberação fácil do molde.

O fabricante grego Kourtoglou de maquinário tipo *thermoform-fill-seal* desenvolveu uma versão de termoformagem “em linha” de moldagem a sopro por injeção². Sua tecnologia de

² GODDARD, R. R. “Technical plastics developments – thermoforming”. *Packaging 2005*. Pira International (1997).

moldagem produz o ombro profundamente arredondado e o tamanho do gargalo reduzido de um pote moldado a sopro. Rebaixos são então possíveis, como o é a inscrição legível gravada nas paredes laterais. Os copos podem ser produzidos, preenchidos e tampados em um formato de “oito” ou mais. A referida máquina tem sido mostrada publicamente e é altamente possível que os potes sejam desenvolvidos em um processo de dois estágios, usando um molde bipartido. Essa tecnologia podia facilmente ser mais desenvolvida, conduzindo a muitas possibilidades interessantes. Ao observador eventual é dado somente um indício de que algo diferente está acontecendo em linha. As máquinas convencionais de *thermoform-fill-seal* produzem linhas de recipientes em ciclos e em certos ângulos para a direção em que a chapa se move, ao longo e através da máquina. Com a máquina de Kourtoglou, os copos são formados em linhas que estão a 45° do sentido do curso, o que permite a abertura de um molde em dois estágios.

Etiquetas *Inmould*

Tais etiquetas são usadas para moldagem por injeção e termoformagem. Há, também, algum uso muito limitado para frascos de sopro por injeção-estiramento. Para facilitar a reciclagem, a tendência é fazer a etiqueta do mesmo polímero que o recipiente. Alguns, entretanto, são papéis revestidos – escolhidos para adicionar rigidez às paredes laterais de recipientes de *thermoform-fill-seal* ou, possivelmente, para reduzir custos. A tecnologia *Inmould* inclui aplicação de etiqueta sobre superfícies chanfradas. Um recipiente de parede lateral reta de PP moldado por injeção, lançado na França, em 1999, tem cantos chanfrados, em vez de três lados que se encontram em um ponto afiado. O chanfro é triangular, ainda que as etiquetas cubram a superfície inteira do molde sem divisões. Os fornecedores da etiqueta francesa informam que a França é, indiscutivelmente, a líder mundial no uso de etiquetagem *Inmould*. Quase tudo é para produtos de gordura amarela, como manteiga e margarina. A tecnologia de etiqueta *Inmould* está também no coração de pacotes “sem etiqueta visível”. No Japão, empresas como Fuji Seal e Toppan Printing desenvolveram em conjunto uma etiqueta *Inmould* que não pode ser sentida depois de ter sido aplicada. Posicionadas em um ligeiro rebaixo na parede do corpo do recipiente, as bordas da etiqueta têm uma série de perfurações microscópicas. Algum ar aprisionado escapa por esses furos, evitando, assim, bolhas ou vincos de ar.

Tratamento de superfície de embalagem flexível e/ou rígida

Adicionar barreira à embalagem flexível e rígida por metalização a vácuo, deposição a vácuo de óxido inorgânico ou deposição de plasma são tecnologias já estabelecidas. Entretanto, nem todas as superfícies do material base são idealmente receptivas. Tratamento prévio é, com frequência, necessário.

