

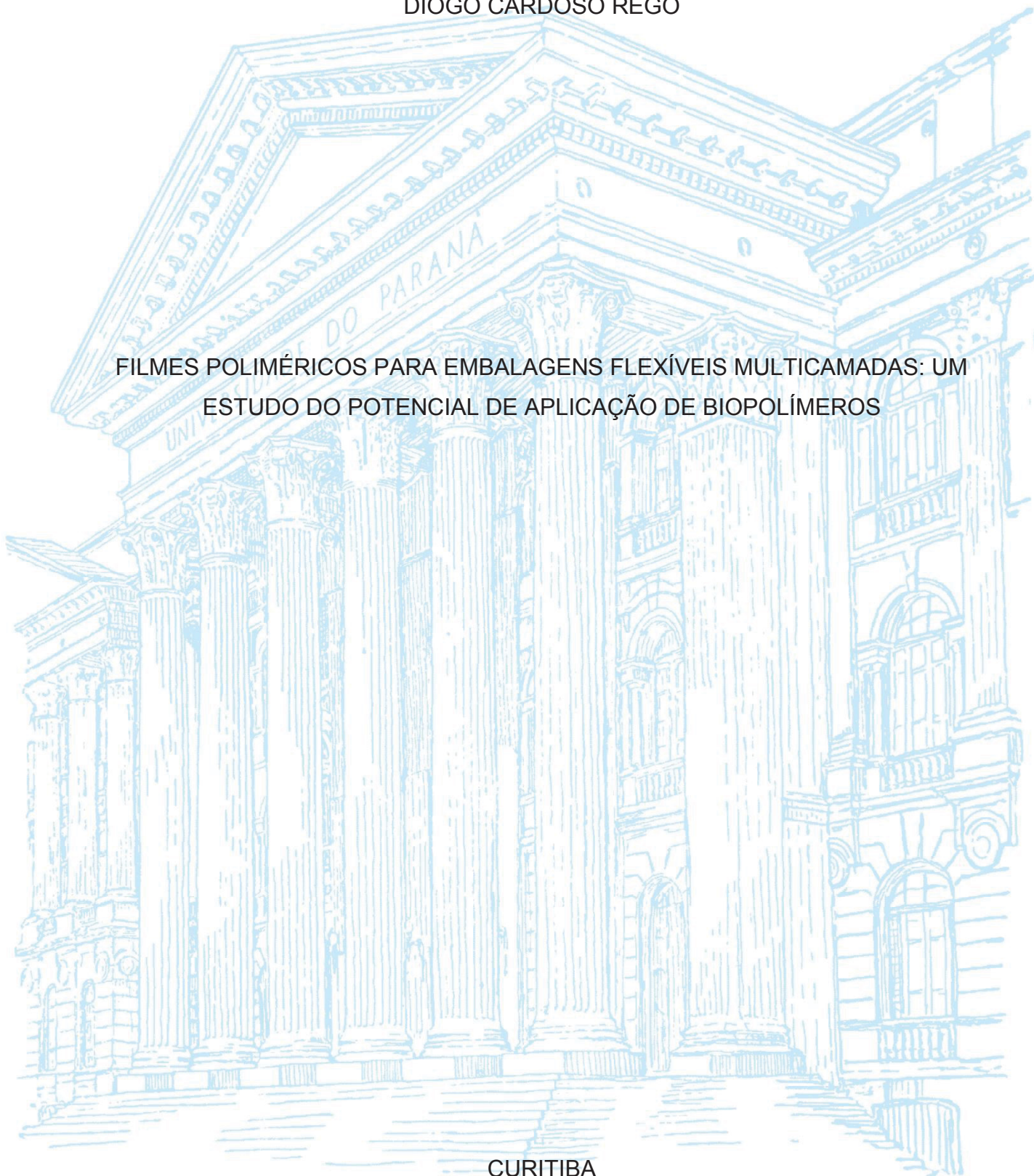
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

DIOGO CARDOSO REGO

FILMES POLIMÉRICOS PARA EMBALAGENS FLEXÍVEIS MULTICAMADAS: UM
ESTUDO DO POTENCIAL DE APLICAÇÃO DE BIOPOLÍMEROS

CURITIBA

2021



DIOGO CARDOSO REGO

FILMES POLIMÉRICOS PARA EMBALAGENS FLEXÍVEIS MULTICAMADAS: UM
ESTUDO DO POTENCIAL DE APLICAÇÃO DE BIOPOLÍMEROS

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia de Manufatura, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Manufatura.

Orientador: Prof. Dr. Harrison Lourenço Corrêa

CURITIBA

2021

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

R343f Rego, Diogo Cardoso

Filmes poliméricos para embalagens flexíveis multicamadas: um estudo do potencial de aplicação de biopolímeros [recurso eletrônico] / Diogo Cardoso Rego – Curitiba, 2021.

Dissertação - Programa de Pós-Pós-graduação em Engenharia de Manufatura, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Manufatura.

Orientador: Prof. Dr. Harrison Lourenço Corrêa

1. Embalagens. 2. Biopolímeros. I. Corrêa, Harrison Lourenço. II. Universidade Federal do Paraná. III. Título.

CDD 688.8

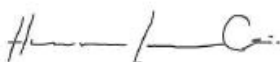
Bibliotecária: Vilma Machado CRB-9/1563

TERMO DE APROVAÇÃO

DIOGO CARDOSO REGO

FILMES POLIMÉRICOS PARA EMBALAGENS FLEXÍVEIS MULTICAMADAS: UM ESTUDO DO POTENCIAL DE APLICAÇÃO DE BIOPOLÍMEROS

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia de Manufatura, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Manufatura.



Prof. Dr. Harrison Lourenço Corrêa

Orientador – Departamento de Engenharia Mecânica, UFPR.



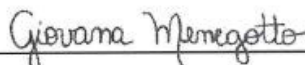
Prof. Dr. Marco Antonio Gaya de Figueiredo

Departamento de Operações e Projetos Industriais- DOPI, UERJ.



Prof(a). Dr(a). Regina Weinschutz

Departamento de Engenharia Química, UFPR.



Prof(a). Dr(a). Giovana de Fátima Menegotto

Departamento de Engenharia Mecânica, UFPR.

Cidade, 30 de Junho de 2021.

AGRADECIMENTOS

Ao professor orientador Dr. Harrison Lourenço Corrêa, pela motivação, orientações e direcionamentos dispensados durante todas as etapas do programa.

Ao professor Dr. Daniel Eiras do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Paraná, pela assistência técnica para realização dos ensaios de caracterização.

À Empresa Technocoat em especial aos Srs. Cristiano Macedo, Weslen Guimarães e Sidinei Junior, pelo apoio laboratorial para realização dos ensaios.

Aos alunos de iniciação científica do Setor de Educação Profissional e Tecnológica (SEPT-UFPR), Nicolas Klein, Juan Gabriel e Leonardo Zanotti, pelas revisões textuais, preparações, ensaios e relatórios em laboratório.

RESUMO

Uma preocupação crescente na indústria de embalagens é a substituição de polímeros convencionais por materiais sustentáveis. Dentre as alternativas os biopolímeros possuem propriedades equivalentes ou superiores àqueles obtidos pelas rotas petroquímicas e podem ser utilizados puros, em compósitos ou como revestimento com outros substratos, por exemplo, no papel. As características que mais interessam a indústria de embalagens na escolha do material são as propriedades mecânicas e a permeabilidade ao vapor de água (PVA). Respectivamente, auxiliam na determinação da validade dos produtos, prevendo a capacidade da embalagem suportar as solicitações mecânicas do processo logístico e a atividade de água na interface entre o produto embalado e as condições do ambiente de armazenagem. Esta pesquisa investiga o desempenho destas propriedades em biopolímeros, Poli(ácido láctico) (PLA) e Bio polietileno de baixa densidade (Bio PEBD) puros e revestidos em papel kraft comparativamente aos filmes em Polietileno de alta densidade (PEAD) convencionais utilizados em embalagens flexíveis. A escolha destes materiais se deve pelo desempenho apresentado durante a etapa de projeto conceitual, onde concepções preliminares de biopolímeros foram analisadas. O procedimento para obtenção das amostras foi otimizado para o método de compressão térmica. Posteriormente, os materiais foram caracterizados através da permeabilidade ao vapor de água, força de adesão e resistência à tração. Os resultados foram comparados ao PEAD de origem petroquímica, verificando a compatibilidade dos biopolímeros. O Bio PEBD apresentou desempenho de PVA superior ao PEAD convencional e para utilização do PLA é necessário um aumento de 54% na espessura. Quando revestidos ao papel os biopolímeros Bio PEBD e PLA apresentaram desempenhos de PVA equivalentes aos materiais na forma pura, indicando que o papel não interferiu na PVA. Na análise de resistência à tração as combinações com biopolímero e papel kraft apresentaram um aumento de 200% sobre a versão pura de Bio PEBD e de 140% sobre a versão pura de PLA. Comparativamente ao PEAD a energia absorvida, importante propriedade para avaliação da resistência ao impacto em embalagens, apresentou equivalência em ambas às concepções biopoliméricas quando revestidas ao papel. O desenvolvimento de biopolímeros como material de embalagem flexível apresentou-se como alternativa para substituição aos polímeros convencionais. Embora as características técnicas necessitem de avanços, os biopolímeros apresentaram potencial para substituição de polímeros de origem fóssil.

Palavras-chave: embalagens flexíveis, biopolímeros, filmes poliméricos, revestimentos, caracterização.

ABSTRACT

An increase issue in packaging industry is the substitution of conventional polymers with sustainable materials. Among the alternatives, bio-based polymers have shown equivalent or superior properties to those obtained by petrochemical routes and can be used neat, in composites or as a coating with other substrates, for example, on paper. The characteristics which most interest the packaging industry when choosing the material are mechanical properties and water vapor permeability (WVP). Respectively, they assist the determination of products shelf life, predicting the packaging capacity to deal with mechanical demands in the logistic process and water activity at the interface between packaged product and the storage environment. This research investigates the properties performance in biopolymers, Poly(lactic acid) (PLA) and Bio Low Density Polyethylene (Bio LDPE) neat and coated in kraft paper compared to conventional High Density Polyethylene (HDPE) films used in flexible packaging. The material choice is due to the performance presented during a conceptual design stage, where preliminary biopolymers conceptions were analyzed. The procedure for obtaining the samples was optimized for thermal compression method. Subsequently, the materials were characterized by their WVP performance, adhesion strength and tensile strength. The results were compared to an oil-based HDPE, verifying the biopolymers compatibility. Bio LDPE presented superior WVP performance to conventional HDPE and for the PLA use it is necessary a 54% increase in thickness. When coated on paper, Bio-LDPE and PLA biopolymers presented an equivalent WVP performance to the neat form materials, which indicates that the paper did not interfere in WVP. In the analysis of tensile strength, the coated biopolymers showed an increase of 200% over Bio LDPE neat and 140% over PLA neat. Compared to HDPE, the absorbed energy, an important property for evaluating the impact resistance of packaging, was equivalent in both biopolymers designs when coated on paper. The development of biopolymers as flexible packaging material presented an alternative to replace conventional polymers. Although the technical characteristics require advances, biopolymers showed potential for replacing oil-based polymers.

Keywords: flexible packaging, biopolymers, polymeric liner, coating, characterization

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Materiais e modelos utilizados em embalagens	14
Figura 2 – Demanda de plástico por segmento	16
Figura 3 – Capacidade global de produção de biopolímeros	17
Figura 4 – Modelos e aplicações de embalagens rígidas e flexíveis de papel	21
Figura 5 – Ciclo do carbono de polímeros convencionais e biopolímeros.....	22
Figura 6 – Sentidos de delaminação	29
Figura 7 – Curva tensão x deformação	30
Figura 8 – Representação do conceito de difusão em Polímeros	33
Figura 9 – Capacidade de renovação e degradação do polímero.....	35
Figura 10 – Fluxo das etapas da pesquisa.....	38
Figura 11 – Pré-secagem dos pellets de Bio PEBD e PLA	41
Figura 12 – Etapas do processo de elaboração das amostras dos biopolímeros	42
Figura 13 – Pellets montados na placa de alumínio na prensa Solab SL-11/15	42
Figura 14 – Gradiente de temperatura e etapas da obtenção dos filmes.....	43
Figura 15 – Padrão para aprovação de amostras conforme o aspecto visual.....	44
Figura 16 – (a) Micrômetro para medição de espessura, (b) Pontos de medição de verificação de uniformidade dos filmes	45
Figura 17 – Guilhotina de corte	46
Figura 18 – Ensaio de delaminação	46
Figura 19 – Amostra de Bio PEBD + Papel kraft para o ensaio de delaminação	47
Figura 20 – Preparação para o ensaio de delaminação.....	47
Figura 21 – Preparação para o ensaio de resistência à tração	48
Figura 22 – Cápsula de vidro com o corpo de prova montado e sílica gel	51
Figura 23 – Curva G/t, ganho de massa no tempo do Bio PEBD.....	52
Figura 24 – Aspecto do filme PLA + Papel kraft.....	56
Figura 25 – Ensaio de delaminação Bio PEBD + Papel kraft – Amostra 1.....	57
Figura 26 – Ensaio de resistência à tração Bio PEBD + Papel kraft – Amostra 1	58
Figura 27 – Ensaio de resistência à tração Bio PEBD – Amostra 1	60
Figura 28 – Ensaio de resistência à tração Bio PEBD + Papel kraft	60
Figura 29 – Ensaio de resistência à tração PLA + papel kraft – Amostra 1.....	61
Figura 30 – Curva G/t, ganho de massa no tempo do Bio PEBD.....	63
Figura 31 – Curva G/t, ganho de massa no tempo do PEBD + Papel.....	64

Figura 32 – Curva G/t, ganho de massa no tempo do PLA.....	64
Figura 33 – Curva G/t, ganho de massa no tempo do PLA + Papel.....	65
Figura 34 – Curva G/t, ganho de massa no tempo PEAD convencional	65
Figura 35 – PVA dos materiais ensaiados, normalizada para 17,5 μm	66

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Materiais selecionados como referencial e princípios de solução	36
Quadro 2 – Levantamento dos requisitos de pesquisa	39
Quadro 3 – Etapas de entrega da pesquisa	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros utilizados na obtenção dos filmes.	43
Tabela 2 – Parâmetros do ensaio de resistência à tração	50
Tabela 3 – Espessura média e desvio padrão dos materiais utilizados	54
Tabela 4 – Dados do ensaio de delaminação para o filme PEBD + Papel kraft.....	57
Tabela 5 – Resultados do ensaio de resistência à tração	59
Tabela 6 – PVA, método dessecante, norma ASTM E 96 (58%, 25 °C)	62

LISTA DE SIGLAS

ACV	Avaliação do Ciclo de Vida
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BfR	<i>Bundesinstitut für Risikobewertung</i>
EVOH	Copolímero de Etileno e Álcool vinílico
FDA	<i>Food and Drug Administration</i>
FDCA	Ácido Furanodicarboxílico
GEE	Gases do Efeito Estufa
IfBB	<i>Institute for Bioplastics and Biocomposites</i>
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
MD	<i>Machine Direction</i>
PBS	Poli(succinato de butileno)
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PEF	Polifuranoato de etileno
PET	Politereftalato de etileno
PHA	Poli(hidroxi)alcanoatos
PLA	Poli(ácido láctico)
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PVA	Permeabilidade ao Vapor de Água
PVC	Policloreto de vinila
TD	<i>Transverse Direction</i>
T_g	Temperatura de Transição Vítrea
T_m	Ponto de fusão
TM	<i>Trademark</i>

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO	15
1.2. FORMULAÇÃO DO PROBLEMA	16
1.3. JUSTIFICATIVA	17
1.4. OBJETIVO GERAL.....	18
1.4.1. Objetivos específicos	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1. TECNOLOGIA EM EMBALAGENS	20
2.2. EMBALAGENS DE PAPEL	20
2.3. BIOPOLÍMEROS	22
2.3.1. Bio Polietileno (Bio PE)	23
2.3.2. Bio Politereftalato de etileno (Bio PET)	24
2.3.3. Poli(ácido láctico) (PLA).....	24
2.3.4. Polihidroxicanoatos (PHAs)	25
2.3.5. Poli(succinato de butileno) (PBS).....	26
2.3.6. Polifuranoato de etileno (PEF)	26
2.3.7. Celulósicos	27
2.4. REVESTIMENTO E LAMINAÇÃO NO PAPEL	27
2.5. RESISTÊNCIA À TRAÇÃO E ALONGAMENTO	30
2.6. ESPESSURA.....	31
2.7. PROPRIEDADES DE BARREIRA.....	31
2.7.1. Permeabilidade ao vapor de água (PVA)	34
3. MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1. MATERIAIS	35
3.2. EQUIPAMENTOS.....	37
3.3. METODOLOGIA DE PESQUISA.....	37
3.3.1. Requisitos de pesquisa	39
3.3.2. Definição das funções	40
3.3.3. Obtenção dos filmes em laboratório	41
3.3.4. Aspecto visual	44
3.3.5. Espessura	45

3.3.6. Corpos de prova.....	45
3.3.7. Ensaio de delaminação	46
3.3.8. Ensaio de resistência à tração	48
3.3.9. Permeabilidade ao vapor de água (PVA)	50
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
4.1. ESPESSURA.....	54
4.1.1. Método de obtenção dos filmes e a espessura	55
4.2. ENSAIO DE DELAMINAÇÃO	56
4.3. RESISTÊNCIA À TRAÇÃO E ALONGAMENTO	58
4.4. PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA (PVA).....	62
5. CONCLUSÕES.....	68
5.1. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.....	70
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71
ANEXO 1.....	79
ANEXO 2.....	81

1. INTRODUÇÃO

As embalagens têm como principais funções, conter, proteger, transportar e distribuir, além de comunicar sobre as características e propriedades do seu conteúdo e serem atrativas para o consumidor. Em alguns tipos de produtos embalados estas funções necessitam ser detalhadas para que a embalagem seja eficiente. Em embalagens alimentícias, por exemplo, a atividade de água deve ser controlada para evitar a degradação prematura do alimento (LABUZA e ALTUNAKAR, 2007; KAMBLE *et al*, 2020). Para isso, a permeabilidade, ou seja, a capacidade de bloqueio de umidade deve ser garantida com a finalidade de evitar a passagem de umidade, gases, oleosidades ou qualquer tipo de contaminante do ambiente externo ao interior da embalagem (DANTAS, 2000).

De modo geral, as embalagens podem ser compostas por materiais de qualquer natureza, Figura 1, desde que cumpram com as funções desejadas. Atualmente, os materiais poliméricos e celulósicos compreendem o maior volume, que somados chegam a 70% dos materiais utilizados em embalagens (PLASTICS EUROPE, 2020). Compreensível, considerando que são materiais custosamente competitivos quando comparados aos metais e ao vidro (SPC, 2011; EMBLEM, A. e EMBLEM, H., 2012).

Figura 1 – Materiais e modelos utilizados em embalagens

Papel	Madeira	Plástico	Metal	Vidro
				
Caixas de papelão ondulado Papel cartão Sacos Barricas	Caixas Paletes	Garrafas Tampões	Latas Tampões	Garrafas Potes

FONTE: O autor (2021).

Nas últimas décadas, a busca por reduções de custos dos materiais moveu a evolução tecnológica das embalagens. Alinhada a esta evolução, a redução na relação massa de material por produto embalado é uma consequência devido às

melhorias alcançadas nas propriedades físico-químicas destes materiais. A utilização de materiais combinados é outra forma de se obter a redução de custos (BERGER e WELT, 2005).

Por exemplo, o papel, usualmente apresenta propriedades pobres de resistência à gordura, permeabilidade ao vapor de água e gases. Por estas razões são revestidos com polímeros, que proporcionam características que preservam o produto envasado. A espessura das camadas dessa combinação pode ser adequada de forma que o material final atenda aos requisitos de proteção e conservação desejável (RISCH, 2009).

Funcionalmente, o papel proporciona a estrutura desejada pelo projetista para atender às questões logísticas. E o polímero, atua na melhora do acabamento superficial, resistência à gordura e umidade, além de possibilitar a selagem das extremidades. Este tipo de composição multicamadas apresenta relação custo x propriedades mais vantajosas quando comprado com materiais monocamadas, uma vez que demandam menores quantidades de polímeros, que chegam a custar até cinco vezes mais do que os materiais celulósicos (EMBLEM, A. e EMBLEM, H., 2012).