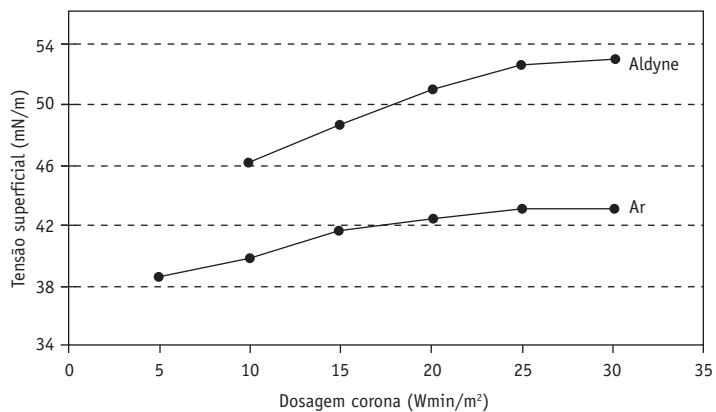
Tratamento corona

O tratamento corona é um método bastante utilizado. Uma superfície que se move continuamente é exposta a uma descarga elétrica de alta frequência em uma atmosfera ionizada. Para muitas aplicações, os níveis de tensão de superfície, pré-tratados, são perfeitamente adequados. No entanto, quando revestimentos de barreira mais elevados são necessários para prover a requerida vida de prateleira, o efeito do tratamento corona padrão é limitado.

O Aldyne é um novo tratamento de superfície. Em vez de usar o ar, a descarga corona é aplicada a atmosferas gasosas controladas e específicas³, que melhoram a “molhabilidade” de longo prazo e as propriedades adesivas de filmes do polímero, tornando-os adequados para a maioria das operações de conversão. Metalização e qualquer outro processo de revestimento que requeiram o tratamento de superfície com tensão superficial elevada e estável são melhorados. Esse processo é agora patenteado mundialmente pela Softal (empresa especialista em tratamentos corona) e a fornecedora de gás industrial é a Air Liquide. A Figura 2-3 mostra a comparação de duas composições de Aldyne com tratamento corona padrão e ar para o filme de BOPP. Filmes não tratados de BOPP têm uma tensão superficial de 30-32 mN/m, mas os níveis caem, estabilizando-se em 38-40 mN/m após 5 a 7 dias (e após um aumento inicial de 42-44 mN/m). O tratamento de Aldyne quase pode dobrar essa situação.

Figura 2-3

Comparação de superfícies de filme BOPP tratadas com corona padrão de ar *versus* composições de Aldyne



Fonte: Softal and Air Liquide

Tratamento de plasma

Faz dez anos desde que a primeira deposição de plasma de vapor químico (CVPD) teve destaque. A BOC Coating Technology (BOCCT) desenvolveu um revestimento de barreira de filme fino de quartzo transparente (QLF) para filmes e superfícies internas de recipientes rígidos. Um revestimento de silício é criado pela reação de plasma induzido de um gás organossilano e oxigênio em uma câmara de vácuo. A produção de revestimento de QLF difere dos revestimentos de óxido de silício e óxido de alumínio feitos pela evaporação térmica estabilizada e por processos físicos de deposição de vapor (PVD). Em 1999, a BOCCT decidiu se concentrar em seu núcleo de atividades, que exclui a CVPD. Seu processo mundial de revestimento de bobinas a vácuo QLF e dispositivos de aspersão de partículas de magnétron rotativo têm sido exclusivamente assumidos pelo construtor britânico de máquinas General Vacuum Equipment.

³ PRINZ, E.; FORSTER, F.; COCDIOS, P.; COEURT, F. “Partership produces patented treatment process”. *Converting Today* (Maio 1997).

Novas técnicas de plasma

O tratamento de plasma pode mudar a estrutura de camada do polímero na superfície de um frasco ou recipiente moldado. Por exemplo, o etileno pode ser polimerizado em uma camada de ligação não reticulada e de densidade muito elevada. Isso adiciona excelentes propriedades de barreira a gás e a umidade. A densidade da superfície do polietileno é praticamente dobrada após o tratamento de plasma. Nos últimos 12 meses, temos visto mais quatro inovações de plasma, cada uma delas oferecendo possibilidades de embalagem como descrito a seguir.

A EA Technology (EAT) resolveu superar os inconvenientes associados aos plasmas não equilibrados (NEPs). Esses plasmas criaram os polímeros revestidos apropriados para uso em embalagem. Os NEPs são gases ionizados de baixa energia térmica (conhecidos também como embalagem “não térmica” de plasma “fresco” ou “frio”) que contém elétrons altamente energéticos. Enquanto os NEPs puderem produzir propriedades de superfície realmente avançadas – até mesmo permitindo que os materiais, sensíveis ao calor, sejam processados –, eles, em geral, têm de ser produzidos sob vácuo. Isso significa que somente o processamento de lote é possível e que os custos de capital são elevados.