1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO

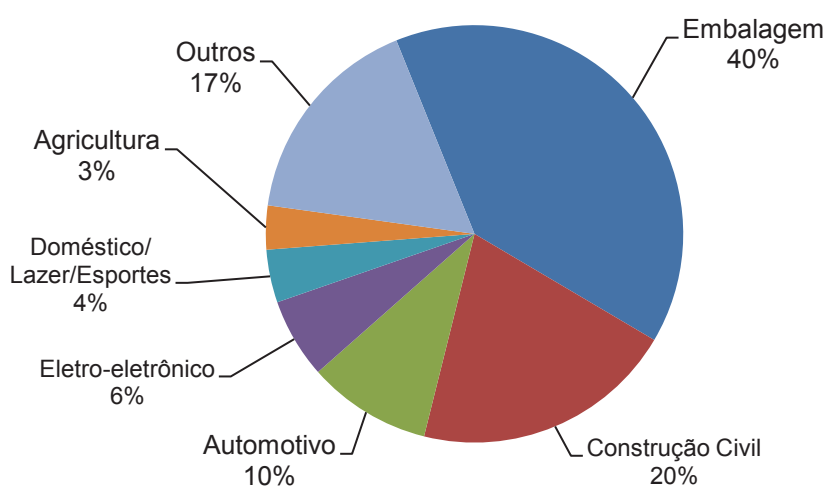
A quantidade de tipos poliméricos existentes é enorme, dentre esses, os polietilenos de baixa densidade (PEBD) e alta densidade (PEAD) são os mais usuais para embalagens, especialmente as flexíveis, que demandam proteções físico-químicas superiores. Neste caso, além da resistência à tração, a capacidade de bloquear a passagem de umidade é particularmente requerida em embalagens alimentícias (GEYER *et al*, 2017; PALETTA *et al*, 2019).

Amplamente utilizado em embalagens, o polietileno apresenta um impacto ambiental relacionado ao consumo de material fóssil de origem petroquímica e degradação lenta quando descartado em aterros sanitários.

Entre 1950 e 2019, foram produzidos 9210 Mt de plástico, em média histórica, aproximadamente 80% deste material foi coletado, mas apenas 21% foram reciclados ou recuperados, os outros 79% foram acumulados em aterros sanitários (GEYER *et al*, 2017; PLASTICS EUROPE, 2020). Os esforços para melhorar estes

números são notadamente aparentes, na última década ocorreu um grande aumento na quantidade de plásticos reciclados ou recuperados. Segundo a Associação *Plastics Europe*, em 2018, o percentual de reciclados ou recuperados foi de 75% e acumulados em aterros sanitários de 25%. Estes percentuais são especialmente importantes para o mercado de embalagens quando adicionado a demanda por setor, Figura 2. Atualmente as embalagens são os maiores consumidores com aproximadamente 40% deste material, compostos basicamente por materiais de fontes não renováveis (PLASTICS EUROPE, 2020).

Figura 2 – Demanda de plástico por segmento



FONTE: Adaptado de Plastics Europe (2020).

1.2. FORMULAÇÃO DO PROBLEMA

A aplicação em embalagens de materiais de origem fóssil aliada ao descarte inadequado tem provocado danos irreversíveis para o ambiente. Nesta inquietação, duas situações adversas são identificadas: Uma de cunho tecnológico, onde a substituição de materiais fósseis por materiais renováveis é incipiente e; outra, de caráter comportamental, que envolve a conscientização da sociedade sobre a problemática do descarte de resíduos no ambiente (YOUSSEF e EL-SAYED, 2018).

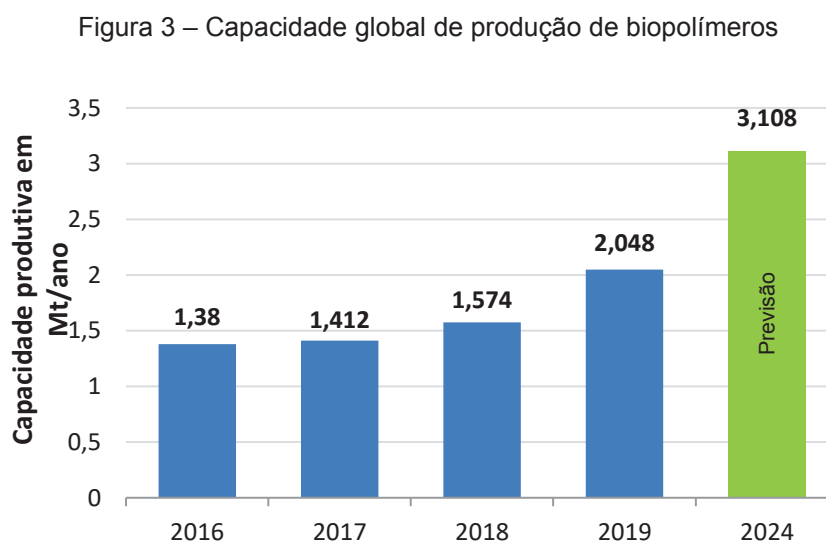
Esta pesquisa se concentra na primeira situação, apresentando materiais para embalagens flexíveis de origens renováveis, competitivos tecnicamente ao equivalente originado por rota petroquímica.

1.3. JUSTIFICATIVA

As embalagens estão no centro das atenções de pesquisas científicas que procuram o desenvolvimento de materiais sustentáveis. E os biopolímeros estão na vanguarda deste desenvolvimento como substitutos dos materiais de origem fóssil. No entanto, as propriedades mecânicas e de permeabilidade dos biopolímeros são relativamente pobres quando comparadas com polímeros convencionais equivalentes (KHALIL *et al*, 2016).

Em adição, quando os requisitos técnico-comerciais são colocados em conjunto, pode-se explicar por que existem poucos biopolímeros comercialmente bem-sucedidos principalmente pela baixa maturidade tecnológica e produção em escala quando comparado aos polímeros convencionais (ZHU *et al*, 2016).

Por outro lado, estimativas de crescimento na produção estão se confirmando e impulsionando o desenvolvimento dos biopolímeros. Shen *et al* (2009) previram um aumento da capacidade produtiva de 2,32 Mt em 2013 para 3,45 Mt em 2020. O Instituto *Bioplastics and Biocomposites (IfBB)*, demonstrou que no ano de 2016 foram produzidos 1,38 Mt de biopolímeros, com previsão de 3,108 Mt para 2024, conforme a Figura 3. Além de observarem crescimento de 6% ao ano na capacidade produtiva durante os últimos 3 anos (IfBB, 2020).



FONTE: Adaptado de IfBB (2020).

O impacto sobre a produção de biopolímeros é incerta, porém os fabricantes podem adotar esta tecnologia para atendimento aos objetivos de sustentabilidade.

Ainda que existem divergências entre a previsão de produção e o que realmente foi produzido, as projeções para os próximos anos são de incremento na capacidade produtiva (KAHLERT e BENING, 2020).

Porém, outros fatores prejudicam o desenvolvimento dos biopolímeros, como a desaceleração da economia entre 2008/2009, onde, houve queda no preço do barril de petróleo de \$130/barril em julho/2008 para \$40/barril em dezembro/2008, consequentemente reduzindo o preço de produção dos polímeros convencionais (SHEN *et al*, 2009). Estes cenários desestimulam o planejamento das empresas em expandir os negócios relacionados à produção de biopolímeros.

Durante a pandemia provocada pela COVID-19, o preço do barril de petróleo chegou aos níveis da crise de 2008/2009. No entanto, outras frentes impactaram ainda mais a produção de polímeros petroquímicos. As incertezas no consumo fizeram com que as petroquímicas reduzissem a produção, que já apresentava declínio desde 2018 (PLASTICS EUROPE, 2020). Muitos países adotaram sistema de coleta misto ajustado à força de trabalho disponível, devido às limitações de mobilidade social. Ocasionalmente menores capacidades de coleta e de triagem, o que aumentou consideravelmente a quantidade de materiais em aterros sanitários. Diferentemente das outras crises econômicas a pandemia de 2019 pode favorecer, pelo menos parcialmente, a produção e consumo de materiais mais sustentáveis como o papel e os biopolímeros (GAO *et al*, 2020).

Shen *et al* (2009) estimaram que os materiais biopoliméricos possuem potencial técnico para substituir 90% dos materiais convencionais. Os ganhos da substituição favorecem o consumo de materiais renováveis e mesmo que descartados incorretamente o impacto no ambiente é minimizado. Para suprir deficiências técnicas, a utilização de nanomateriais está sendo estudada para confecção de compósitos que possam atender estas necessidades (YOUSSEF e EL-SAYED, 2018).

1.4. OBJETIVO GERAL

Caracterizar comparativamente filmes poliméricos, de fontes renováveis e de origem fóssil, que possam ser aderidos ao papel e que garantam, no mínimo, permeabilidade ao vapor d'água.

1.4.1. Objetivos específicos

A presente proposta tem como objetivos específicos:

- Avaliar biopolímeros comerciais com potencial uso como revestimento em embalagens flexíveis de papel;
- Determinar as condições ideais para obtenção de filmes biopoliméricos por meio da técnica de moldagem por compressão térmica;
- Avaliar as condições ideais para recobrimento de superfícies de papel com os biopolímeros selecionados;
- Confeccionar amostras em laboratório dos biopolímeros selecionados puros e revestidos ao papel;
- Caracterizar e comparar as amostras obtidas de biopolímeros com o filme em polietileno convencional;

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. TECNOLOGIA EM EMBALAGENS

A Organização Europeia de Embalagem e Meio Ambiente define embalagem como todo produto feito de material de qualquer natureza usado para conter, proteger, transportar, distribuir e apresentar desde bens materiais naturais até bens processados, do produtor ao usuário ou consumidor (EUROPEN, 2009).

Correlacionando estas definições com a história da humanidade, verificou-se que a história da embalagem é íntima às mudanças no estilo de vida do ser humano. Especialmente, quando são inseridas as embalagens para fins alimentícios. Por um longo período, o ser humano só poderia comer alimentos que encontrasse próximo de seu assentamento, o mais rápido possível antes da degradação. As embalagens proporcionaram maiores tempos de preservação possibilitando até processos de comercialização entre regiões longínquas (RISCH, 2009).

No entanto, Buchner *et al* (2012) relatam que 33% de todo alimento disponível para consumo humano não é aproveitado, pois, são perdidos durante o transporte. Dentre os muitos fatores que impactam este número entre a colheita e o consumidor final está a eficiência das embalagens que desempenham um papel importante na proteção do conteúdo em toda a cadeia logística. Neste aspecto, projetos eficientes de embalagens devem considerar a cadeia de suprimentos para que um menor consumo de matéria prima não comprometa a integridade do conteúdo durante o seu transporte.

2.2. EMBALAGENS DE PAPEL

As embalagens projetadas em papel podem ter diversas aplicações e são largamente utilizadas, principalmente pelo apelo ambiental, com a vantagem de serem recicláveis provenientes de fontes renováveis e fácil conversão no processo produtivo.







Dentre os formatos de conversão as embalagens podem apresentar características flexíveis ou rígidas. Algumas definições podem ser encontradas: A

norma ASTM D 996 delimita a classe de rígidos os materiais com espessuras superiores a 0,25 mm (ASTM D 996, 2004). Para a norma ISO 21067, a terminologia para embalagens rígidas é aquela cuja forma permanece essencialmente inalterada após o conteúdo ser adicionado ou removido e para as flexíveis a forma é suscetível a mudanças adicionando ou retirando o conteúdo (ISO 21067, 2016).

Para a fabricação de embalagens de papel o material basicamente é dobrado, vincado e colado em posições específicas. A superfície externa pode passar pela fase de impressão flexográfica, para impressão de informações do produto, instruções de manuseio e dados complementares para rastreabilidade (CARVALHO, 2008).

Diversos produtos podem ser envasados com papel como cimento, rações, sementes, grãos e minérios. Produtos alimentícios para consumo humano como leite em pó, cacau, farinhas, polvilhos e amidos também se utilizam deste tipo de material. Os modelos para cada tipo de aplicação estão representados na Figura 4.

Figura 4 – Modelos e aplicações de embalagens rígidas e flexíveis de papel

Embalagens Rígidas			
Caixa de papelão ondulado	Papel revestido	Cartucho papel cartão	Barrica de papel
			
Secundária Frutas Eletrônicos	Líquidos Longa vida	Secundária Fármacos Cosméticos Alimentos	Industrial Secundária Adesivos Químicos
Embalagens Flexíveis			
Sacos multifoliados	Cartucho papel extensível		
			
Industriais Alimentos Químicos	Farináceos Alimentos Químicos		

FONTE: O autor (2021).

Cada aplicação possui demandas específicas com relação ao tipo de embalagem e composição dos materiais. A seleção deve considerar o tipo de

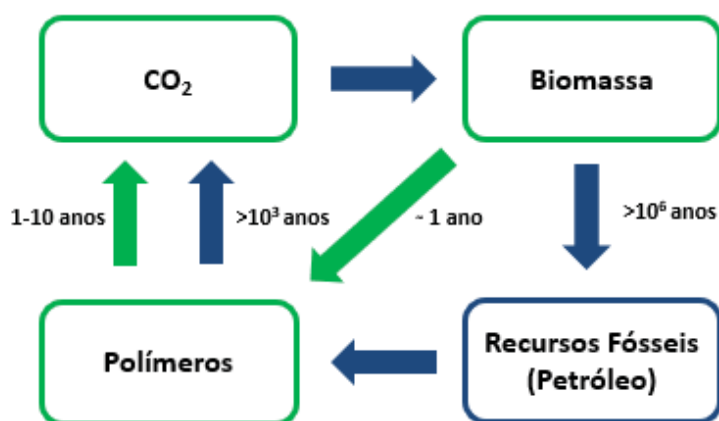
equipamento de envase, manuseios durante o transporte, massa e volume do produto envasado e principalmente os requisitos físico-químicos. Outros aspectos do produto envasado que impactam na seleção da embalagem estão relacionadas à forma de apresentação, densidade aparente, grau de oleosidade e a capacidade de absorção ou perda de umidade e gases (EMBLEM, A. E EMBLEM, H., 2012).

Obviamente, cada tipo de produto demandará de ensaios específicos para determinar o tempo de prateleira. Entretanto, principalmente se o produto apresentar alta capacidade higroscópica, o teor de umidade interno e externo deve ser altamente controlado através da embalagem (KAMBLE *et al*, 2020).

2.3. BIOPOLÍMEROS

Os biopolímeros são polímeros derivados de fontes renováveis, podem ser projetados para serem biodegradáveis ou não. Os não biodegradáveis, podem contribuir na captura de carbono participando de ciclos de longa duração, como em aplicações duráveis, não degradáveis no longo prazo. Enquanto os biodegradáveis têm seu papel em produtos de curto ciclo de vida com seu tempo de degradação projetado em meses poucos anos (KARAN *et al*, 2019). Como parte da bioeconomia circular, promovem a redução do impacto ambiental, devido à proveniência renovável das matérias primas, conforme ciclo do carbono ilustrado Figura 5 (KIJCHAVENGKUL e AURAS, 2008).

Figura 5 – Ciclo do carbono de polímeros convencionais e biopolímeros



FONTE: Adaptado de Kijchavengkul e Auras (2008).

Ainda proporcionam propriedades únicas quando comparadas com os polímeros convencionais de fonte fóssil. Como exemplo, sua afinidade com os produtos envasados que, em algumas situações, funcionam como embalagens ativas antimicrobianas e antioxidantes proporcionando aumento de vida útil destes alimentos (YOUSSEF *et al*, 2018).

Podem ser segmentados em três categorias de acordo com a forma de obtenção:

Naturais: ocorrem naturalmente e são derivados de plantas e animais, como exemplo, amido, celulose e proteínas;

Produzidos por microrganismos: a partir de reações catalisadas enzimaticamente por bactérias, como exemplo, PHA (polihidroxialcanoato), PLA (poli(ácido láctico)) e PHB (polihidroxibutirato);

Sintéticos: a partir de fontes renováveis, são produzidos por meio da reação química de polimerização, como exemplo, Bio PVC, Bio PE e Bio PET (STEVENS, 2002; AVEROUS, 2004; BORDES *et al*, 2009; MORRIS e HARDING, 2009).

Embora a utilização dos biopolímeros em aplicações de maior valor agregado seja mais rentável, esta pesquisa se concentra nos grupos de materiais que podem substituir os polímeros convencionais com aplicações em embalagens. Com características de fonte renovável, biodegradáveis, compostáveis e que atendam aos requisitos técnicos de permeabilidade e resistência mecânica, que são as principais limitações deste tipo de material quando utilizados em embalagens (SORRENTINO *et al*, 2007).

2.3.1. Bio Polietileno (Bio PE)

O monômero do bio etileno obtido para produção do Bio polietileno (Bio PE) é obtido a partir da desidratação do etanol proveniente exclusivamente da cana de açúcar e o processo de polimerização de baixa ou alta densidade, segue o mesmo do polietileno de rota petroquímica. Os resíduos do processo, bagaço da cana de açúcar, são utilizados para geração de energia na usina de beneficiamento (ZHANG e YU, 2013; ZHANG *et al*, 2018).

Os polímeros resultantes são idênticos aos de fonte fóssil e potencialmente podem acabar no lixo comum ou no ambiente. Apesar do Bio PE não ser

biodegradável nem compostável, pode ser reciclado pelos mesmos métodos empregados no similar obtido pela rota petroquímica (KARAN *et al*, 2019). As aplicações deste material também são as mesmas, principalmente para embalagens, cabos, tecidos e componentes automotivos (SHEN *et al*, 2009).

Atualmente o Bio PEBD BRASKEM SBC818 possui quantidade de material renovável de 51%, determinado conforme ASTM D 6866, característica relevante que contribui com a redução de emissões de gases do efeito estufa (BRASKEM SBC818, 2020). Neste aspecto o monômero etileno obtido por fonte renovável apresenta um balanço positivo nas emissões de dióxido de carbono (CO₂), durante a produção da matéria prima são consumidas do ambiente em média 2,5 toneladas de CO₂ para cada tonelada de etileno produzido (BRITO *et al*, 2011).

2.3.2. Bio Politereftalato de etileno (Bio PET)

A produção deste material é extremamente complexa e envolve a degradação do amido, fermentação da glicose, desidratação do etanol, oxidação do eteno e hidrólise do produto final. Apesar da complexidade, este material pode fornecer uma redução de 20-50% nas emissões de gases do efeito estufa (GEE) comparativamente com o equivalente PET de origem fóssil (PANG *et al*, 2016; ZHANG *et al*, 2018). Não se degradam em nenhum tipo de meio, mas são recicláveis (RABNAWAZ *et al*, 2017; KARAN *et al*, 2019). Esta dificuldade de degradação tanto do PET (fonte fóssil) quanto do Bio PET é devido a presença de ésteres aromáticos, mas um estudo recente descobriu uma bactéria que pode acelerar a degradação destes materiais, o que pode habilitar estes materiais frente a sustentabilidade (YOSHIDA *et al*, 2016). Do mesmo modo que Bio PE, o Bio PET, também possui equivalência quanto a reciclagem e aplicações do seu contratipo de origem fóssil.

2.3.3. Poli(ácido láctico) (PLA)

Um dos mais importantes exemplos de biopolímeros, o PLA, pode ser produzido através da fermentação microbiana do amido ou açúcar, provenientes do

milho, batata e a cana de açúcar. Pode ser obtido também por síntese química, mas é desejável por fermentação devido aos menores custos de fabricação e maior rendimento. O ácido láctico é posteriormente transformando em poli(ácido láctico) por policondensação (CASTRO-AGUIRRE *et al*, 2016).

Possui propriedades que podem substituir polímeros petroquímicos em aplicações de embalagens (ZHU *et al*, 2016). Em combinação com materiais de reforço tem potencial para atender os mercados de tecidos, agricultura, construção e indústria automotiva (SHEN *et al*, 2009). Possui aprovação da instituição *US Food and Drug Administration* (FDA) para contato com alimentos. Portanto, pode ser utilizado em filmes, bandejas e embalagens para este fim (SELKE e CULTER, 2016; CASTRO-AGUIRRE *et al*, 2016). Em termos de ciclo de vida, este termoplástico pode ser reciclado e degradado, em altas temperaturas. Pode ser compostável industrialmente e metabolizado naturalmente no solo. Em meio aquoso, a capacidade de degradação é reduzida de acordo com as normas EN 13432 e ASTM D 6400 (KARAN *et al*, 2019).

Segundo Zhang e Yu, (2013) a reciclagem química, por catálise, é preferencial e pode fornecer além do monômero original outros produtos conforme a técnica utilizada. A compostagem em condições anaeróbicas foi reportada com degradação de 90% do material em um período de 60 dias. Na Avaliação do Ciclo de Vida (ACV), que quantifica a energia e o fluxo dos materiais utilizados em cada etapa do ciclo produtivo, o PLA apresentou redução de 40% nas emissões de GEE e redução de 25% no uso de energia não renovável em comparação com derivados petroquímicos (COLTRO, 2007; GROOT e BORÉN, 2010; SHEN *et al*, 2012; KHALIL *et al*, 2016).

2.3.4. Polihidroxialcanoatos (PHAs)

O polihidroxialcanoato é outro grupo de biopolímero que ocorre na natureza, mas exige a fermentação do açúcar, coletado diretamente de microrganismos sem a necessidade de isolamento dos monômeros. Sua síntese é realizada através do controle das condições de crescimento das bactérias. Seu custo de produção ainda é proibitivo para utilização em embalagens, sendo desejável para aplicações de maior valor agregado, mas podem ser recicláveis quimicamente (ZHU *et al*, 2016;

ZHANG *et al*, 2018). Devido a este apelo ecológico vem sendo estudado intensivamente, atualmente já foram reportados mais de 150 tipos de monômeros provenientes desta classe de biopolímero (RABNAWAZ *et al*, 2017).

O polihidroxi-butanoato (PHB) é um membro da família dos PHAs, similarmente ao PLA a compostagem do PHB foi relatada por Zhang *et al* (2018), que observaram 90% de degradação do material em 14 dias. É degradável em meio aquoso, solo e em sistemas de compostagem industrial (KARAN *et al*, 2019).

2.3.5. Poli(succinato de butileno) (PBS)

Este biopolímero disponível em escala industrial é proveniente da fermentação da glucose produzindo o ácido succínico e posterior policondensação do 1,4-butanodiol bioderivado para obtenção do PBS. Pode ser processado utilizando técnicas convencionais, porém, apresenta limitações técnicas para produção de filmes em processos soprados (DELIDOVICH *et al*, 2016).

Utilizado em embalagens para redução da permeabilidade é potencialmente reciclável (ZHU *et al*, 2016). Com relação a degradação, Yagi *et al* (2013) relataram que em 96 dias apenas 3% do material degradou-se em meio anaeróbico. Porém, em meios aeróbicos e utilização de enzimas, He *et al* (2005) observaram degradação significativa do PBS em apenas 4 dias.

2.3.6. Polifuranoato de etileno (PEF)

O PEF é um promissor substituto para o politereftalato de etileno (PET) convencional. Embora não esteja disponível comercialmente, sua produção em escala piloto deve aparecer em breve. Este material é copolimerizado pela policondensação do ácido furanodicarboxílico (FDCA) e etileno glicol, compostos que podem ser obtidos de fontes renováveis de glicose e frutose. O polímero resultante é análogo ao PET, possuindo características superiores de permeabilidade, especialmente com relação à permeabilidade ao oxigênio. Devido à similaridade ao PET as aplicações possíveis são às mesmas (BURGESS *et al*, 2014; RABNAWAZ *et al*, 2017).

Importante ressaltar que as estruturas para polimerização, oxidação e reciclagem são equivalentes ao PET o que pode acelerar o seu desenvolvimento. Apresenta baixa capacidade de degradação devido à presença de ésteres aromáticos e o seu o seu custo ainda é inviável para utilização em embalagens devido a baixa escala produtiva. Fatores positivos do PEF são o seu desempenho na avaliação do ciclo de vida, que apresentou redução de 55% nas emissões de GEE (JONG *et al*, 2012; EERHART *et al*, 2012).

2.3.7. Celulósicos

A celulose é conhecida como um dos primeiros polímeros a serem utilizados. Seus produtos comerciais como o celofane e o acetato de celulose estão disponíveis desde o início do século XX. No entanto, estes materiais possuem aplicações especiais e uso limitado em embalagens (ZHU *et al*, 2016).

O celofane é um filme fino e transparente, obtido da celulose e produzido através do processo viscose. Infelizmente este processo depende de materiais perigosos. Adicionalmente, por ser altamente hidrofílico perde sua resistência mecânica e permeabilidade na presença de umidade (RABNAWAZ *et al*, 2017). Os materiais celulósicos se degradam em meio aquoso, solo e em sistemas de compostagem industrial (KARAN *et al*, 2019).

2.4. REVESTIMENTO E LAMINAÇÃO NO PAPEL

As características e aplicações das embalagens celulósicas dependem principalmente do tipo de fonte vegetal utilizada para a formação do papel. Fatores típicos ao processamento são levados em consideração, como a forma de obtenção e tratamentos físico-químicos que fornecem propriedades customizadas à necessidade de projeto (PISELLI *et al*, 2014). Independentemente do tipo de embalagem, as tecnologias e pesquisas atuais neste setor exploram materiais sustentáveis com reduções de massa, matérias primas renováveis e características físico-químicas que preservem a qualidade do conteúdo (RABNAWAZ *et al*, 2017).

Dentre os revestimentos poliméricos convencionais, os mais usuais em embalagens são o polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), policloreto de vinila (PVC), politereftalato de etileno (PET) e o copolímero de etileno e álcool vinílico (EVOH) que, combinados com papel a partir dos processos de laminação ou extrusão em multicamadas, proporcionam diversas propriedades para o projetista de embalagem (EMBLEM, A. e EMBLEM, H., 2012).

A combinação entre papel e polímero proporciona a redução em massa do material polimérico e o papel fornece resistência mecânica. Adicionalmente, o revestimento polimérico contribui como camada funcional com propriedades de resistência à oleosidade, permeabilidade ao vapor de água e gases, capacidade de selagem e possibilitam impressões em alta definição (ATAEEFARD, 2019).

O processo mais conhecido na área de embalagens para a união destes materiais é a laminação. Este processo pode exigir muitas etapas de passagem por equipamentos específicos dos filmes poliméricos e das folhas de papel e a complexidade da aplicação depende do método de laminação:

- por adesivos à base de água ou outro solvente, necessitam de evaporação do veículo no laminado para que os substratos se unam;
- por revestimento termoplástico, requer calor e pressão para laminar;
- por revestimento *hot melt*, que difere do revestimento por extrusão por ser feito em temperaturas mais baixas com materiais com baixo ponto de fusão (T_m); e
- por extrusão, na qual uma camada de plástico derretido é aplicada a uma folha de papel em movimento contínuo (HANLON, 1971).

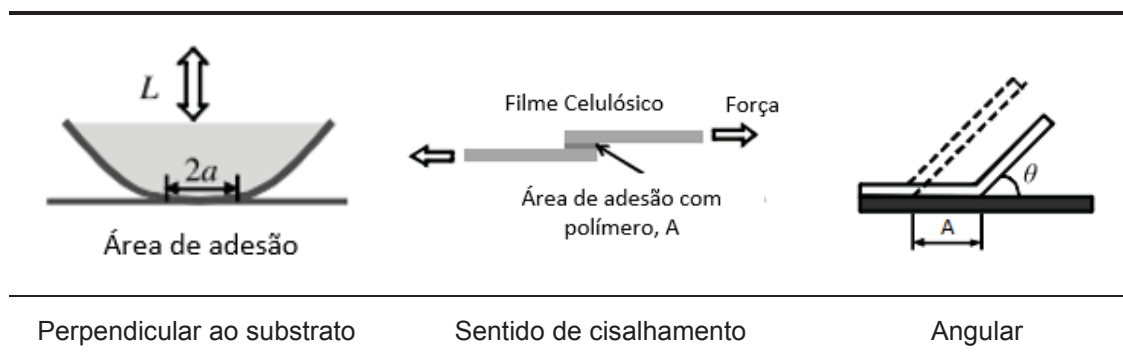
Neste último método ocorre a distribuição uniforme do polímero no papel, sem utilização de adesivos, pois, a adesão é estabelecida através de forças de adesão moleculares. Termodinamicamente, a propensão da adesão do polímero é descrita pelos conceitos de energia superficial ou de interface e pelo trabalho de adesão e coesão. Na região de contato, o polímero aquecido é solubilizado no papel formando uma terceira fase com ambos os substratos difusos entre si (DESAI e SINGH, 2004; ZHAO e KWON, 2011).

Segundo Ghanem e Lang (2017), devido à complexidade, os mecanismos de adesão não são explicados por apenas uma teoria. Até agora as seguintes teorias abordam sobre essa questão: teoria das interligações mecânicas, eletrostática, difusão, molhamento, adesão química, camada de adesão fraca e a ácido-base. As últimas quatro estão baseadas na reação de adsorção pela superfície.

Para Zhao e Kwon (2011), a qualidade da adesão do polímero ao papel é determinada pela resistência da adesão às tensões mecânicas em termos de tensão de ruptura, referida como adesão prática. Neste ponto, é necessário fazer a distinção entre adesão e força de adesão. Uma vez que uma ligação de adesão tenha sido formada, forças na interface como as forças de Van der Waals e as interações ácido-base envolvidas na ligação de adesão não são mais uma preocupação, já que a separação dos substratos não está mais suscetível à falha.

Essa distinção é útil para entender o comportamento dos laminados de polímero/papel. Pois, a formação de ligações de adesão com papel é um processo bastante fácil devido à sua alta energia superficial e estrutura porosa. Contudo, devido ao papel ser um substrato fraco, quando comparado com o vidro e plásticos, pode haver rasgamento ou delaminação quando aplicadas forças de cisalhamento entre o papel e o polímero laminado. Este processo ocorre com a aplicação da força em sentidos opostos e variam de acordo com o ângulo de aplicação da força, ilustrados na Figura 6 (ZHAO e KWON, 2011).

Figura 6 – Sentidos de delaminação



FONTE: Adaptado de Zhao e Kwon (2011).

As principais propriedades a serem observadas em laminações entre papel e polímeros são aquelas que sofrem influências mecânicas externas. São geralmente avaliadas por meio de ensaios através das respostas que esses materiais apresentam quando submetidos às dependências da tensão-deformação. Portanto, os ensaios utilizados em materiais celulósicos revestidos com polímeros para embalagem são monitorados através da força de delaminação e a resistência à tração (SEBIO, 2003; EMBLEM, A. e EMBLEM, H., 2012).

2.5. RESISTÊNCIA À TRAÇÃO E ALONGAMENTO

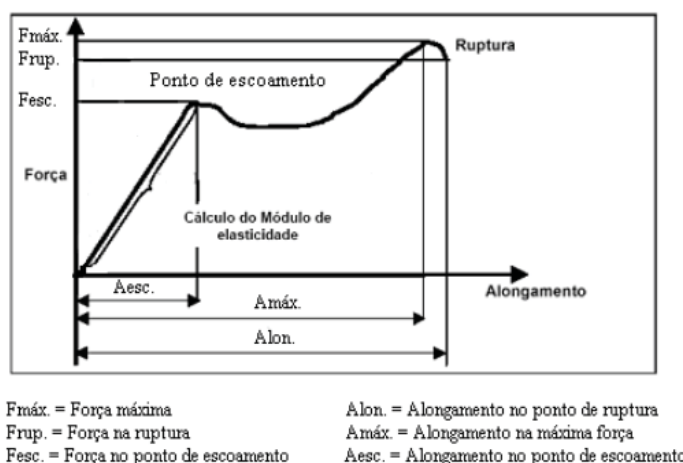
A avaliação das propriedades mecânicas dos polímeros aplicados em embalagens flexíveis é justificada pela necessidade de prever se as solicitações na cadeia logística serão suportadas durante o envase, transporte e armazenagem. Neste aspecto, as características de tração e alongamento devem ser especificadas de forma que atendam aos requisitos esperados pelo projetista de embalagem (EMBLEM, A. e EMBLEM, H., 2012).

Relevante mencionar que durante a termoformação, em processos de conversão, a cristalinidade do polímero é afetada nas fases de aquecimento, formação e resfriamento. Geralmente, a cristalinidade tem influência direta nas propriedades mecânicas, devido a isso, os parâmetros do processo e a qualidade final do filme devem ser monitorados constantemente observando as especificações de projeto (SONG *et al*, 2000).

A resistência à tração avalia a resistência máxima, oferecida pelo material quando submetido à tração atuando na seção transversal mínima (ASTM D 882, 2002). Esta norma ainda define o alongamento na ruptura (%) como uma representação percentual do comprimento ou a relação percentual entre o alongamento do corpo de prova na falha e seu comprimento inicial.

Os resultados destes ensaios são obtidos pela curva tensão x deformação, conforme a Figura 7, que representa características de resistência dos materiais e pode ser utilizada na caracterização de materiais para embalagens (BONA, 2007).

Figura 7 – Curva tensão x deformação



FONTE: Bona (2007).

Características de flexibilidade além daquelas relacionadas à conversão são importantes no processo logístico onde as embalagens são movimentadas intensamente e espera-se que não falhem durante o transporte. A capacidade de suportar esforços dinâmicos em embalagens pode ser avaliada pela tenacidade, ou seja, a capacidade do material absorver energia antes da ruptura (ASTM D 882, 2002).

Necessariamente materiais para embalagens flexíveis devem apresentar um percentual de alongamento alto. Materiais com baixo alongamento são frágeis e oferecem pouca flexibilidade a embalagem final dificultando desde a conformação no processo de conversão até a aplicação no envase do produto (AGNELLI, 2001).

2.6. ESPESSURA

Carpiné *et al* (2015) esclarecem que o controle da espessura dos biofilmes é requerido para a validação das comparações de propriedades entre variados tipos de filmes. Para a norma TAPPI T 411, a espessura é uma propriedade importante do papel, papelão e laminados. As variações na espessura também são importantes, especialmente para papéis e cartões usados para fins mecânicos.

O ensaio é útil para trabalhos de pesquisa, controle de rotina, projeto de produtos e controle de qualidade. Os valores de muitas propriedades físicas, como força de ruptura, espessura e volume, são interpretados e especificados em relação à espessura. Além do mais, é usada para calcular índices de propriedades de resistência, portanto, a medição adequada é fundamental para o cálculo correto desses índices. Os índices representam uma relação entre a propriedade do material e a espessura ou gramatura, permitindo comparação direta entre materiais com desempenhos e gramaturas distintas (TAPPI T 411, 1997).

2.7. PROPRIEDADES DE BARREIRA

A barreira é uma propriedade muito importante para a indústria de embalagens. Muitos produtos embalados podem absorver com facilidade umidade e gases presentes no ambiente de armazenamento. Uma das métricas para o controle

da qualidade do produto, até a embalagem ser aberta pelo consumidor, é através da quantidade em massa de umidade e gases permeada pela camada de proteção da embalagem. Através da mensuração desta quantidade em um período de tempo determina-se permeabilidade (SARANTÓPOULOS *et al*, 2002; TYAGI *et al*, 2019).

Diversos fatores podem influenciar a barreira de um filme utilizado em embalagem e basicamente estão relacionados ao polímero utilizado e ao produto embalado.

Quanto ao polímero, as variáveis de maior impacto são o grau de cristalinidade, densidade, polaridade, simetria da cadeia polimérica, aditivos, processo de obtenção e conversão, tratamentos físico-químicos, espessura e até a forma de armazenamento da embalagem interferem diretamente na permeabilidade (SCHENCK e ANDRE, 2000; SARANTÓPOULOS *et al*, 2002). Tipicamente, o grau de cristalinidade e a morfologia da cadeia polimérica influenciam diretamente as propriedades mecânicas e físicas em polímeros semicristalinos. Como exemplo, permeabilidade ao vapor de água, é influenciada em razão das conexões formadas entre as fases amorfas e cristalinas que dificultam a difusão (TRIFOL *et al*, 2020).

Para o produto embalado, absorção de umidade, estabilidade química, física, microbiológica e biológica são os fatores mais relevantes. A permeabilidade ao vapor de água, por exemplo, depende da umidade relativa do ar e propriedades higroscópicas do produto envasado, fatores que determinam o diferencial de pressão para que a força motriz atue, uma vez que a difusão pode ocorrer no sentido da maior para menor pressão (LAROTONDA *et al*, 2005). Desta forma, os valores de permeabilidade são utilizados em predições da vida de prateleira dos produtos embalados (TAMARIT-PINO *et al*, 2020).

Conforme a Figura 8, o processo de permeação de moléculas de água e gases (por exemplo, O₂, CO₂ e N₂), através dos materiais de embalagem, ocorre em quatro fases e o diferencial de pressão entre o ambiente e o interior da embalagem indica o sentido da permeação, do ambiente para o produto e vice-versa (ASTM E 96, 2016; SARANTÓPOULOS *et al*, 2002)

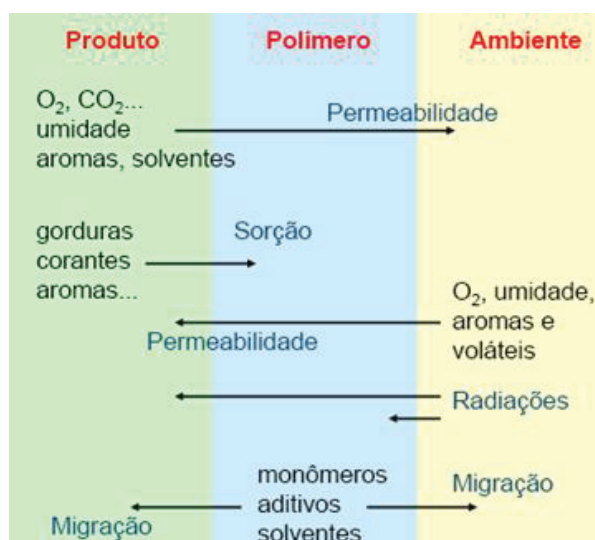
As fases são:

- 1) Adsorção na superfície, contato da molécula com o material da parede da embalagem;
- 2) Solubilização na matriz do material, a molécula inicia a movimentação pela parede da embalagem;

- 3) Difusão, a molécula se movimenta atravessando a camada;
- 4) Dessorção, a molécula se dispersa na superfície oposta, entrando em contato com o produto ou atmosfera.

Para a obtenção de um material com baixa permeabilidade, uma temperatura de transição vítrea alta (T_g) é desejável. A T_g é a temperatura ao qual o material muda do estado vítreo para um estado de borracha nas regiões amorfas dos polímeros (EMBLEM, A. e EMBLEM, H., 2012). O que proporciona maior dificuldade de movimentação, com menos vazios intersticiais entre as cadeias poliméricas presentes na matriz (DELPOUVE *et al*, 2012; JAMROZ *et al*, 2019).

Figura 8 – Representação do conceito de difusão em Polímeros



FONTE: Cetea (2011).

Além disso, uma alta rigidez e maior empacotamento da cadeia aumentarão a cristalinidade do polímero e redução da permeabilidade. Por outro lado, a umidade absorvida pelo polímero durante a fase de difusão provoca um efeito plastificante (DELPOUVE *et al*, 2012), aumentando o volume livre na matriz polimérica com redução da T_g e conseqüente aumento da permeabilidade (LIMA *et al*, 2006; ROCCA-SMITH *et al*, 2017; JIMÉNEZ *et al*, 2015).

Outro efeito que ocorre quando o produto envasado está em contato com o material de embalagem é a transferência de massa da embalagem para o produto e vice-versa. Esta interação denomina-se migração, que ocorre no sentido de estruturas moleculares de concentrações mais altas para as mais baixas. Se a embalagem é utilizada para produtos alimentícios os níveis seguros de migração

devem ser conhecidos através de legislação normatizada por instituição sanitária (ROBERTSON, 2013).

2.7.1. Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A propriedade que determina a resistência do material de embalagem à permeação de umidade é a permeabilidade ao vapor de água (PVA) e pode ser determinada conforme a norma ASTM E 96. Segundo a norma, a permeabilidade é a taxa de propagação do vapor de água por unidade de área de um material plano de espessura unitária induzida por diferencial de pressão de vapor entre duas superfícies específicas, sob condições fixas de temperatura e umidade.