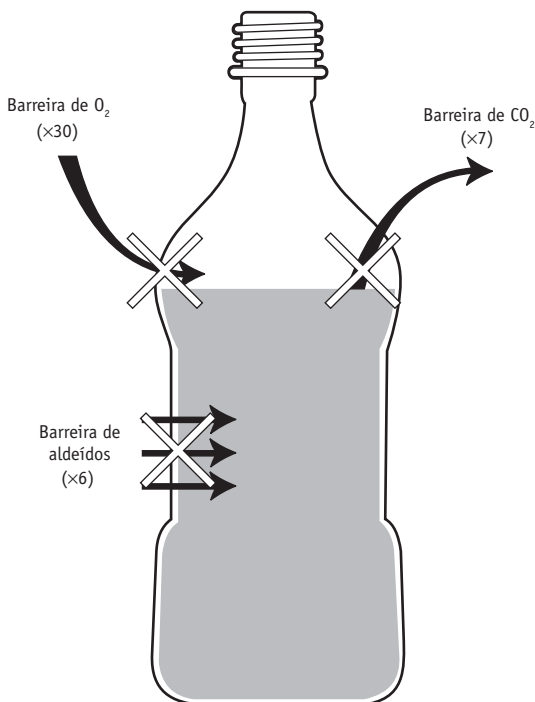
Entre as principais vantagens da Atmospheric Pressure nonEquilibrium Plasma da EAT (APNEP), citamos operações sob pressão atmosférica – oferecendo processamento contínuo e rendimento elevado usando materiais normais facilmente disponíveis. A APNEP combina as vantagens da operação de pressão atmosférica de plasmas térmicos aos benefícios da ativação de superfície de plasmas sem equilíbrio. Tais aplicações incluem a modificação de superfície dos polímeros usados em embalagem. Por enquanto, 25 diferentes projetos de estudo mostraram resultados encorajadores para o PEAD, o PEBD, o PET e o PP. Assim, esta obra sugere que os polímeros possam ser eficazmente revestidos. Uma outra parte deste livro mostra que a ação de superfície também muda a topografia do PET. A superfície rugosa é um resultado possível. A EAT afirma que a APNEP consegue resultados similares para plasmas de vácuo RF, e muito mais rápido – 12 vezes por efeitos oxidativos, por exemplo.

Os direitos de patente para um tratamento de carbono amorfo (ACTIS) de frascos PET monocamadas foram comprados de um inventor local pelo fabricante de máquina de moldagem a sopro da Sidel. A superfície interna de cada frasco é revestida com uma camada de carbono amorfo, altamente hidrogenada, obtida (segundo a empresa) de um gás seguro em seu estado de plasma (58, 59, 60). A Sidel informa que isso fornece propriedades de barreira sem precedentes a recipientes e frascos PET. Para a cerveja e frascos de bebidas carbonatadas – mercados-alvo da Sidel –, a barreira ao oxigênio aumenta 30 vezes; a barreira ao CO₂, sete vezes; e a barreira aos aldeídos, seis vezes. Uma representação da camada de barreira produzida pela ACTIS é mostrada na Figura 2-4.

A EAT afirma que o carbono amorfo cria a embalagem perfeita de PET para todas as bebidas sensíveis a oxigênio, e a preços que “são estimados para ser menores que os criados para competir com frascos de 330 ml e 500 ml”. As espessuras de revestimento interno são de aproximadamente 0,1 µm. Os ensaios feitos pelo laboratório de testes holandês TNO mostram que o revestimento é seguro para o contato direto de alimento – e que a bebida e os frascos tratados são 100% recicláveis. O tratamento é realizado posteriormente à máquina de sopro por estiramento. Desde a aquisição dos direitos de patente original, a Sidel patenteou o processo de aplicação usado pela sua máquina ACTIS 20. Suas 20 estações podem tratar até 10 mil frascos de até 600 ml de PET por hora.

Figura 2-4

Representação de camada de revestimento de barreira ACTIS (baseada numa fotografia tirada por microscópio de elétrons)



Fonte: Sidel

O carbono amorfo hidrogenado é o principal componente do recente sistema de revestimento de plasma desenvolvido por Kirin Brewery e licenciado para a japonesa Mitsubishi Shoji Packaging Corporation.

O revestimento é uma mistura entre 60% e 90% de carbono amorfo e entre 10% e 40% de hidrogênio. É estável até 300 °C e, assim, suporta repetidas lavagens, sendo aplicado aos materiais de frasco alcalinorresistentes, tais como PAN, PEN e PP. A Mitsubishi Shoji afirma que, como os custos são baixos, é possível desenvolver a tecnologia apropriada para frascos de uso único, descartáveis.

As duas empresas veem a tecnologia como uma deposição de vapor químico de plasma realçado (PECVD) de custo efetivo. Esse processo aplica uma camada de carbono como diamante resistente ao calor e ultrafino (DLC) à superfície interna de frascos plásticos. Testes têm mostrado que o desempenho de barreira ao oxigênio e ao CO₂ de frascos PET revestidos com DLC é significativamente melhor que o de suas contrapeças não revestidas. A vida de prateleira da cerveja e de outros produtos sensíveis ao oxigênio também é prolongada de forma relevante. A perda do aroma e do sabor é muito menor que a que ocorre com frascos PEN. Como uma migração insignificante é proveniente do revestimento DLC para o produto, espera-se que os frascos revestidos com DLC atendam às exigências do FDA para contato direto dos alimentos. Embora a tecnologia de revestimento possa, eventualmente, provar-se apropriada para cerveja e bebidas carbonatadas, suas aplicações comerciais iniciais apontam

ser melhores para filmes do que para frascos rígidos. Porém, isso parece discutível desde que o processo da Kirin precisou de níveis de vácuo mais baixos que os necessários para as outras tecnologias de deposição ou metalização.

A Tetra Pak desenvolveu o que se acredita ser um sistema proprietário à base de plasma para revestir a superfície interna de frascos PET com uma camada de óxido de silicone (SiO_x) perto do vidro transparente. Um sistema linear, usando suas máquinas DBX-6, X-6, LBX-2 ou LBX-6, realiza sopros em frascos entre 0,3 litro e 2 litros em velocidades até 18.000 frascos/h (61, 62, 63, 64, 65). A empresa afirma que seus testes iniciais foram muito bem-sucedidos e que o sistema será competitivo em termos de investimento de capital por frasco. A produção comercial foi planejada a partir de 2000.

Níveis de barreira melhorados de filmes revestidos

Os mecanismos de PVD e de PECVD são explicados em um extensivo estudo sobre as propriedades de barreira a filmes de PET e OPP revestidos por ambas as técnicas. O programa de teste foi relatado em 1996 pela Fraunhofer Institute for Process Engineering and Packaging (IVV) em Freising (conhecido anteriormente como IVL, próximo de Munique). Esse laboratório tem uma considerável experiência com embalagem, técnicas de revestimento de plasma, e continua a fazer muitos estudos práticos. Durante a Interpack'99, o IVV realizou uma conferência internacional sobre revestimentos de barreira elevados para embalagem flexível. O programa incluiu tanto o aspecto físico como a tecnologia de revestimento de plasma.

Os resultados relatados pelo IVV mostram claramente que, para ambos os substratos de “específico material de revestimento”, melhorias de barreira ocorreram. Para uma embalagem PET, o filme tratado por plasma teve a melhor barreira ao oxigênio (duas vezes melhor que a de suas contrapeças de PVD). Entretanto, sua barreira à umidade era pior que a de qualquer filme revestido por PVD. Os resultados são mostrados nas Tabelas 2-1 e 2-2.