A atividade de água no interior da embalagem provoca reações indesejáveis, como a oxidação, degradação de vitaminas, reações enzimáticas e reações microbianas que reduzem a vida de prateleira dos alimentos. Neste caso é desejável que o filme polimérico proporcione uma baixa permeabilidade, em outros termos, que a absorção de umidade seja lenta (KAMBLE *et al*, 2020).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

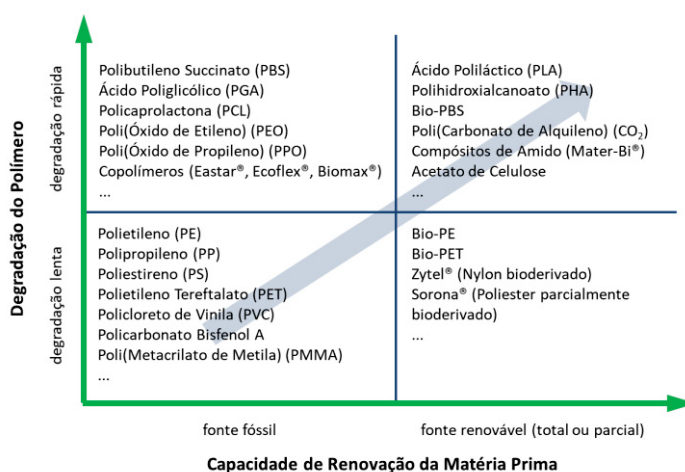
Para o desenvolvimento dos objetivos propostos foram pré-selecionados filmes comerciais poliméricos obtidos por rota petroquímica utilizados em aplicações de embalagens flexíveis, com a finalidade de estabelecer comparativos aos filmes biopoliméricos obtidos durante a pesquisa.

A metodologia empregada para conduzir a pesquisa seguiu a sistemática de projetos de produto segundo Pahl e Beitz (1996), até a entrega da Solução Preliminar da fase de Projeto Preliminar, com detalhamento das concepções próximas ao resultado final desejado.

3.1. MATERIAIS

Os materiais foram selecionados a partir de critérios de viabilidade técnica e acessibilidade comercial. Através dos resultados da revisão bibliográfica, apresentada no Capítulo 2 a Figura 9 foi apresentada para sintetizar a relação entre degradação e capacidade de renovação da matéria prima dos polímeros. Por exemplo, o polihidroxicanoato (PHA), apesar de estar em um quadrante que atende aos requisitos de sustentabilidade, está em fases iniciais da produção em escala, o que inviabilizou economicamente sua aplicação na pesquisa.

Figura 9 – Capacidade de renovação e degradação do polímero



FONTE: Adaptado de Zhang *et al* (2018).

Os biopolímeros Bio PEBD e poli(ácido láctico) (PLA) foram incluídos para avaliação das propriedades após avaliação das fichas técnicas dos fabricantes e apresentarem características que atenderam aos requisitos de pesquisa detalhados no capítulo 3.3.1.

O Plantic™ é um material comercial biopolimérico do tipo polissacarídeo produzido a partir do amido de milho, não geneticamente modificado, com alto teor de amilose. Este material foi incluído nesta etapa por possuir alta velocidade de degradação em meio aquoso em temperatura ambiente elevando sua preferência quanto ao requisito de biodegradabilidade. Atualmente, este material é sintetizado na Austrália pela empresa Plantic Technologies em parceria com a empresa japonesa Kuraray (PLANTIC, 2020).

Para estabelecer um meio comparativo, materiais poliméricos comerciais de fonte fóssil e renovável foram incluídos e listados no Quadro 1 com informações básicas e sua função nesta pesquisa. Todos os materiais foram gentilmente cedidos pelos fabricantes.

Quadro 1 – Materiais selecionados como referencial e princípios de solução

Materiais				
Material	Fabricante	Formato	Tipo de Polímero	Função
PEAD	Braskem	Filme 17,5 µm	Petroquímico puro	Referencial
Bio PEAD	Braskem	Filme 17,5 µm	Biopolímero puro	Referencial
Bio PEAD	Braskem	Filme 40 µm	Biopolímero puro	Referencial
Plantic™	Kuraray	Filme 160 µm	Biopolímero puro	Referencial
Bio PEBD – SBC818	Braskem	Pellets	Biopolímero puro	Princípio de solução
PLA Luminy® L175	Total Corbion	Pellets	Biopolímero puro	Princípio de solução
Papel kraft extensível	Trombini	Folha 80 g/m ²	Celulósico	Princípio de solução

FONTE: O autor (2020).

A Braskem informa na folha de dados que o conteúdo de material renovável é de pelo menos 51% (BRASKEM SBC818, 2020). A Total Corbion informa que o PLA, é composto por 100% de material renovável (TOTAL CORBION L175, 2021). Ambos cumprem com as regulamentações sanitárias para utilização em embalagens alimentícias aprovadas pelas agências de saúde brasileiras, norte-americanas e europeias. Nesta seleção, os materiais categorizados como referencial são soluções

estabelecidas no ramo de embalagens e utilizadas comparativamente para avaliação das propriedades dos biopolímeros. Pois, carregam propriedades que funcionam para a aplicação proposta pelos fabricantes. Ao utilizar estes materiais como comparativos, busca-se atingir o nível de exigência que o mercado considera aceitável, ou seja, o *benchmarking* nesta pesquisa são filmes utilizados em embalagens comerciais produzidas em escala industrial.

3.2. EQUIPAMENTOS

Para a confecção dos filmes foram utilizados os seguintes equipamentos:

Prensa hidráulica com aquecimento controlado Solab SL-11/15;

Balança analítica Bioprecisa FA2104N;

Dessecador de vidro com sílica gel;

Unidade de circulação de água refrigerada Solab SL-130.

Para a caracterização dos materiais foram utilizados os equipamentos:

Cápsulas de vidro

Medidor de espessura analógico Mitutoyo

Balança analítica Bioprecisa FA2104N

Estufa de secagem NOVA INSTRUMENTS

Termo-higrômetro digital INCOTERM

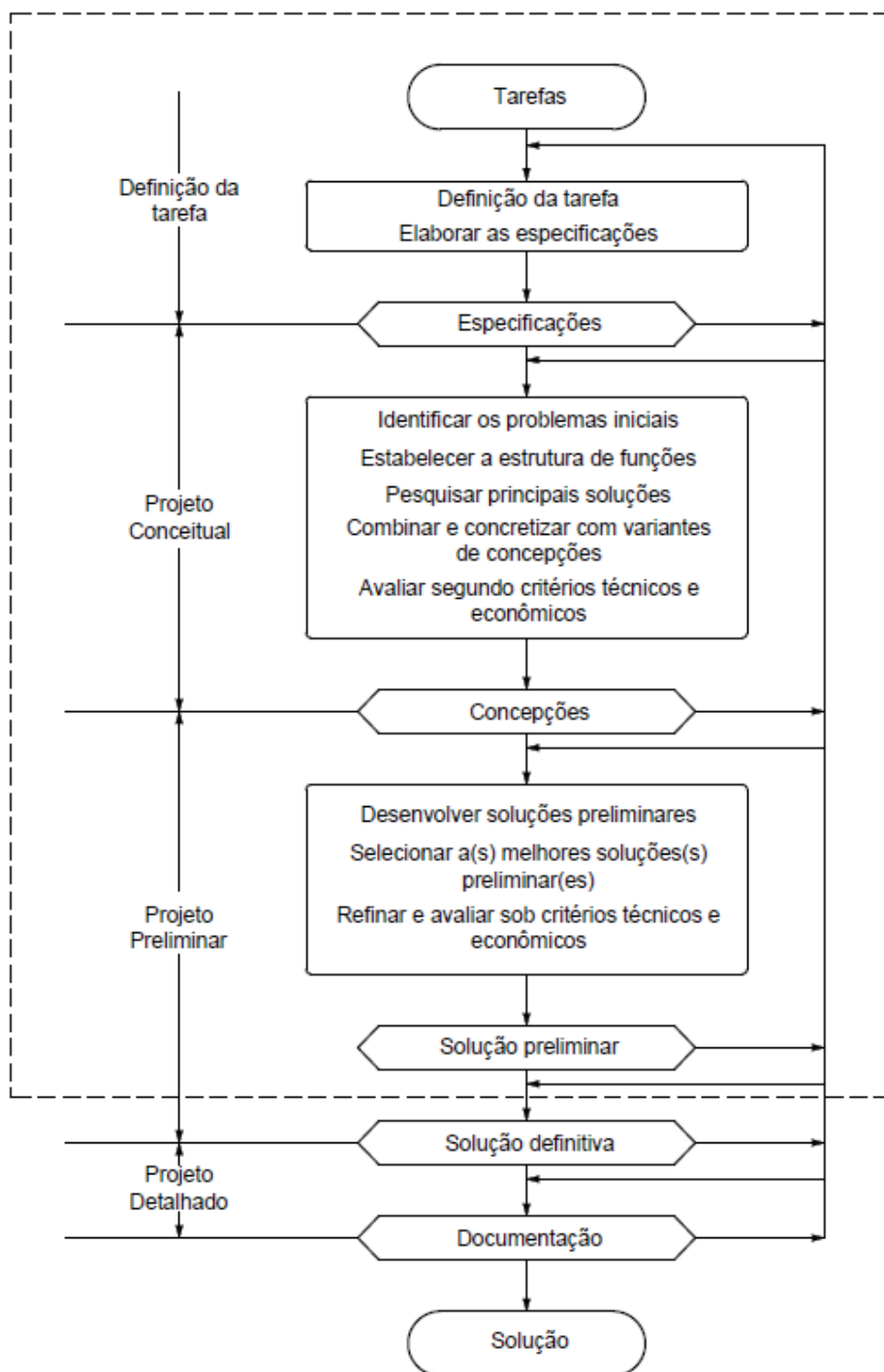
Dinamômetro Mecmesin MultiTest 1-d AFG 1000N

Guilhotina de corte Tecnomeca GDC-T 15 X 150

3.3. METODOLOGIA DE PESQUISA

A sistemática de projeto proposta por Pahl e Beitz (1996), estabelece o processo de projetos de produto em quatro fases principais, a saber: a definição da tarefa, o projeto conceitual, o projeto preliminar e o projeto detalhado. A metodologia seguida nesta pesquisa é destacada e limitada pela linha tracejada da Figura 10. A utilização desta metodologia pretende fornecer o planejamento das etapas de pesquisa estabelecidas nos objetivos específicos.

Figura 10 – Fluxo das etapas da pesquisa



FONTE: Adaptado de Pahl e Beitz (1996).

As fases subsequentes à Solução Preliminar foram suprimidas nesta pesquisa, mas são destacadas como importantes para que a concepção apresente escala industrial. As etapas de aprimoramento posteriores previstas por esta sistemática de projetos são: otimização da solução preliminar; verificação de erros; implementação de controle de custos, e; preparação de documentos de produção.

Na fase do Projeto Detalhado, a solução deve ser refinada conforme as seguintes etapas da sistemática: configuração do equipamento de conversão; preparação e logística dos materiais, e; detalhamento documentado da solução.

Após esta fase, pode-se considerar a solução como finalizada, à luz da sistemática de projeto proposta. Importante enfatizar que todas as fases interagem entre si. Em qualquer momento a realimentação de informação ou mudança de escopo é permitida para que se promovam melhorias nas concepções durante o andamento do projeto.

3.3.1. Requisitos de pesquisa

Nesta etapa, a partir dos objetivos específicos, foram estabelecidos os requisitos do produto final em atendimento ao objetivo geral da pesquisa. Resultando na definição da lista de requisitos apresentados no Quadro 2.

Os requisitos classificados como obrigatórios devem ser atendidos sob quaisquer circunstâncias. Os desejáveis podem ser atendidos ou não em função de outros critérios de seleção.

Quadro 2 – Levantamento dos requisitos de pesquisa

Definição da tarefa		
Requisitos	Especificações	Classificação
Material polimérico	Fonte renovável	Obrigatório
Aprovado para utilização em embalagens para alimentos	Aprovado pelas instituições regulamentadoras FDA, BfR, ANVISA	Obrigatório
Formato do filme	Uniformemente plano, com espessura do polímero < 250 µm	Obrigatório
Tipo do polímero	Termoplástico	Obrigatório
Permeabilidade ao Vapor de água	Menor ou igual à referência comercial em PEAD selecionada	Obrigatório
Resistência mecânica	Maior ou igual à referência comercial em PEAD selecionada	Obrigatório
Velocidade de degradação	Rápida < 24 meses	Desejável

FONTE: O autor (2020).

3.3.2. Definição das funções

As etapas para definição das funções do produto abrangem a abstração para identificar os problemas essenciais, estabelecimento de uma estrutura funcional do produto, pesquisa de princípios de soluções, obtenção de variantes de concepções e avaliações segundo critérios técnicos.

Definindo-se o problema essencial como o objetivo central de pesquisa, prosseguiu-se com a estratificação do problema em sub-funções com menores níveis de complexidade, outrora listadas nos objetivos específicos e definidas na sistemática de projetos como estrutura de funções.

Nesta etapa existe uma relação entre as funções do produto final e os requisitos identificados para atendimento ao escopo inicial. As entregas em cada passo da pesquisa estão sintetizadas na Quadro 3 e nos capítulos posteriores são apresentados os resultados das avaliações dos critérios definidos.

Quadro 3 – Etapas de entrega da pesquisa

Projeto Conceitual	
Etapas	Entrega de pesquisa
Problema essencial	Caracterizar comparativamente filmes poliméricos, de fontes renováveis e de origem fóssil, que possam ser aderidos ao papel e que garantam, no mínimo, permeabilidade ao vapor d'água.
Estrutura de funções	Permeabilidade ao vapor de água Resistência à tração e alongamento
Princípios de soluções	Revisão bibliográfica (Capítulo 2.4)
Variantes de concepções	Bio PEBD Bio PEAD PLA Bio PEBD + Papel kraft PLA + Papel kraft Plantic™
Avaliação segundo critérios técnicos	Obtenção de filme < 250 µm Aspecto visual Espessura uniforme Adesão ao papel Resistência à tração e alongamento Permeabilidade ao vapor de água
Concepções	Materiais que prosseguiram para a fase de Projeto Preliminar PLA Bio PEBD PLA + Papel kraft Bio PEBD + Papel kraft

FONTE: O autor (2020).

A revisão bibliográfica forneceu princípios de soluções que proporcionaram a elaboração de uma lista de concepções. As combinações de materiais foram avaliadas quanto ao aspecto visual, facilidade de formar filmes com espessuras uniformes e planas, menores que 250 μm , adesão ao papel e permeabilidade ao vapor de água. Estes ensaios visam avaliar critérios básicos que possibilitam a exclusão ou manutenção do material para as próximas fases do projeto do produto. Os resultados destes ensaios são apresentados nos capítulos a seguir. Finalmente, as combinações de concepções em potencial foram habilitadas para a próxima etapa para detalhamento, caracterização e realização de ensaios de delaminação, resistência a tração e permeabilidade ao vapor de água.

3.3.3. Obtenção dos filmes em laboratório

As concepções em Bio PEBD, PLA e as variantes combinadas com papel kraft foram selecionadas através da análise das fichas técnicas e dos ensaios preliminares mencionados na etapa de definição das funções.

Os corpos de prova foram obtidos no Laboratório de Materiais Poliméricos da Universidade Federal do Paraná. Os pellets de Bio PEBD e PLA foram desumidificados em dessecador de vidro com sílica gel por pelo menos 24 horas, conforme Figura 11. O processo de pré-secagem é recomendado pelos fabricantes para evitar hidrólise da cadeia polimérica durante o processo de fusão, o que provoca redução das propriedades mecânicas durante o resfriamento.

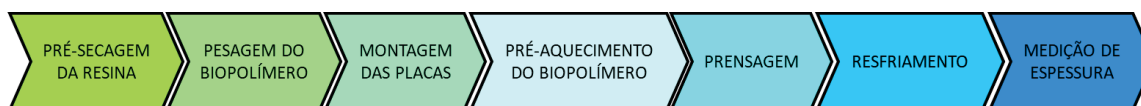
Figura 11 – Pré-secagem dos pellets de Bio PEBD e PLA



FONTE: O autor (2020).

Após o processo de pré-secagem, as amostras foram preparadas de acordo com a sequência apresentada na Figura 12.

Figura 12 – Etapas do processo de elaboração das amostras dos biopolímeros

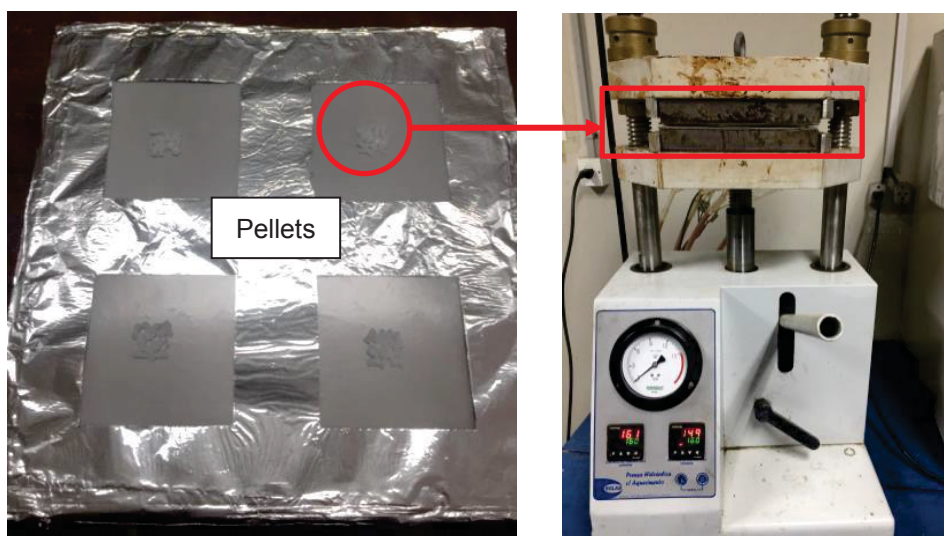


FONTE: O autor (2020).

Os pellets de biopolímeros foram pesados em balança analítica com objetivo de obter amostras com espessuras e formatos similares. Após pesagem, foram dispostos em um molde e entre duas placas planas de alumínio, revestidas com filme de poliéster para facilitar a desmoldagem do filme obtido sem danificá-lo.

O esquema de moldagem é apresentado na Figura 13. A moldagem por compressão foi realizada a partir de uma prensa hidráulica SOLAB SL-11/15 com placas aquecidas.

Figura 13 – Pellets montados na placa de alumínio na prensa Solab SL-11/15

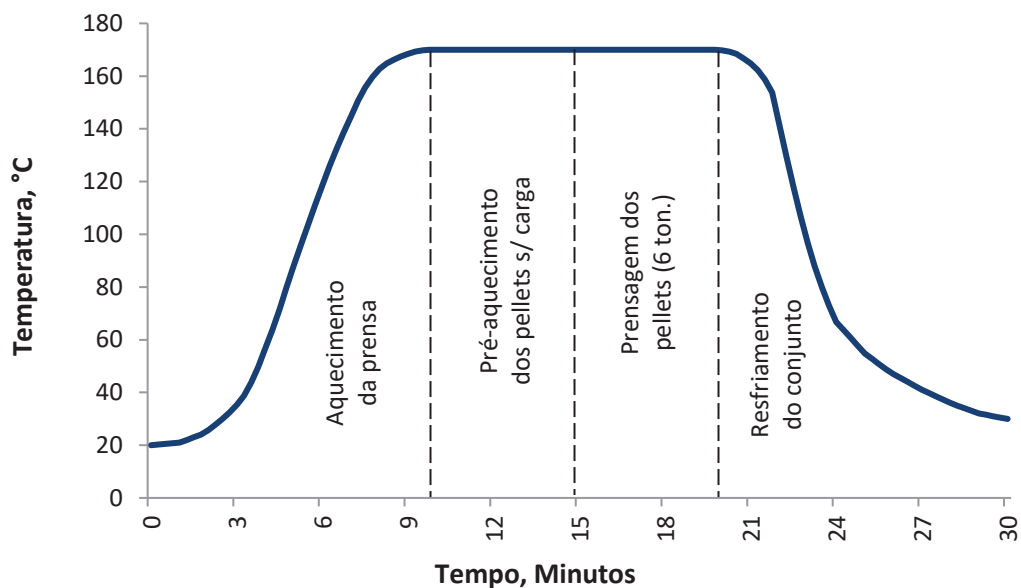


FONTE: O autor (2020).

Para melhorar a uniformidade do material fundido, o conjunto foi mantido pré-aquecido na prensa, sem carga, por aproximadamente 5 minutos, o que proporcionou o amolecimento dos pellets dos biopolímeros e melhor distribuição no molde. Aplicou-se, então, uma carga de 6 toneladas e mantida por 5 minutos. Decorrido o tempo, a configuração de temperatura do controlador foi parametrizada

como desligado. Para a etapa de resfriamento, acionado a unidade refrigerada SOLAB SL-130 para circulação de água fria, até que a indicação de temperatura atingisse 30°C, estas etapas estão sintetizadas na Figura 14. Por fim, a carga da prensa foi retirada e o conjunto desmontado.

Figura 14 – Gradiente de temperatura e etapas da obtenção dos filmes



FONTE: O autor (2021).

A massa de biopolímero utilizada e a temperatura de prensagem são representadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros utilizados na obtenção dos filmes.

Composição	Massa de biopolímero (g)	Temperatura de prensagem (°C)
Bio PEBD	0,50±0,05	160±5
Bio PEBD + Papel kraft	0,50±0,05	170±5
PLA	0,50±0,05	165±5
PLA + Papel kraft	0,50±0,05	175±5

FONTE: O autor (2020).

A temperatura de prensagem para cada composição foi encontrada através da avaliação do aspecto visual e uniformidade de espessura, conforme descrito nos capítulos 3.3.4 e 3.3.5 respectivamente.

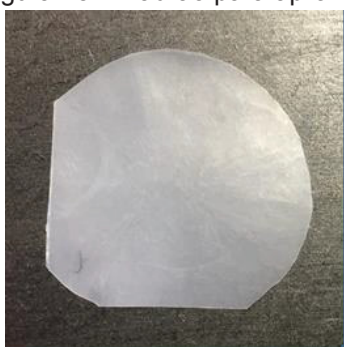
3.3.4. Aspecto visual

Esta análise de caráter excludente depende da aparência do filme por verificação visual e tátil que deve apresentar superfície contínua, uniforme, sem rompimentos, bolhas ou partículas não desejadas representadas na Figura 15.

São principalmente originadas por má formação ou descontinuidade do filme devido à seleção incorreta do conjunto de configurações de temperatura, tempo e pressão da prensa térmica durante a confecção.

Estas falhas impossibilitam a realização dos ensaios posteriores. Portanto, as amostras que apresentaram qualquer destes tipos de anormalidade foram descartadas.

Figura 15 – Padrão para aprovação de amostras conforme o aspecto visual



Amostra aprovada



Bolhas - Amostra reprovada



Superfície não homogênea -
Amostra reprovada



Descontinuidades - Amostra
reprovada

FONTE: O autor (2020).

O estabelecimento de configurações adequadas para cada concepção de material permitiu que novas amostras fossem replicadas nas mesmas características de homogeneidade e estes parâmetros podem ser úteis durante a produção em equipamentos industriais.

3.3.5. Espessura

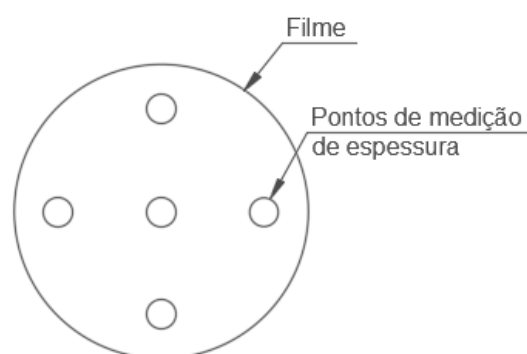
Esta propriedade é fundamental para determinação de características do material e podem predizer as propriedades finais da embalagem como permeabilidade, resistência mecânica e conseqüentemente, fazer estimativas sobre o tempo de prateleira do material envasado (SARANTÓPOULOS *et al*, 2002).

A espessura do filme foi determinada por meio de um medidor de espessura analógico, Figura 16 (a) com resolução de 0,01 mm. A espessura foi obtida a partir da média aritmética de cinco medidas localizadas em posições pré-determinadas ilustradas na Figura 16 (b). Esta média também foi utilizada para determinar a uniformidade dos filmes comerciais e os obtidos em laboratório.

Figura 16 – (a) Micrômetro para medição de espessura, (b) Pontos de medição de verificação de uniformidade dos filmes



(a)



(b)

FONTE: O autor (2020).

3.3.6. Corpos de prova

A obtenção dos corpos de prova para os ensaios de delaminação e tração, foram realizados no laboratório do fabricante de revestimentos para papel TECHOCOAT cortados com 15 mm de largura e 150 mm de comprimento utilizando a guilhotina de corte TECNOMECA GDC-T 15 X 150, Figura 17.

Figura 17 – Guilhotina de corte



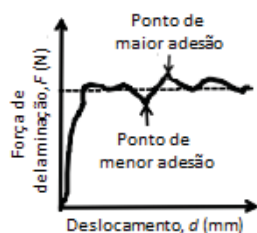
FONTE: O autor (2021).

Para o ensaio de delaminação foram cortadas cinco amostras somente para a composição em Bio PEBD + Papel kraft, pois, na composição PLA + Papel kraft não foi possível realizar a separação inicial dos substratos. Para o ensaio de resistência à tração foram cortadas duas amostras para cada composição de material.

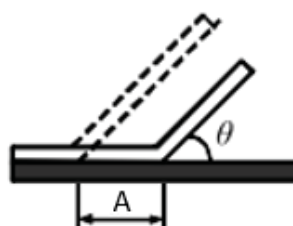
3.3.7. Ensaio de delaminação

O ensaio de delaminação é destrutivo e usado para avaliar a resistência da união de materiais laminados quando, pelo menos uma das camadas é flexível (GHANEM e LANG, 2017). A Figura 18 apresenta a curva característica do ensaio de delaminação indicando o ponto de maior adesão, utilizado para o cálculo da força de adesão e a área laminada (A) no substrato que resistiu a força durante o ensaio.

Figura 18 – Ensaio de delaminação



Curva característica do ensaio de delaminação

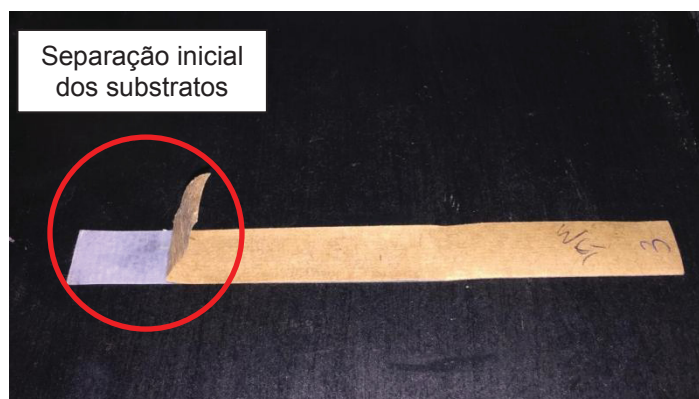


Área laminada (A)

FONTE: Adaptado de Zhao e Kwon (2011).

O ensaio requer que uma pequena quantidade de amostra de polímero e papel seja separada na área de sobreposição entre os dois substratos conforme representa a Figura 19 (ZHAO e KWON, 2011).

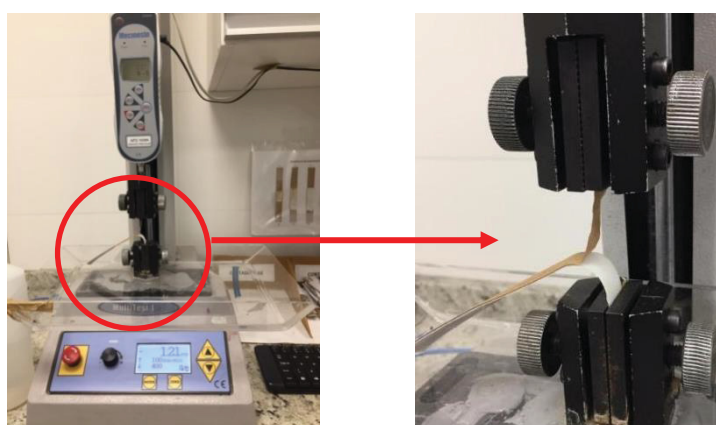
Figura 19 – Amostra de Bio PEBD + Papel kraft para o ensaio de delaminação



FONTE: O autor (2021).

A força é plotada em função do deslocamento pelo método de delaminação com ângulo (θ) de 180° . O ensaio foi realizado no laboratório do fabricante de revestimentos para papel TECHOCOAT em ambiente controlado com temperatura de 23°C e 50% de umidade relativa, utilizando um dinamômetro universal Mecmesin MultiTest 1-d / AFG 1000N, conforme ilustrado na Figura 20.

Figura 20 – Preparação para o ensaio de delaminação



FONTE: O autor (2021).

O ensaio foi realizado em cinco amostras de Bio PEBD + Papel kraft, com 15 mm de largura e foram montadas com distância inicial entre as garras de 50 mm, razão de separação de 100 mm/min e deslocamento total de 50 mm.

A força de adesão (P) é estimada através da força máxima ($F_{m\acute{a}x}$) na curva, dividindo pela área laminada (A), portanto a força de adesão foi calculada conforme a equação (1) (ZHAO e KWON, 2011).

$$P = \frac{F_{m\acute{a}x}}{A} \quad (1)$$

onde:

P = força de adesão, expressa em (N/m^2)

$F_{m\acute{a}x}$ = força máxima na curva, expressa em N

A = área laminada que resistiu a força do ensaio, expressa em m^2 , ou seja, $A = 0,00075 m^2$

3.3.8. Ensaio de resistência à tração

As análises de tração também foram realizadas nas dependências da empresa TECHNOCOAT, utilizando um dinamômetro universal Mecmesin MultiTest 1-d / AFG 1000N, conforme Figura 21.

Figura 21 – Preparação para o ensaio de resistência à tração



FONTE: O autor (2021).

Foram obtidas curvas de força em função do deslocamento, a resistência à tração, é calculada dividindo a força máxima da curva, pela área da seção transversal inicial do corpo de prova, conforme a equação (2) (ASTM D 882, 2002).

$$\sigma = \frac{F_{m\acute{a}x}}{A} \quad (2)$$

onde:

σ = resist\ecencia \`a tra\c7\~ao, expressa em MPa (N/mm²)

$F_{m\acute{a}x}$ = for\c7a m\`axima na curva, expressa em N

A = \`area se\c7\~ao transversal inicial, expressa em mm²

O alongamento percentual \`e calculado dividindo a extens\~ao no momento da ruptura pelo comprimento inicial do corpo de prova e multiplicando por 100, conforme equa\c7\~ao (3) (ASTM D 882, 2002).

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100 \quad (3)$$

onde:

ε = alongamento, expresso em %

L = comprimento do corpo de prova na ruptura, expresso em mm

L_0 = comprimento inicial do corpo de prova, expresso em mm

Duas amostras de cada concep\c7\~ao foram cortadas e ensaiadas em corpos de prova com 15 mm de largura foram montados com dist\~ancia inicial entre as garras de 60 mm.

Raz\~oes de separa\c7\~ao distintas foram necess\`arias devido aos diferentes percentuais de alongamento (%) dos materiais conforme previsto pela norma ASTM D 882. O c\`alculo da raz\~ao de separa\c7\~ao foi realizado utilizando-se a equa\c7\~ao (4) e os resultados est\~ao sumarizados na Tabela 2 (ASTM D 882, 2002).

$$A = B \times C \quad (4)$$

onde:

A = raz\~ao de separa\c7\~ao, expressa em mm/min.

B = dist\~ancia inicial entre as garras, expressa em mm

C = taxa de deforma\c7\~ao, expressa em mm/mm.min.

A taxa de deformação (C) é definida através da norma ASTM D 882, que indica uma relação entre alongamento teórico e a taxa de deformação para faixas de alongamento teórico.

A energia absorvida antes da ruptura é obtida através da integração da área sob a curva tensão x deformação, dividindo pelo volume original do corpo de prova, o resultado é expresso por MJ/m³ (ASTM D.882, 2002).

Tabela 2 – Parâmetros do ensaio de resistência à tração

Materiais	Alongamento teórico (%)	Taxa de deformação (mm/mm.min)	Razão de separação (mm/min.)
PEAD	≥ 800% ¹	3,34	200
Bio PEBD	≥ 380% ²	3,34	200
Bio PEBD + Papel kraft	≥ 380% ²	3,34	200
PLA	≤ 5% ³	0,42	25
PLA + Papel kraft	≤ 5% ³	0,42	25

Extraído de: ¹Braskem HD5000N, 2021; ²Braskem SBC818, 2020; ³Total Corbion L175, 2021.

FONTE: O autor (2021).

Os filmes obtidos são considerados isotrópicos, ou seja, possuem as mesmas propriedades em todas as direções, devido ao método de obtenção por compressão térmica. Quando a obtenção do material é realizada através de equipamentos industriais, as propriedades no sentido de máquina (*Machine Direction – MD*) e sentido transversal (*Transverse Direction – TD*) são distintas, sendo os filmes considerados anisotrópicos, necessitando a realização de ensaios para cada direção (ASTM D 882, 2002).

3.3.9. Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

Na análise de permeabilidade ao vapor de água é quantificada a massa de umidade permeada pela camada dos filmes selecionados. Utilizou-se a norma ASTM E 96 pelo Método Dessecante e gravimétrico para verificação do ganho de umidade durante o período do ensaio.

Para todas as composições de materiais foram montadas duas amostras por ensaio. Os filmes foram posicionados em uma cápsula de vidro com área da boca de

0,0016619 m² (16,619 cm²) contendo 30 g ($\pm 0,050$ g) de sílica gel, Figura 22, previamente secada a 110°C por 4 horas.

Os filmes foram selados na boca da cápsula utilizando adesivo epóxi. Após a montagem, as cápsulas foram pesadas e dispostas em estufa térmica com atmosfera controlada a 23°C e 50% de umidade relativa, monitorado com termo-higrômetro. Durante as 224 horas seguintes, foram realizadas pesagens periódicas em balança analítica, com intervalo mínimo de 24 horas. Este monitoramento visa determinar a massa de umidade permeada através do corpo de prova para o dessecante.

Figura 22 – Cápsula de vidro com o corpo de prova montado e sílica gel



FONTE: O autor (2020).

A adoção deste método simula a armazenagem dos produtos envasados, principalmente os higroscópicos, em embalagens flexíveis. Portanto, deseja-se evitar a absorção da umidade presente no ambiente de armazenamento para o produto.

O procedimento utilizado para a determinação da permeabilidade conduz a passagem de umidade através do filme, produzindo um aumento de massa, é denominado de Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA).

Cabe mencionar que diferentes unidades de medida são encontradas na literatura para representar PVA. Este conceito parece não ser consenso entre os autores, corroborando com a pesquisa de Cooksey *et al* (1999), que identificaram resultados e unidades de medidas distintas comparando diversas literaturas sobre este tema. Para evitar divergências, esta pesquisa seguiu a norma da ASTM E 96 utilizando $g_{H_2O}/h.m^2$ como unidade de medida e a equação (5) como base de cálculo (ASTM E 96, 2016).

$$PVA = \frac{G}{t \times A} \quad (5)$$

onde:

PVA = permeabilidade ao vapor de água, expressa em $g_{H_2O}/h.m^2$

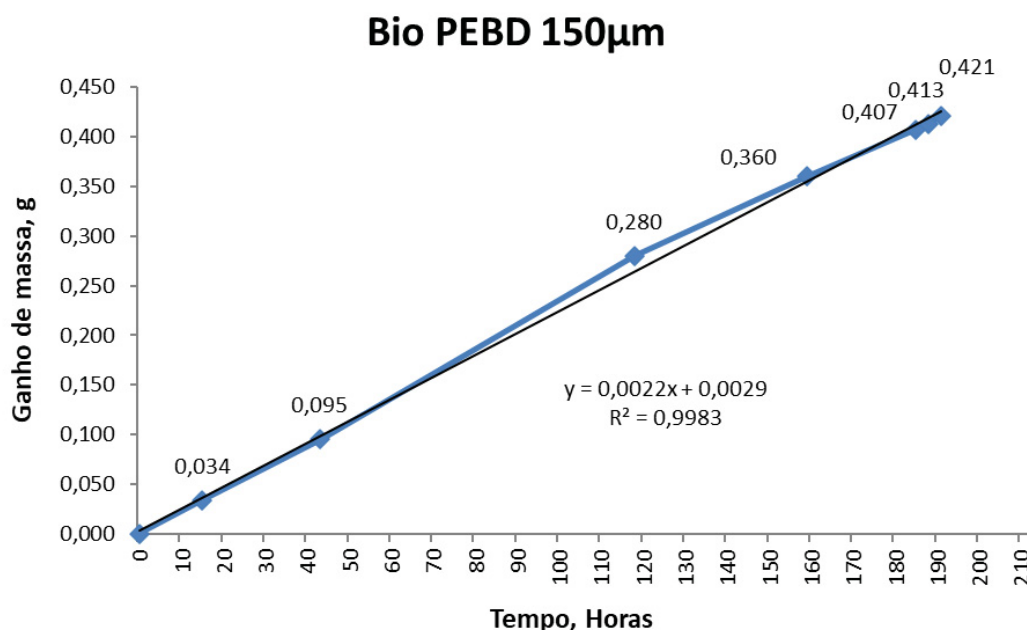
G = ganho de massa, expressa em g

t = tempo de acondicionamento, expresso em h

A = área de permeação, expressa em m^2

A partir dos valores obtidos pela pesagem de sete amostragens uma curva conforme apresentada na Figura 23 é obtida. A parte da curva que se ajusta à uma reta por regressão linear de equação $y = b.x + a$ está associada a um estado estacionário de transferência de umidade através do material em análise, onde G/t representa o coeficiente angular desta reta. A duração do ensaio de 224 horas foi definida após observar um ganho constante de massa que permitisse estabelecer o coeficiente angular G/t.

Figura 23 – Curva G/t, ganho de massa no tempo do Bio PEBD



FONTE: O autor (2020).

A permeância (P) pode ser determinada a partir da permeabilidade ao vapor de água, conforme a equação (6) (ASTM E 96, 2016).

$$P = \frac{PVA}{s(R1 - R2)} \quad (6)$$

onde:

P = permeância, expressa em $ng_{H_2O}/s.m^2.Pa$

PVA = permeabilidade ao vapor de água, expressa em $g_{H_2O}/h.m^2$

s = pressão de saturação de vapor na temperatura do ensaio, expressa em kPa

R1 = umidade relativa no ambiente de ensaio expressa em %

R2 = umidade relativa dentro da cápsula, expressa em %

A umidade relativa R1 foi monitorada através de um termo-higrômetro digital, a umidade relativa R2 utilizado 0%, ao considerar que a sílica foi completamente desumidificada. A permeabilidade ao vapor de água dos filmes biopoliméricos é comparada aos filmes comerciais com a finalidade de se obter referencial de mercado com relação aos filmes poliméricos convencionais.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As propriedades mais relevantes para a avaliação de embalagens combinadas ao papel são as propriedades mecânicas e de permeabilidade (ABDULLAH *et al*, 2017). Sendo assim, a seleção da concepção é fundamentada nas avaliações destas propriedades. Como se pretendeu aplicar, o uso do material como revestimento em embalagens flexíveis para alimentos, a escolha da permeabilidade ao vapor de água como parâmetro principal de seleção, se deu pela sensibilidade deste produto a atividade de água.

Considerando que o principal requisito na escolha de uma composição do material de embalagem é saber seu uso final. Se o filme for utilizado como recobrimento em superfícies externas, as propriedades principais são as mecânicas e a aparência. Entretanto, se o objetivo for aumentar a vida de prateleira dos produtos envasados, é necessário um filme com menor permeabilidade ao vapor de água para evitar a degradação do produto pela absorção ou perda de umidade (ROBERTSON, 2013; EMBLEM, A. e EMBLEM, H., 2012).

4.1. ESPESSURA

A uniformidade da espessura foi adotada como critério de aprovação para os filmes obtidos em laboratório. A Tabela 3 representa a média e o desvio padrão das espessuras incluindo a espessura do papel kraft quando revestido neste substrato.

Tabela 3 – Espessura média e desvio padrão dos materiais utilizados

Materiais	Espessura (μm)		
	Polímero	Papel kraft	Total
PEAD	17,5 (3)	n/a	17,5 (3)
Bio PEBD	220 (8)	n/a	220 (8)
Bio PEBD + Papel kraft	190 (13,2)	140 (5)	330 (13,2)
PLA	190 (8)	n/a	190 (8)
PLA + Papel kraft	270 (16,7)	n/a	270 (16,7)

O desvio padrão é mostrado entre parênteses

FONTE: O autor (2020).