Tabela 2-1

Revestimentos inorgânicos em filme PET

	Permeabilidade ao oxigênio $\text{cm}^3/\text{m}^2\text{d bar, } 23\text{ }^\circ\text{C,}$ 50% RH	Permeabilidade ao vapor de água $\text{g}/\text{m}^2,$ 23 °C, 85 → 0% RH
PET, 12 μm	110	15
PET/Al (PVD, amostras de laboratório e industrial)	0,6 (180)	0,17 (90)
PET/ SiO_x (PVD, amostras de laboratório e industrial)	0,8 (140)	0,15 (100)
PET/ SiO_x (plasma-CVD, amostras de laboratório e industrial)	0,3 (370)	0,9-15 (17-1)
PET/ AlO_x (PVD, amostras de laboratório e industrial)	1,5 (70)	0,3 (50)
PET/ MgO_x (amostras de laboratório)	0,7 (160)	0,4 (40)
PET/Si-Mg óxido misturado (amostras de laboratório)	1,0 (110)	0,16 (90)

Fonte: Fraunhofer Institute for Food Packaging (IVV), Freising. Números mostrados em parênteses são “fatores de melhoramento”.

Tabela 2-2

Revestimentos de barreiras inorgânicos em filme OPP

	Permeabilidade ao oxigênio cm ³ /m ² d bar, 23 °C, 50% RH	Permeabilidade ao vapor de água g/m ² , 23 °C, 85 → 0% RH
OPP, copolímero, 20 μm	1800	1,3
OPPcop/Al	20 (90)	0,11 (12)
OPPcop/SiO _x	17 (106)	0,08 (16)
OPPcop/MgO _x	546 (3,3)	0,4 (3,3)
OPPcop/AlO _x	118 (15)	0,5 (2,6)
OPP, homopolímero, 20 μm	1.650	
OPPhom/Al	26 (63)	
OPPhom/SiO _x	14 (118)	
OPPhom/AlO _x	44 (38)	

Fonte: Fraunhofer Institute for Food Packaging (IVW), Freising
Números mostrados em parênteses são “fatores de melhoramento”.

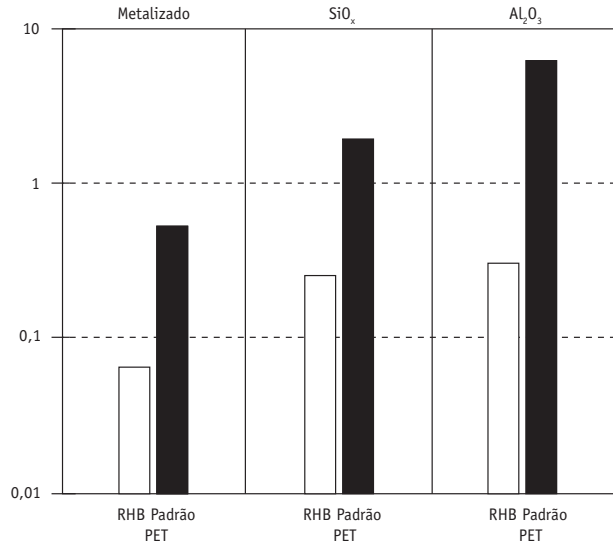
Um trabalho adicional a esse estudo “governamental e patrocinado pela indústria alemã” continua sendo feito. A ênfase, porém, está em dois tópicos: mais estudos sobre OPP revestido e, com um fabricante de máquinas de revestimento de bobinas, as maneiras de comercializar o processo em escalas pequenas e grandes. Grandes oportunidades são previstas para fabricantes de filme de OPP, o qual, até agora, tem sido praticamente um “mercado exclusivo de PET”. Em menor extensão, entretanto, à poliamida orientada (OPA) e ao filme de PEAD também são dados revestimentos cerâmicos. A Algroup Lawson Mardon afirma que adicionar uma camada de óxido cerâmico resulta em laminados com estabilidade mecânica muito alta e em uma flexão/resistência sem perdas de propriedades de barreira. Para alimentos, cosméticos e fármacos, os pesos de revestimento requeridos são cerca de 0,1 μm ultrafino, 0,2 g/m², “não havendo considerações ambientais”. O revestimento não é selável a calor, por isso é posicionado em uma superfície interna de lâmina de filme, o que também protege o revestimento de danos físicos.