A análise da espessura, além da uniformidade, forneceu informações necessárias para o cálculo da área da seção transversal utilizada no ensaio de

resistência à tração e delaminação, também, para avaliação da permeabilidade ao vapor de água. A normalização da espessura foi realizada para todos os ensaios, com a finalidade de proporcionar a comparação entre os materiais.

Durante os ensaios preliminares para obtenção dos filmes a variação de espessura foi utilizada como critério de aprovação da amostra, além disso, para determinar os parâmetros ideais de configuração da prensa térmica.

4.1.1. Método de obtenção dos filmes e a espessura

Observado que na temperatura de 175 °C, utilizada para obtenção da concepção PLA + Papel kraft, houve difusão do biopolímero no substrato influenciando na espessura final da concepção. Devido a esta característica, a determinação da espessura do PLA isoladamente foi impossibilitada, cabe mencionar que, temperaturas de prensa inferiores a 175 °C não formaram o recobrimento esperado. O efeito de difusão do biopolímero com o papel, pelo método de obtenção por compressão térmica e temperatura de 175 °C também foi verificado na concepção Bio PEBD + Papel kraft.

Durante experimento realizado nesta configuração para verificação deste efeito com outros biopolímeros além do PLA, portanto, observou-se uma tendência de solubilização de polímeros na matriz celulósica nesta faixa de temperatura. Este comportamento, relatado por Zhao e coautores (2006), pode ser explicado pela energia livre de Gibbs da mistura entre o PLA e o papel, que concluíram que quanto mais baixa maior é adesão entre materiais poliméricos.

Como a T_m do Bio PEBD (115 °C), é cerca de 60 °C inferior ao PLA (175 °C), não foi necessário manter a temperatura de 175 °C para obtenção da concepção Bio PEBD + Papel kraft e a separação do Bio PEBD se tornou viável (BRASKEM SBC818, 2020; TOTAL CORBION L175, 2021).

Esta característica de difusão do biopolímero na matriz celulósica deve ser considerada para configurações de equipamentos industriais, que replicam o método por compressão térmica, ao utilizar o PLA para recobrimento do papel. Para melhorar a fluidez do polímero no processo, os equipamentos são configurados com temperaturas 40-50 °C acima da T_m , isto é 210 °C para o PLA. Nesta temperatura o PLA apresenta uma drástica redução do peso molecular, aumentando a migração

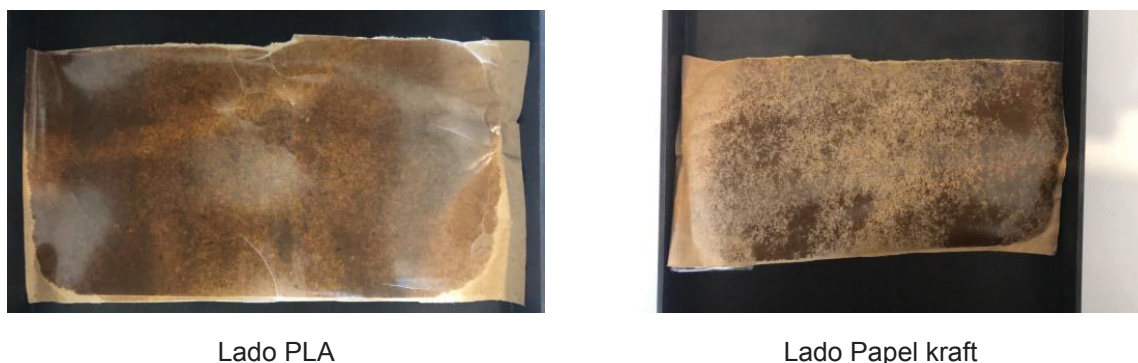
para níveis não permitidos pelas instituições sanitárias regulamentadoras, inviabilizando o uso para embalagens alimentícias (ROBERTSON, 2013).

Sendo assim, a utilização de plastificantes para redução T_m é recomendada tanto para melhorar a processabilidade quanto para questões toxicológicas (JIMÉNEZ *et al*, 2015).

4.2. ENSAIO DE DELAMINAÇÃO

O ensaio de delaminação permitiu investigar se os biopolímeros estão adequadamente aderidos ao papel e foi realizado em 5 amostras para a concepção em Bio PEBD + Papel kraft. Na combinação PLA + Papel kraft, o PLA se fundiu ao papel, conforme Figura 24, impossibilitando a separação inicial do filme, condição necessária para realização do ensaio, ou seja, pelo menos uma das camadas deve ser flexível (GHANEM e LANG, 2017; ZHAO e KWON, 2011). Sendo assim, o ensaio para a composição PLA + Papel kraft foi inviabilizado, pois, a tentativa de separação para montagem no equipamento danificaria completamente o corpo de prova.

Figura 24 – Aspecto do filme PLA + Papel kraft



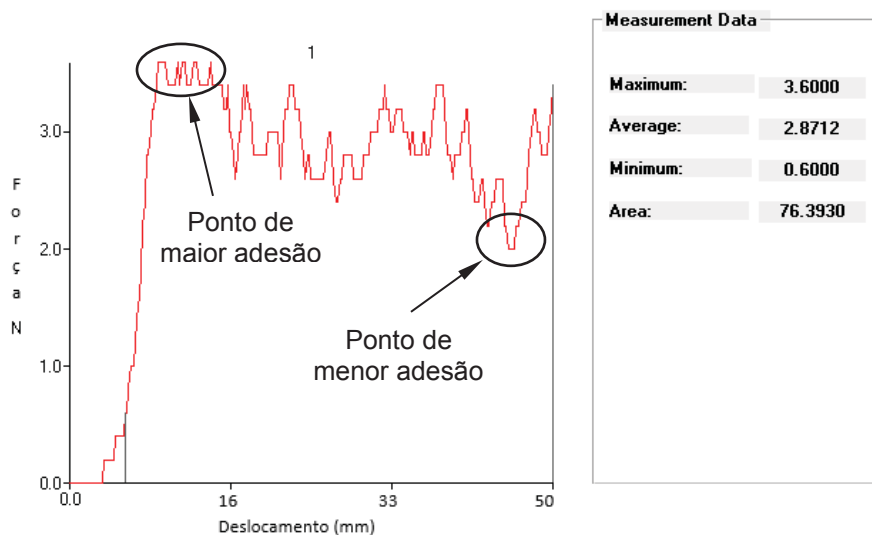
FONTE: O autor (2021).

As curvas para as cinco amostras foram geradas pelo software do fabricante MECMESIN. Indicam a variação das forças de adesão entres os substratos e descrevem a delaminação contínua de toda a extensão da área de separação.

A curva obtida da Amostra 1 da concepção em Bio PEBD + Papel kraft, visualizada na Figura 25, representa o resultado do ensaio de delaminação. As

curvas obtidas das demais amostras podem ser encontradas no Anexo 1, ao final desta dissertação.

Figura 25 – Ensaio de delaminação Bio PEBD + Papel kraft – Amostra 1



FONTE: O autor (2021).

O formato serrilhado, identificado nas curvas de todas as amostras, é característico devido a geometria assimétrica da superfície do papel e rompimento não uniforme das fibras de celulose e detectaram os pontos de maior e menor adesão (ZHAO e KWON, 2011). A análise da força de adesão necessária para delaminar, ou seja, separar os substratos para o filme Bio PEBD + Papel kraft é apresentada na Tabela 4. A força máxima ($F_{\text{máx}}$) foi calculada pelo software do fabricante MECMESIN.

Tabela 4 – Dados do ensaio de delaminação para o filme PEBD + Papel kraft

Ensaio	$F_{\text{máx}}$ (N)	Área delaminada (m^2)	Força de adesão (N/m^2)
Amostra 1	3,60	0,00075	4,80 KN/m^2
Amostra 2	2,60	0,00075	3,47 KN/m^2
Amostra 3	2,20	0,00075	2,93 KN/m^2
Amostra 4	2,20	0,00075	2,93 KN/m^2
Amostra 5	3,00	0,00075	4,00 KN/m^2

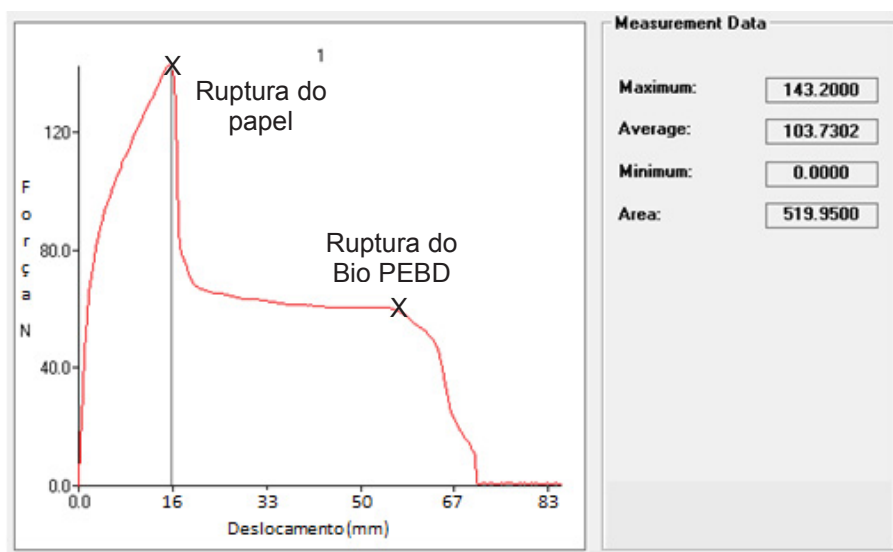
FONTE: O autor (2021).

4.3. RESISTÊNCIA À TRAÇÃO E ALONGAMENTO

Os resultados destes ensaios possibilitam inferir sobre a adoção do material para a finalidade proposta, pois, para embalagens flexíveis é inerente ao material se moldar ao produto envasado e resistir aos impactos no processo logístico (ASTM D 996, 2004; ISO 21067, 2016).

As informações de força máxima e deslocamento extraído da curva tensão x deformação foram geradas pelo *software* do fabricante do equipamento MECMESIN. Este *software* apresenta como relatório final, além da curva, a força máxima, a média de força e a área sob a curva, dados utilizados para os cálculos de resistência à tração, alongamento e energia absorvida. Foram ensaiadas duas amostras para cada composição e a Figura 26 apresenta uma das curvas obtidas no ensaio do corpo de prova de Bio PEBD + Papel kraft, sendo que as curvas das demais amostras podem ser encontradas no Anexo 2, ao final desta dissertação.

Figura 26 – Ensaio de resistência à tração Bio PEBD + Papel kraft – Amostra 1



FONTE: O autor (2021).

A resistência à tração e o alongamento na ruptura foram calculados a partir dos dados obtidos das curvas de pelo menos duas amostras por concepção e são apresentados na Tabela 5. A energia calculada tem efeito comparativo entre as concepções e principalmente quanto ao referencial comercial em PEAD. Os dados demonstram que o Bio PEBD + Papel kraft apresentou propriedades mecânicas

similares ao PEAD, podendo ser substituto direto em aplicações onde o papel pode ser utilizado como substrato.

A energia absorvida dos biopolímeros revestidos ao papel com Bio PEBD (1045,40 MJ/m³) e PLA (1354,91 MJ/m³) foi equivalente ao ensaiado para o PEAD comercial (1215,35 MJ/m³), sugerindo que estes materiais podem ser utilizados para as mesmas aplicações do PEAD. Porém, as concepções puras de biopolímeros apresentaram baixo desempenho, Bio PEBD (382,48 MJ/m³) e PLA (825,71 MJ/m³), não viabilizando estes materiais como substitutos para as finalidades propostas para o PEAD comercial estudado.

Tabela 5 – Resultados do ensaio de resistência à tração

Materiais	Área da seção transversal (mm²)	Alongamento (%)	Resistência à tração (MPa)	Energia Absorvida (MJ/m³)
PEAD	0,60	31,77% (0,12)	19,67 (2,83)	1215,35 (54,35)
Bio PEBD	7,05	140,98% (36,33)	9,02 (0,52)	382,48 (36,23)
Bio PEBD + Papel kraft	7,47	25,42% (1,77)	18,38 (1,12)	1045,40 (162,18)
PLA	6,87	2,23% (0,40)	27,90 (8,01)	825,71 (422,84)
PLA + Papel kraft	6,90	2,57% (0,52)	38,81 (3,69)	1354,91 (489,01)

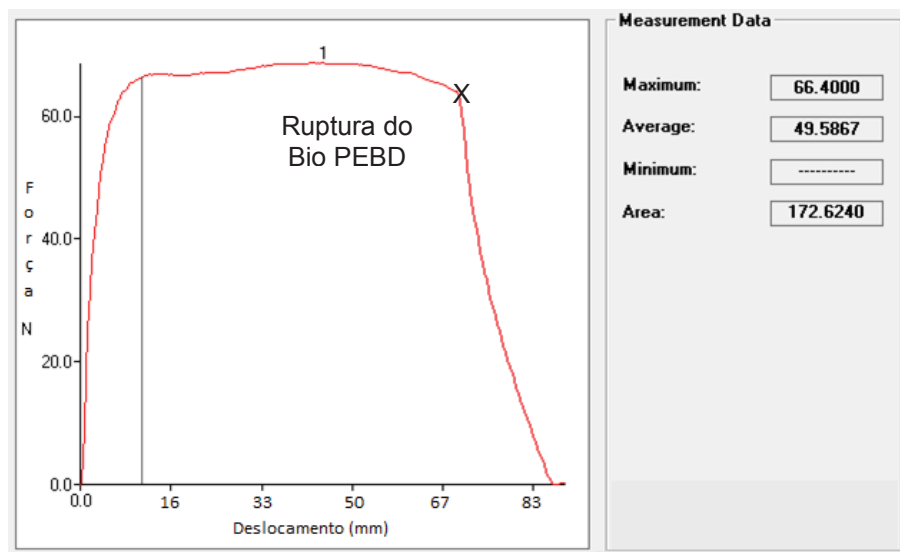
O desvio padrão é mostrado entre parênteses

FONTE: O autor (2021).

O Bio PEBD puro apresentou uma curva típica dos materiais dúcteis, ilustrado na Figura 27. Característica que proporciona condições de flexibilidade desejáveis para conversão em equipamentos industriais de embalagem. O percentual de alongamento é o principal comportamento destes materiais (ROBERTSON, 2013).

Apesar da curva característica dúctil do Bio PEBD puro indicar que o material consegue absorver energia antes de romper, o material ensaiado apresentou baixo desempenho na resistência à tração e energia absorvida quando comparado com as outras concepções. Um bom desempenho nesta propriedade é necessário para prevenção de falhas em quedas e impactos que as embalagens sofrem após o envase na cadeia logística.

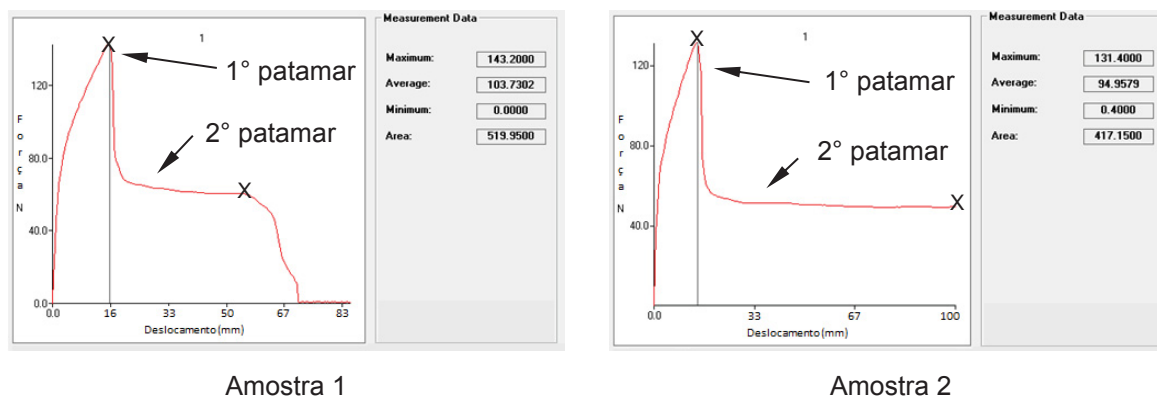
Figura 27 – Ensaio de resistência à tração Bio PEBD – Amostra 1



FONTE: O autor (2021).

O ensaio do Bio PEBD combinado com papel apresentou dois patamares de resistência à tração, observado na Figura 28. O primeiro, na região de 130 N, explicado pelo rompimento do papel e o segundo patamar, na região de 60 N, devido a subsequente delaminação após o rompimento do papel, que posteriormente atuou somente sobre o filme de Bio PEBD.

Figura 28 – Ensaio de resistência à tração Bio PEBD + Papel kraft

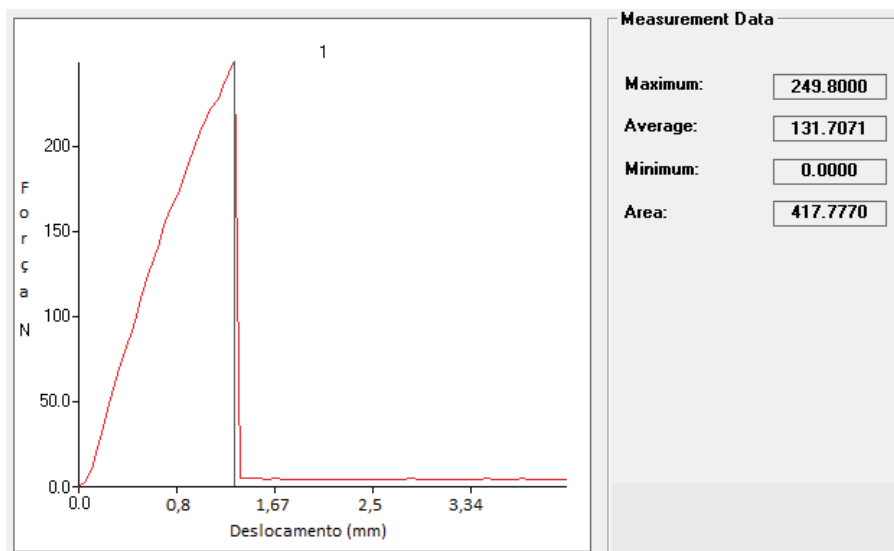


FONTE: O autor (2021).

Este comportamento com dois patamares não foi observado na concepção em PLA devido à difusão do PLA na matriz do papel que impossibilitou a delaminação inicial. Porém, o resultado da resistência a tração demonstrou que o papel kraft forneceu uma capacidade maior de resistir a carga, deixando-o no mesmo patamar de resistência do filme comercial de referência em PEAD.

O PLA nas formas puras e revestido com papel kraft, apresentou comportamento frágil, vide Figura 29, com elevada resistência à tração e energia absorvida, conforme esperado e previamente informado nas fichas de dados do fabricante.

Figura 29 – Ensaio de resistência à tração PLA + papel kraft – Amostra 1



FONTE: O autor (2021).

A fragilidade do PLA é estudada na literatura e fonte de inquietações em diversas publicações, devido a tendência de formação de microfissuras que tornam o material quebradiço durante a conversão na indústria de embalagem, no envase ou armazenamento (JIMÉNEZ *et al*, 2015). Formas de obtenção do filme, aditivos, utilização de plastificantes são algumas das técnicas utilizadas indicando rotas potenciais para melhoria desta propriedade (ARRIETA *et al*, 2014; CASTRO-AGUIRRE *et al*, 2016; KRISHNAN *et al*, 2016; MOUSTAFA *et al*, 2019).

Do ponto de vista térmico o PLA é um material frágil em temperatura ambiente, entretanto, reforços com fibras e nanomateriais têm sido utilizados para reduzir a fragilidade, manter o desempenho de permeabilidade e redução de custo (SILLARD *et al*, 2016; MURARIU e DUBOIS, 2016; JIMÉNEZ *et al*, 2015).

4.4. PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA (PVA)

A permeabilidade ao vapor de água foi realizada em duplicata para todas as amostras. A permeabilidade ao vapor de água foi calculada através da inclinação da curva G/t, que é relativa à quantidade em massa de umidade permeada pelo filme e absorvida pela sílica gel no período de 224 horas.

Na Tabela 6 são apresentados os valores obtidos na análise de permeabilidade ao vapor de água dos filmes obtidos por compressão térmica, filmes comerciais e PEAD convencional de referência. Estabelecendo-se, então, um patamar comparativo entre os produtos desenvolvidos e os comercialmente utilizados na indústria de embalagens.

Tabela 6 – PVA, método dessecante, norma ASTM E 96 (58%, 25 °C)

Composição	Espessura (µm)	PVA (g _{H₂O} /h.m ²)	Desempenho PVA (%)	Permeância (P) ^a (ng _{H₂O} /s.m ² .Pa)
PEAD convencional^b	17,5	0,6022	Referencial	83,816
Bio PEBD ^c	220	0,0199	+2926,13%	2,650
Bio PEBD + Papel kraft ^c	330	0,0667	+802,85%	8,891
PLA + Papel kraft ^c	270	0,3814	+57,89%	50,864
PLA ^c	190	0,4034	+49,28%	53,804
Bio PEAD	40	0,4457	+35,25%	67,242
Bio PEAD	17,5	0,5127	+17,46%	71,362
Plantic TM	160	1,5757	-61,78%	219,314

^a Para o cálculo de (P), s = 3,16 kPa a 25 °C, R1 = 50%, R2 = 0%

^b Material polimérico de referência comercial

^c Obtido por compressão térmica

FONTE: O autor (2020).

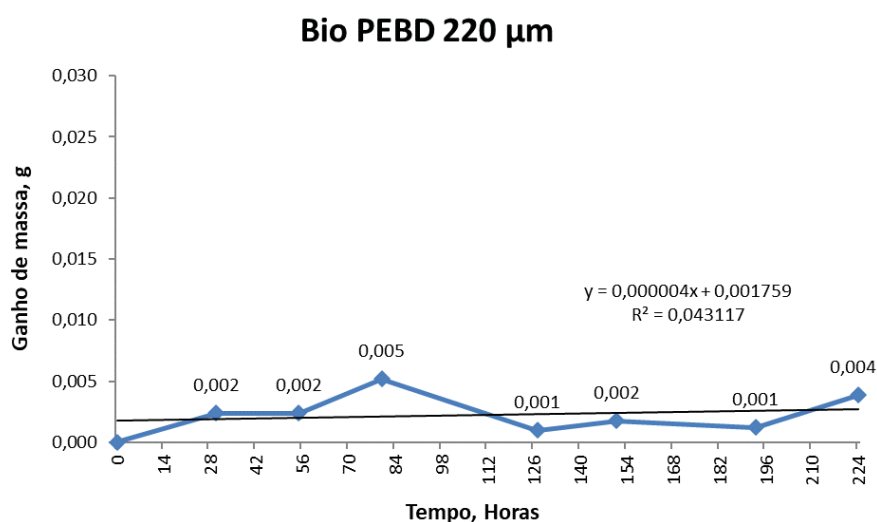
Os filmes com menor permeabilidade ao vapor de água são mais atraentes para o desenvolvimento de embalagens combinadas ao papel, pois reduzem a passagem da água que acelera o processo oxidativo dos produtos envasados (ARRIETA *et al*, 2014).

Na análise das variantes de concepções, o PlanticTM (160 µm) foi descartado por apresentar PVA com desempenho inferior ao PEAD convencional (17,5 µm). Isto se deve a natureza hidrofílica do amido de milho, matéria prima do PlanticTM (MALI *et al*, 2004). Nestas condições, o PlanticTM torna-se inadequado para algumas aplicações de embalagens principalmente quando demandadas resistência e

permeabilidade ao vapor de água em envases de produtos alimentícios (WANG *et al*, 2003).

O referencial PEAD convencional (17,5 μm), apresentou PVA com desempenho inferior aos níveis encontrados em quase todos as concepções comparadas, exceto no Plantic™. Os resultados nesta etapa não são conclusivos devido as espessuras não estarem normalizadas (ABDULLAH *et al*, 2017). Mas são suficientes para selecionar os materiais que seguiram para as etapas de caracterização, neste caso o Bio PEBD e PLA puros e revestido ao papel foram analisados. A utilização e comparação com o Bio PEBD além do fácil acesso foi feita pela afinidade com o processo de obtenção por compressão térmica por produzir filmes mais uniformes com temperaturas inferiores ao Bio PEAD. A curva de absorção de massa por tempo do Bio PEBD puro apresentou baixa permeabilidade ao vapor de água com 0,004 g_{H_2O} , mas houve instabilidade na absorção de vapor de água durante o ensaio, conforme apresentado na Figura 30 e observado pelo baixo coeficiente de determinação (R^2).

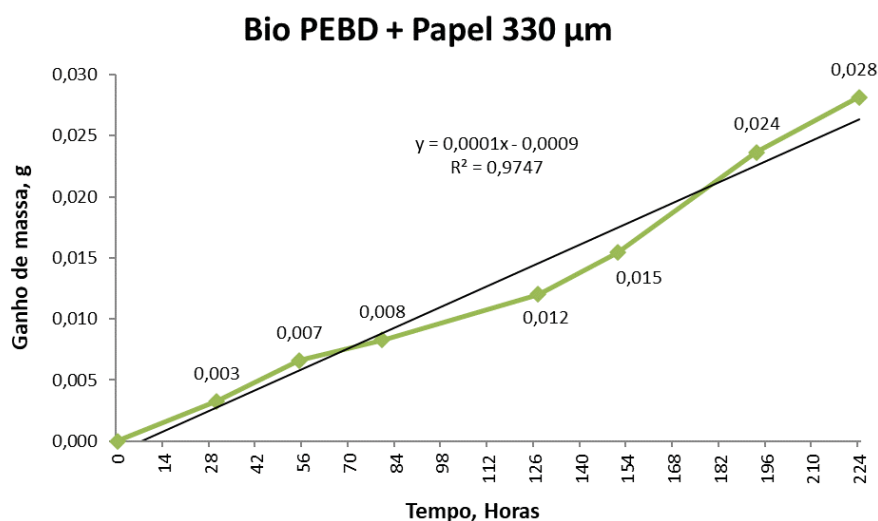
Figura 30 – Curva G/t, ganho de massa no tempo do Bio PEBD



FONTE: O autor (2020).

A alternativa de Bio PEBD revestida em papel apresentou permeação de 0,028 g_{H_2O} no período de 224 horas, Figura 31.

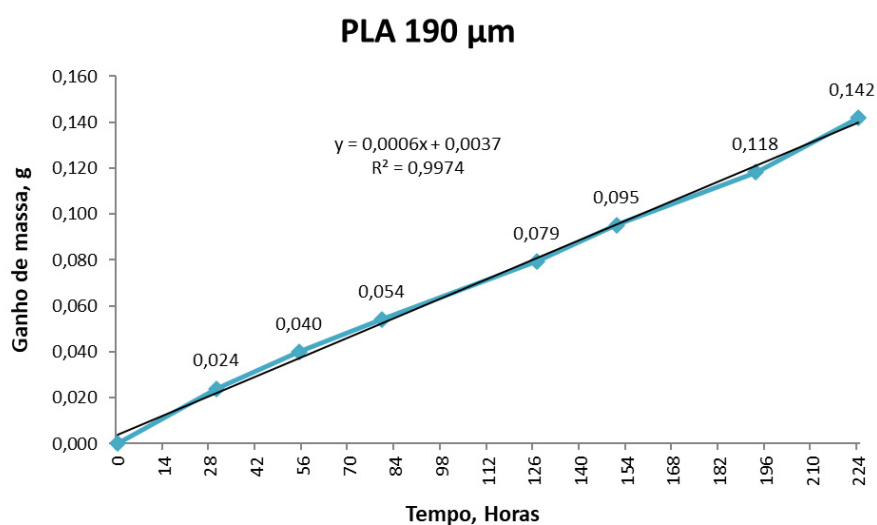
Figura 31 – Curva G/t, ganho de massa no tempo do PEBD + Papel



FONTE: O autor (2020).

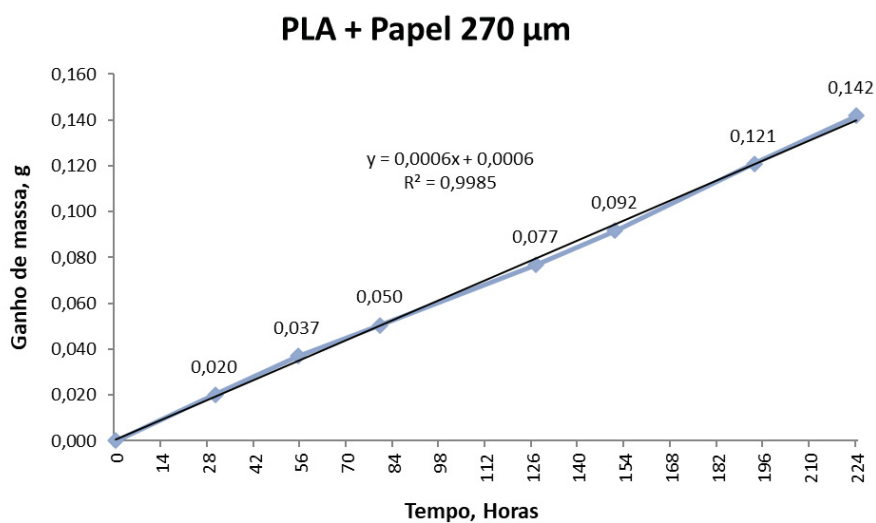
O poli(ácido láctico) (PLA) apresentou uma permeação maior, tanto na alternativa pura, Figura 32, quanto na revestida no papel kraft, Figura 33. A característica hidrofílica do PLA influenciou no desempenho da PVA inferior com relação ao Bio PEBD com absorção de $0,142 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}$. Ainda assim, a quantidade permeada de umidade pelo PLA foi equivalente à variante PLA + Papel kraft absorvendo também $0,142 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}$ durante o período monitorado.

Figura 32 – Curva G/t, ganho de massa no tempo do PLA



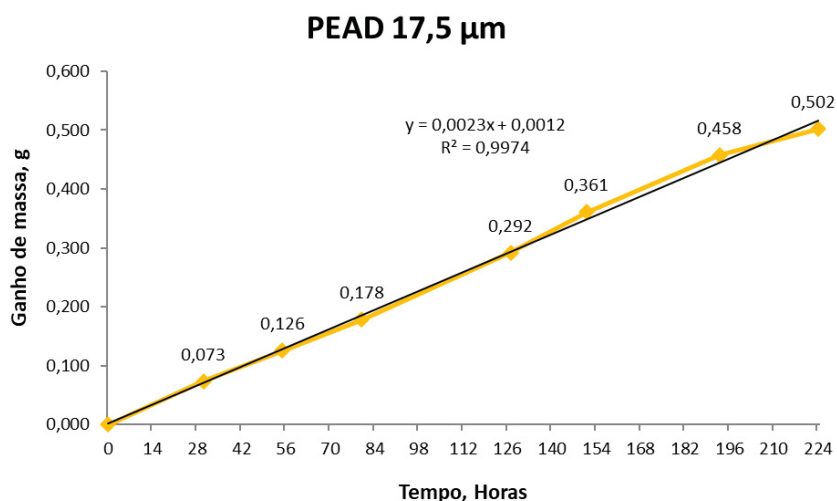
FONTE: O autor (2020).

Figura 33 – Curva G/t, ganho de massa no tempo do PLA + Papel



Na Figura 34, o PEAD convencional apresentou uma curva estável de absorção. Comparativamente aos biopolímeros, o ganho de massa foi superior no mesmo período avaliado com 0,502 g_{H_2O} em 224 horas.

Figura 34 – Curva G/t, ganho de massa no tempo PEAD convencional



O valor de PVA baixo indica maior capacidade de bloquear a umidade do ambiente ou perda de umidade do produto. Os biopolímeros Bio PEBD e PLA

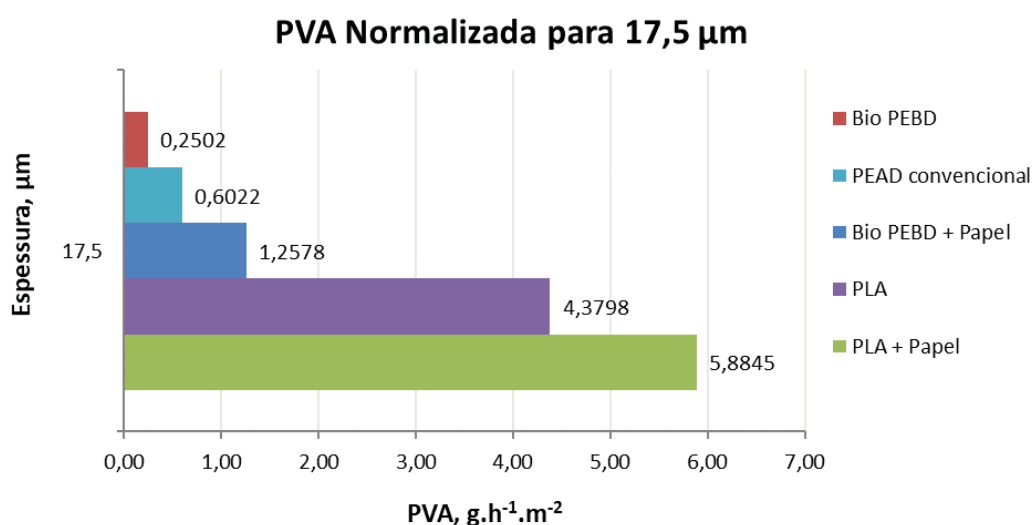
apresentaram desempenho de PVA superior ao filme comercial em PEAD, ou seja, houve menos permeação de água pela camada do corpo de prova durante o ensaio.

Nas amostras revestidas ao papel kraft foram observadas variações com relação ao biopolímero puro. Esta observação é relevante, pois indica a possibilidade de redução em massa de biopolímero com relação à massa total da embalagem sem ônus às propriedades. Sendo assim, o custo final da embalagem pode ser reduzido considerando que os custos de materiais celulósicos são inferiores aos biopoliméricos.

Tipicamente, o polietileno possui boas propriedades de permeabilidade. Mesmo na versão obtida por rota renovável, Bio PEBD, foi observado um bom desempenho *versus* o análogo comercial PEAD devido à cristalinidade e orientação das cadeias poliméricas inerentes a este material.

No caso do PLA, tem sido reportado que a permeabilidade não é completamente dependente da cristalinidade (ROCCA-SMITH *et al*, 2019). O aumento da cristalinidade resulta na formação de uma fase amorfa rígida e vazios intersticiais que facilitam a sorção do vapor de água (TRIFOL *et al*, 2020). Além disso, outros fatores podem ter impactado no desempenho final, como a orientação das macromoléculas nos planos cristalinos (DELPOUVE *et al*, 2012). Portanto, os resultados, em média, são normalizados em função da espessura do PEAD convencional (17,5 μm) na Figura 35.

Figura 35 – PVA dos materiais ensaiados, normalizada para 17,5 μm



FONTE: O autor (2021).

A predição da PVA com base nos resultados obtidos com outras espessuras é possível desde que observadas as mesmas condições de temperatura e umidade relativa do ambiente (LAHTINEN e KUUSIPALO, 2007). Os resultados de PVA demonstraram que o Bio PEBD é uma alternativa com potencial técnico e sustentável comparado ao PEAD convencional para este requisito.

O resultado do ensaio de permeabilidade normalizado, para a espessura de 17,5 μm , indicou que o PLA puro apresentou um desempenho de PVA 627% inferior e a versão revestida ao papel 877% inferior quando comparados ao PEAD de referência. Ou seja, para utilizar o mesmo modelo de PLA desta pesquisa, sem aditivos, a espessura deveria ter aproximadamente 27 μm para atender o mesmo nível de PVA do PEAD convencional. Acarretando aumento de massa de 54%, encarecendo o produto final ou até mesmo inviabilizando a aplicação.

Ainda que a predição da PVA seja possível com a variação da espessura, uma análise de PVA do material na espessura de utilização deve ser realizada para confirmação dos resultados obtidos nesta pesquisa.

5. CONCLUSÕES

Dos resultados obtidos, quanto a compatibilidade em se combinar com o papel, ambos os biopolímeros Bio polietileno de baixa densidade (Bio PEBD) e o Poli(ácido láctico) (PLA), podem ser aderidos ao papel. Os biopolímeros comerciais utilizados são potenciais alternativas em embalagens flexíveis para o PEAD convencional de referência, especialmente as versões revestidas ao papel. Porém, uma análise de custo deve ser realizada para habilitar as versões puras, devido a necessidade de incremento de massa de biopolímero.

Durante a etapa preliminar para obtenção dos filmes puros e revestidos ao papel kraft foram estabelecidos parâmetros que possibilitaram a reprodução de corpos de prova idênticos, validado pelos desempenhos das propriedades mecânicas e permeabilidade ao vapor de água (PVA) similares em corpos de prova distintos. Este processo permitiu obter filmes com espessuras uniformes entre 100 μm e 300 μm , esta variação é referente a configuração da concepção.

Para embalagens flexíveis, os filmes demandam espessuras na ordem de 10 μm a 100 μm , mas foi possível a normalização das espessuras através das metodologias utilizadas de tal maneira que a comparação se tornasse viável.

Para o atingimento da uniformidade, o pré-aquecimento da prensa próximo ao ponto de fusão (T_m) dos biopolímeros foi determinante para homogeneização e fluidez do biopolímero. A etapa de pré-secagem em dessecante foi necessária para redução da hidrólise durante a obtenção dos filmes, principalmente, evitando a formação de falhas nos filmes durante a prensagem.

Os esforços mecânicos demandados pela cadeia logística puderam ser previstos e analisados através dos ensaios de resistência à tração, alongamento e energia absorvida. A adição do papel kraft na composição proporcionou um aumento de 200% na resistência à tração com relação a concepção em Bio PEBD puro e 7% inferior ao PEAD comercial de referência. Para o PLA revestido, o ganho de resistência sobre o PLA puro foi de 140% e sobre o PEAD comercial o ganho foi de 200%. Ainda sobre o Bio PEBD revestido com papel kraft, apresentou propriedades mecânicas similares ao PEAD, podendo ser substituto direto em aplicações onde o papel pode ser utilizado como substrato.

A energia absorvida dos biopolímeros revestidos ao papel é equivalente ao PEAD comercial. As concepções puras de Bio PEBD e PLA apresentaram um

desempenho inferior ao PEAD reprovando estes materiais, para aplicações que os esforços de envase, transporte e armazenagem são severos.

Os resultados de PVA para as concepções em Bio PEBD, pura e revestida ao papel, foram satisfatórios comparativamente ao PEAD convencional. As concepções em PLA apresentaram desempenho inferior de seis vezes na versão pura e de oito vezes inferior na versão revestida, aproximadamente.

Entretanto, a PVA pode ser ajustada mediante a utilização de aditivos, aumento de espessura e reforços com fibras ou nanomateriais. Por exemplo, o desempenho do PLA se torna equivalente a referência petroquímica em PEAD ao utilizar filmes com espessuras de 27 μm , aumentando assim 54% em massa de material. Por outro lado, este aumento pode inviabilizar economicamente a utilização do PLA devido aos custos do material. Outras Modificações são necessárias para melhorar a processabilidade em equipamentos industriais e seu desempenho físico-químico. Como material de embalagem flexível, tem sido reportado que aditivações na ordem de 1-5% em peso são suficientes para atingir resultados satisfatórios.

Identificou-se que os processos catalíticos do Bio PEBD e PEBD produzido por rota petroquímica são idênticos, possibilitando a reciclagem de ambos nas mesmas condições de processo, inclusive sem a necessidade de separação. O Bio PEBD, devido a sua origem vegetal, proporciona balanço positivo nas emissões de gases do efeito estufa, consumindo CO_2 do ambiente.

Convencionalmente, o PEAD e o Bio PEBD podem ser utilizados como revestimento em papéis devido às suas resistências à umidade e oleosidade. Apesar de evidenciado durante esta pesquisa que o PLA na versão pura não é idealmente adequado para competir com polímeros derivados do petróleo, existem duas principais vantagens em se optar por este material: a) não demanda etapa adicional para separação do revestimento antes de ser enviado para indústria de compostagem industrial; b) o PLA não interfere no processo de reciclagem de papel, caso seja combinado com este substrato.

5.1. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Desenvolvimento de métodos de obtenção em laboratório de filmes poliméricos com espessuras inferiores a 50 μm .

Viabilizar obtenção de filmes biopoliméricos em plantas industriais de conversão de filmes ou revestimentos para embalagens flexíveis.