Na Alemanha, uma linha de coextrusão de filme de três camadas instalada na Mitsubishi Polyester Films, em 1999, foi otimizada para o revestimento de filme PET de 12 μm com camadas depositadas a vácuo, tais como revestimentos de cerâmica e alumínio baseados em óxido de silício ou de alumínio. O desempenho de barreira de seu Hostaphan RHB 12 é, aproximadamente, dez vezes maior que do filme PET sem revestimento. A coextrusão de três camadas, a nova linha ABC, tem capacidade de revestimento em um lado por pré-tratamento químico e um tratamento corona em linha de superfície do filme. A estrutura carregada do filme RHB 12 tem um núcleo PET transparente com uma camada não enchida e lisa, contendo PEN de um lado e uma superfície PET padrão de outro. Esse aditivo antibloqueio ajuda

a garantir a processabilidade do filme. As Figuras 2-5 e 2-6 mostram as respectivas taxas de transmissão de vapor de água e de oxigênio. Já a Figura 2-7 é um perfil da estrutura de RHB12⁴.

Figura 2-5

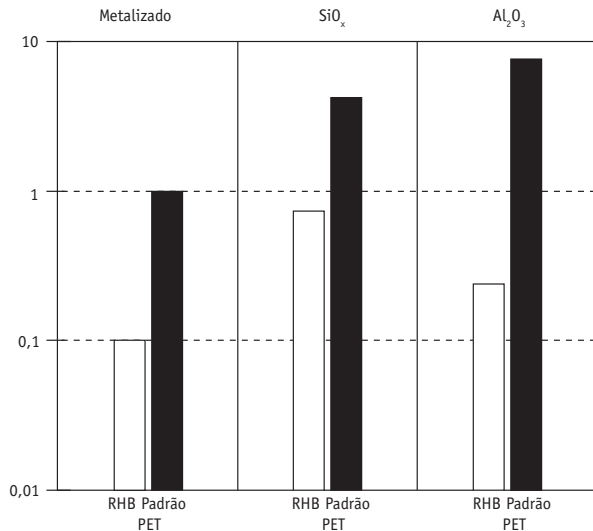
Comparativo das taxas de transmissão de oxigênio



Fonte: Mitsubishi Polyester Films

Figura 2-6

Comparativo das taxas de transmissão de vapor de água

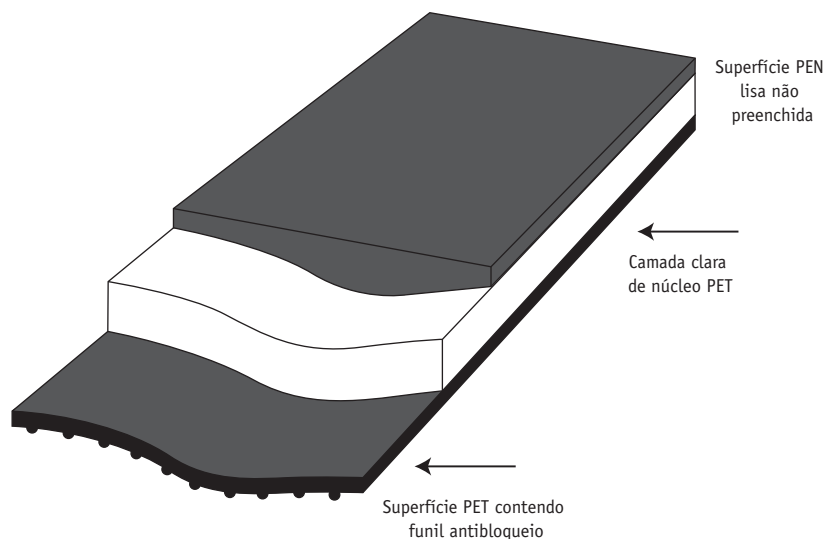


Fonte: Mitsubishi Polyester Films

⁴ Mitsubishi Polyester Films. "Advantages of coextruded PET films in flexible packaging applications." Interpack'99 (maio 1999).

Figura 2-7

Estrutura de Hostaphan RHB 12



Fonte: Mitsubishi Polyester Films

A empresa afirma que existem melhorias similares em propriedades de barreira em relação a outros permeantes comuns, por exemplo, CO_2 , nitrogênio e aromas, como limoneno.

Recipientes de barreira

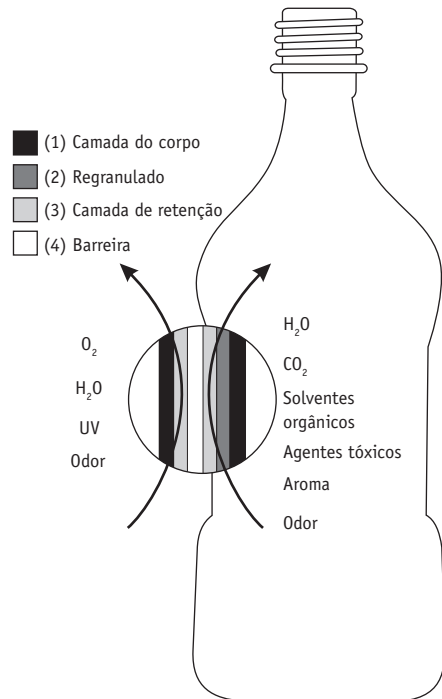
Injetando-se material de barreira sobre uma pré-forma de PET (sobremoldagem), fornece-se um revestimento de barreira externa aos frascos a sopro por estiramento. Esses revestimentos sobremoldados são visíveis assim que os frascos podem ser inspecionados em linha. Os níveis de barreira podem ser variados para unir necessidades individuais. A Tetra Pak afirma que os resultados obtidos nos testes realizados mostraram que a sobremoldagem produz uma maior consistência em revestimento que as possíveis com desempenho de multiúso coinjetado.

O trabalho de desenvolvimento da Tetra Pak continua e existiam planos para introduzir esse sistema de barreira no início de 2000. O desempenho de barreira produzido será apropriado para o uso em todas as máquinas de moldagem a sopro por esticamento.

O fabricante de máquinas de frascos a sopro, Bekum, afirma: “As exigências de embalagem de barreira especial de produtos de aerossol são, idealmente, adaptadas para coextrusão. As camadas exteriores de recipiente devem permanecer estáveis, enquanto, ao mesmo tempo, o interior deve suportar a redução em volume quando o pulverizador ou a bomba são pressionados”. A Figura 2-8 mostra a função de uma possível estrutura de seis camadas: enquanto ocorre pulverização, o recipiente deve impedir que o ar do ambiente entre em contato com o restante das substâncias ativas do produto.

Figura 2-8

Propriedades de barreira funcional de um frasco de seis camadas coextrudado



Fonte: Bekum

A empresa Bekum afirma que “as necessidades diversas dos farmacêuticos são, muito frequentemente, só atendidas com o uso de embalagens de barreira coextrudadas”. As estruturas compostas por até seis camadas protegem um produto de qualidade elevada das influências ambientais externas, garantindo, desse modo confiável, a vida de prateleira dos ingredientes ativos dentro da embalagem. A parede interna do frasco pressurizado se ajusta ao volume do produto interno reduzido gradualmente por delaminação, o que impede qualquer permeação rápida do oxigênio por meio das paredes e, conseqüentemente, a deterioração do produto.

Duas ideias similares vêm do Japão e ajudam também a estender a vida de prateleira do produto. O fabricante líder de cosméticos, Shiseido, desenvolveu dois frascos separados, ambos com exteriores estáveis, mas com volumes internos reduzidos. Um possui três lados com apenas um contato de três pontos entre as paredes internas e externas. À medida que o volume interno diminui, o contato de três pontos permanece, mas as paredes internas intermediárias tornam-se progressivamente de formato convexo quando o volume diminui. O outro frasco é um recipiente de multicamadas no qual as camadas internas se delaminam (como ocorre com a ideia de Bekum) quando o volume do produto diminui. À parte a similaridade funcional, não há nenhuma conexão conhecida entre as ideias da Bekum e da Shiseido.