Avaliar velocidade de degradação do Bio PEBD, PLA e combinações revestidas com papel, através de ensaios de compostabilidade.

Desenvolvimento de concepção em PLA com redução da fragilidade que viabilizem a aplicação em embalagens flexíveis.

Avaliar desempenho no longo prazo, maior que 12 meses, da Permeabilidade ao Vapor de Água, para verificar o efeito plastificante da umidade nos biopolímeros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULLAH, Z. W.; DONG, Y.; DAVIES, I. J.; BARBHUIYA, S. **PVA, PVA Blends, and Their Nanocomposites for Biodegradable Packaging Application**. *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, v. 56, n. 12, p. 1307–1344, 2017.

AGNELLI, J. A. M.; **Introdução a materiais poliméricos. Aperfeiçoamento em Tecnologia de Polímeros**, São Paulo/São Carlos. UFSCAR/DEMA/NRPP, 282 p, 2001.

ARRIETA, M. P.; FORTUNATI, E.; DOMINICI, F.; RAYÓN, E.; LÓPEZ, J.; KENNYBD, J. M. **PLA-PHB/cellulose based films: Mechanical, barrier and disintegration properties**. *Polymer Degradation and Stability*, v. 107, p. 139–149, 2014.

ASTM D 882; **Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2002.

ASTM D 996, **Standard Terminology of Packaging and Distribution Environments**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2004.

ASTM E 96, **Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.

ATAEEFARD, M. **Study of PLA printability with flexography ink: Comparison with common packaging polymer**. *Progress in Color, Colorants and Coatings*, v. 12, n. 2, p. 101–105, 2019.

AVEROUS, L.; **Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review**. *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.* C44, 231–274, 2004.

BERGER, K.; WELT, B. **A Brief History of Packaging, 2005**. <https://ufdcimages.uflib.ufl.edu/IR/00/00/15/24/00001/AE20600.pdf>. Acessado em 26 de jul. 2020.

BRASKEM SBC818; **Data Sheet - Polietileno de Baixa Densidade SBC818**. Disponível em <http://www.braskem.com.br/busca-de-produtos?p=229>. Acessado em 07 de jun. 2020.

BRASKEM HD5000N; **Data Sheet - Polietileno de Alta Densidade HD5000N**. Disponível em <https://www.braskem.com.br/busca-de-produtos?p=998>. Acessado em 06 de mar. 2021.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, 2011.

BONA, J. C. DE.; **Preparação e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de blendas de amido com polietileno**, 99. Dissertação de Mestrado. Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

BORDES, P.; POLLET, E.; AVEROUS, L.; **Nano-biocomposites: biodegradable polyester/ nanoclay systems**. Prog. Polym. Sci. 34, 125–155, 2009.

BUCHNER, B.; FISCHLER, C.; GUSTAFSON, E.; REILLY, J.; GABRIELE, R.; RICORDI, C.; VERONESI, U. **Food waste: causes, impacts and proposals**. Barilla Center for Food & Nutrition, p. 53–61, 2012.

BURGESS, S. K.; LEISEN, J. E.; KRAFTSCHIK, B. E.; MUBARAK, C. R.; KRIEGEL, R. M.; KOROS, W. J. **Chain mobility, thermal, and mechanical properties of poly(ethylene furanoate) compared to poly(ethylene terephthalate)**. Macromolecules 47, 1383–1391, 2014.

CARPINÉ, D.; SLOBODZIAN, S. M. B.; DAGOSTIN, J. L. A.; BERTAN, L. C.; MAFRA, M. R.; **Desenvolvimento e caracterização de biofilme emulsionado produzido a partir de proteína isolada de soja e gordura de coco**, p. 3749-3756. In: Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014 [= Blucher Chemical Engineering Proceedings, v.1, n.2]. São Paulo: Blucher. ISSN 2359-1757, DOI 10.5151/chemeng-cobeq2014-0616-24713-156344, 2015.

CARVALHO, M. A.; **Engenharia de embalagens: uma abordagem técnica do desenvolvimento de projetos de embalagem**. São Paulo: Novatec Editora, 2008.

CASTRO-AGUIRRE, E.; INIGUEZ-FRANCO, F.; SAMSUDIN, H.; FANG, X.; AURAS, R. **Poly(lactic acid)-Mass production, processing, industrial applications, and end of life**. ADVANCED DRUG DELIVERY REVIEWS, v. 107, n. SI, p. 333–366, 2016.

CETEA/ITAL; **Embalagens Plásticas Flexíveis**. Campinas, 2011.

COLTRO, L. (ORG.). **Avaliação do ciclo de vida como instrumento de gestão**. 75 p. Campinas: CETEA/ITAL, 2007. ISBN 978-85-7029-083-0. Disponível em cetea.italsp.gov.br/publicacoes/adi_25/files/assets/basic-html/index.html Acessado em 24 ago. 2019.

COOKSEY, K.; MARSH, K. S.; LEROY H. D. **Predicting Permeability & Transmission Rate for Multilayer Materials**, Food Technology, 53, 60-63, 1999.

DANTAS, M. L. S.; **Degradabilidade de embalagens compostas de laminados de papel revestido, plástico e alumínio e sua interação com o meio ambiente**. Piracicaba, 2000.

DELIDOVICH, I.; HAUSOUL, P. J. C.; DENG, L.; PFÜTZENREUTER, R.; ROSE, M.; PALKOVITS, R. **Alternative monomers based on lignocellulose and their use for polymer production**. Chem. Rev. 116, 1540–1599, 2016.

DELPOUVE, N.; STOCLET, G.; SAITER, A.; DARGENT, E.; MARAIS, S. **Water barrier properties in biaxially drawn poly(lactic acid) films**. Journal of Physical Chemistry B, v. 116, n. 15, p. 4615–4625, 2012.

DESAI, S. M.; SINGH, R. P.; **Surface modification of polyethylene**; Adv. Polym. Sci. 169; 231–293, 2004.

EERHART, A. J. J. E., FAAIJ, A. P. C.; PATEL, M. K. **Replacing fossil based PET with biobased PEF; process analysis, energy and GHG balance**. Energy Environ. Sci. 5, 6407–6422, 2012.

EMBLEM, A.; EMBLEM, H.; **Packaging technology: Fundamentals, materials and processes**. WoodHead Publishing. Cambridge, 2012.

EUROPEN. The European Organization for Packaging and Environment. **Packaging in the Sustainability Agenda: a guide for corporate decision makers**. ECR Europe. Bruxelles, Bélgica, 2009.

GAO, W.; HUNDERTMARK, T.; SIMONS, T. J.; WALLACH, J.; WITTE, C. **Plastics recycling: Using an economic-feasibility lens to select the next moves**. McKinsey. March, 2020.

GEYER, R.; JAMBECK, J. R.; LAW K. L. **Production, use, and fate of all plastics ever made**. Sci. Adv. 3, 2017.

GHANEM, A.; LANG, Y. **Introduction to Polymer Adhesion**. Department of process engineering and applied science, Dalhousie University, 1360 Barrington Street, Halifax, Nova Scotia, Canada, n. August, 2017.

GROOT, W. J.; BORÉN, T. **Life cycle assessment of the manufacture of lactide and PLA biopolymers from sugarcane in Thailand**. Int. J. Life Cycle Assess. 15, 970–984, 2010.

HANLON, J. F.; **Handbook of package engineering**. New York: McGraw-Hill, 1971. 1v.

HE, F.; LI, S.; GARREAU, H.; VERT, M.; ZHUO, R. **Enzyme-catalyzed polymerization and degradation of copolyesters of ϵ - caprolactone and γ -butyrolactone**. Polymer, 46, 12682–12688, 2005.

IfBB, INSTITUTE FOR BIOPLASTICS AND BIOCOMPOSITES. Biopolymers facts and statistics 2020. **Biopolymers facts and statistics**, p. 3–46, 2020.

ISO 21067, **Packaging: Vocabulary, Part 1 General terms**, ISO International Standard, Vernier, Geneva, Switzerland, 2016.

JAMROZ, E.; KULAWIK, P.; KOPEL, P. **The Effect of Nanofillers on the Functional Properties of Biopolymer-Based Films: A Review**. POLYMERS, v. 11, n. 4, 2019.

JIMÉNEZ, A.; PELTZER, M.; RUSECKAITE, R. (EDS.). **Poly(lactic acid) Science and Technology Processing, Properties, Additives and Applications**. Hong Kong, China: Royal Society of Chemistry, 2015. v. 1

JONG, E. D.; DAM, M. A.; SIPOS, L.; GRUTER, G. J. M. **Biobased Monomers, Polymers, and Materials** Vol. 1105 ACS Symposium Series Ch. 1, 1–13, American Chemical Society, 2012.

KAHLERT, S.; BENING, C. R. **Plastics recycling after the global pandemic: resurgence or regression?** Resources, Conservation and Recycling, v. 160, n. May, p. 104948, 2020.

KAMBLE, D. B.; SINGH, R.; KAUR, B. P.; RANI, S. **Storage stability and shelf life prediction of multigrain pasta under different packaging material and storage conditions.** Journal of Food Processing and Preservation, v. 44, n. 8, p. 1–15, 2020.

KARAN, H.; FUNK, C.; GRABERT, M.; OEY, M.; HANKAMER, B. **Green Bioplastics as Part of a Circular Bioeconomy.** TRENDS IN PLANT SCIENCE, v. 24, n. 3, p. 237–249, mar. 2019.

KIJCHAVENGKUL, T.; AURAS, R. **Compostability of polymers,** Polym. Int. 57 793–804, 2008.

KHALIL, H. P. S. A.; DAVOUDPOUR, Y.; SAURABH, C. K.; HOSSAIN, MD. S.; ADNAN, A. S.; DUNGANI, R.; PARIDAH, M. T.; SARKER, MD. Z. I.; FAZITA, M. R. N.; SYAKIR, M. I.; HAAFIZ, M. K. M. **A review on nanocellulosic fibres as new material for sustainable packaging: Process and applications.** RENEWABLE & SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS, v. 64, p. 823–836, 2016.

KRISHNAN, S.; PANDEY, P.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. **Toughening of Polylactic Acid: An Overview of Research Progress.** POLYMER-PLASTICS TECHNOLOGY AND ENGINEERING, v. 55, n. 15, p. 1623–1652, 2016.

LABUZA, T. P.; ALTUNAKAR, B. **Water activity prediction and moisture sorption isotherms.** In G. V. Barbosa Cánovas, A. J. Fontana., S. J. Schmidt, & T. P. Labuza (Eds.), Water activity in Food. Fundamentals and applications (1st ed., pp. 109–154). Ames, IA: Blackwell Publishing Professional, 2007.

LAHTINEN, K; KUUSIPALO, J. **Prediction of WVTR with General Regression Models,** 2007.

LAROTONDA, F. D.; MATSUI, K. N.; SOBRAL, P. J. A.; LAURINDO, J. B.; **Hygroscopicity and water vapor permeability of Kraft paper impregnated with starch acetate.** Journal of Food Engineering, v. 71, p. 394-402, 2005.

LIMA, L. F. C. P.; FERRETO, H. F. R.; YOSHIGA, A.; OTAGURO, H.; PARRA, D. F.; LUGÃO, A. B. **Determinação da Temperatura de Transição Vítrea (Tg) de Três Tipos de Polietileno por Análise Dinâmico-mecânica (DMA).** 17° Congresso brasileiro de Engenharia de Ciência dos Materiais, p. 8156–8166, 2006.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. **Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films.** Carbohydrate Polymers, v. 56, n. 2, p. 129–135, 2004.

MORRIS, G.; HARDING, S.E.; **Polysaccharides, microbial**. Appl. Microbiol. Ind. 482–494, 2009.

MOUSTAFA, H; YOUSSEF, A. M.; DARWISH, N. A.; ABOU-KANDILA, A. I.; **Eco-friendly polymer composites for green packaging: Future vision and challenges**. Composites Part B, v. 172, n. October 2018, p. 16–25, 2019.

MURARIU, M.; DUBOIS, P. **PLA composites: From production to properties**. ADVANCED DRUG DELIVERY REVIEWS, v. 107, n. SI, p. 17–46, 2016.

PALETTA, A.; FILHO, W. L.; BALOGUN, A.; FOSCHI, E.; BONOLI, A. **Barriers and challenges to plastics valorization in the context of a circular economy: Case studies from Italy**. Journal of Cleaner Production, v. 241, p. 118149, 2019.

PAHL, G.; BEITZ, W. **Engineering design: a systematic approach**. London: Springer, 1996.

PANG, J.; ZHENG, M.; SUN, R.; WANG, A.; WANG, X.; ZHANG, T. **Synthesis of ethylene glycol and terephthalic acid from biomass for producing PET**. Green Chem. 18, 342–359, 2016.

PISELLI, A., P. GARBAGNOLI, I. ALFIERI, A. LORENZI, AND B. D. C. **Natural-based coatings for food paper packaging**. International Journal of Design Sciences & Technology, v. 20, n. February 2015, p. 55–78, 2014.

PLANTIC. **Datasheet – Plantic™ HP**. Disponível em <http://www.plantic.com.au/product/plantic-hp>. Acessado em 07 de jun. 2020.

PLASTICS EUROPE. **Plastics – the Facts 2020**. PlasticsEurope's Market Research and Statistics Group (PEMRG), p. 1–64, 2020. Disponível em <https://www.plasticseurope.org/en/resources/publications/4312-plastics-facts-2020>. Acessado em 10 de fev. 2021.

RABNAWAZ, M.; WYMAN, I.; AURAS, R.; CHENG, S. **A roadmap towards green packaging: the current status and future outlook for polyesters in the packaging industry**. GREEN CHEMISTRY, v. 19, n. 20, p. 4737–4753, 2017.

RISCH, S. J. **Food Packaging History and Innovations**. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 57, n. 18, p. 8089–8092, 2009.

ROBERTSON, G. L. **Food Packaging: Principles and Practice**. 3rd. ed. Boca Raton: CRC Press, 2013.

ROCCA-SMITH, J. R.; WHYTE, O.; BRACHAIS, C.; CHAMPION, D.; PIASENTE, F.; MARCUZZO, E.; SENSIDONI, A.; DEBEAUFORT, F.; KARBOWIAK, T. **Beyond Biodegradability of Poly(lactic acid): Physical and Chemical Stability in Humid Environments**. ACS SUSTAINABLE CHEMISTRY & ENGINEERING, v. 5, n. 3, p. 2751–2762, mar. 2017.

ROCCA-SMITH, J. R.; PASQUARELLI, R.; LAGORCE-TACHON, A.; ROUSSEAU, J.; FONTAINE, S.; AGUIÉ-BÉGHIN, V.; DEBEAUFORT, F.; KARBOWIAK, T. **Toward Sustainable PLA-Based Multilayer Complexes with Improved Barrier Properties.** ACS SUSTAINABLE CHEMISTRY & ENGINEERING, v. 7, n. 4, p. 3759–3771, 2019.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M. V.; GARCIA, E. E. C. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades.** Campinas: CETEA/ITAL, 2002.

SCHENCK, H.; ANDRÉ, J. **Propriedades de barreira definem as melhores aplicações para os filmes plásticos.** Plástico Industrial, São Paulo, Aranda Editora, Ano II - N° 20, p. 40-49, abr. 2000.

SEBIO, L.; **Desenvolvimento de plástico biodegradável a base de amido de milho e gelatina pelo processo de extrusão: Avaliação das propriedades mecânicas, térmicas e de barreira.** Campinas: UNICAMP, 2003. Tese de doutorado em Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2003.

SELKE, S. E.; CULTER, J. D. **Plastics Packaging: Properties, Processing, Applications, and Regulations.** Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 3rd edn, 2016.

SHEN, L.; WORRELL, E.; PATEL, M. **Present and future development in plastics from biomass.** Biofuels, Bioproducts and Biorefining, v. 6, n. 3, p. 246–256, 2009.

SHEN, L.; WORRELL, E.; PATEL, M. **Comparing life cycle energy and GHG emissions of bio-based PET, recycled PET, PLA, and man-made cellulose.** Biofuel. Bioprod. Bior. 6, 625–639, 2012.

SILLARD, C.; SZABO, P.; BRAS, J.; PLACKETT, D.; TRIFOL, J.; DAUGAARD, A. E. **Hybrid poly(lactic acid)/nanocellulose/nanoclay composites with synergistically enhanced barrier properties and improved thermomechanical resistance.** Polymer International, 65, 2016.

SONG, Y.; ZHANG, K. F.; WANG, Z. R.; DIAO, F. X.; YAN, Y. N.; ZHANG, R. J. **Coupled thermo-mechanical analysis for plastic thermoforming.** Polymer Engineering and Science. Aug. 2000.

SORRENTINO, A.; GORRASI, G.; VITTORIA, V.; 2007; **Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications.** Trends Food Sci. Technol. 18, 84–95, 2007.

SPC, SUSTAINABLE PACKAGING COALITION. **Definition of Sustainable Packaging. Renewable Energy**, n. August, p. 1–10, 2011.

STEVENS, E.S.; **Green Plastics: An Introduction to the New Science of Biodegradable Plastics.** Princeton University Press, Princeton, NJ, 2002.

TAMARIT-PINO, Y.; BATÍAS-MONTES, J. M.; SEGURA-PONCE, L. A.; GUZMÁN-MEZA, M. F.; QUEVEDO-LEÓN, R. A. **Shelf-life prediction and quality changes in dried Chilean sea cucumber (*Athyonidium chilensis*) during accelerated storage.** *Journal of Food Processing and Preservation*, v. 44, n. 9, p. 1–12, 2020.

TAPPI. Thickness (caliper) of paper, paperboard, and combined board. **TAPPI T 411 om-97**, p. 1–4, 1997.

TOTAL CORBION L175, **Data Sheet - Luminy® L175**, May, 7th, 2019. Disponível em <https://www.total-corbion.com/media/eushodia/pds-luminy-l175-190507.pdf>. Acessado em 06 de mar. 2021.

TRIFOL, J.; PLACKETT, D.; SZABO, P.; DAUGAARD, A. E.; BASCHETTI, M. G. **Effect of Crystallinity on Water Vapor Sorption, Diffusion, and Permeation of PLA-Based Nanocomposites.** *ACS Omega*, v. 5, n. 25, p. 15362–15369, 2020.

TYAGI, P.; LUCIA, L. A.; HUBBE, M. A.; PAL, L. **Nanocellulose-based multilayer barrier coatings for gas, oil, and grease resistance.** *Carbohydrate Polymers*, v. 206, n. July 2018, p. 281–288, 2019.

YAGI, H.; NINOMIYA, F.; FUNABASHI, M.; KUNIOKA, M. **Thermophilic anaerobic biodegradation test and analysis of eubacteria involved in anaerobic biodegradation of four specified biodegradable polyesters.** *Polym. Degrad. Stab.*, 98, 1182–1187., 2013

YOSHIDA, S; HIRAGA, K.; TAKEHANA, T.; TANIGUCHI, I.; YAMAJI, H.; MAEDA, Y.; TOYOHARA, K.; MIYAMOTO, K.; KIMURA, Y.; ODA, K. **A bacterium that degrades and assimilates poly(ethylene terephthalate).** *Science*, 2016, 351, 1196–1199.

YOUSSEF, A. M.; EL-SAYED, S. M. **Bionanocomposites materials for food packaging applications: Concepts and future outlook.** *Carbohydrate Polymers*, v. 193, p. 19–27, 2018.

YOUSSEF, A. M.; EL-SAYED, S. M.; EL-SAYED, H. S.; SALAMA, H. H.; ASSEM, F. M.; EL-SALAM, M. H. A. **Novel bionanocomposite materials used for packaging skimmed milk acid coagulated cheese (Karish).** *Int J Biol Macromol*, 2018.

ZHAO, B; BURSZTYN, L; PELTON, B. **Simple Approach for Quantifying the Thermodynamic Potential of Polymer–Polymer Adhesion.** *The Journal of Adhesion*, 82:2, 121-133, 2006.

ZHAO, B.; KWON, H. J.; **Adhesion of polymers in paper products from the macroscopic to molecular level - An overview.** *Journal of Adhesion Science and Technology*, 25(6–7), 557–579, 2011.

ZHANG, X.; FEVRE, M.; JONES, G. O.; WAYMOUTH, R. M. **Catalysis as an Enabling Science for Sustainable Polymers.** *CHEMICAL REVIEWS*, v. 118, n. 2, SI, p. 839–885, jan. 2018.

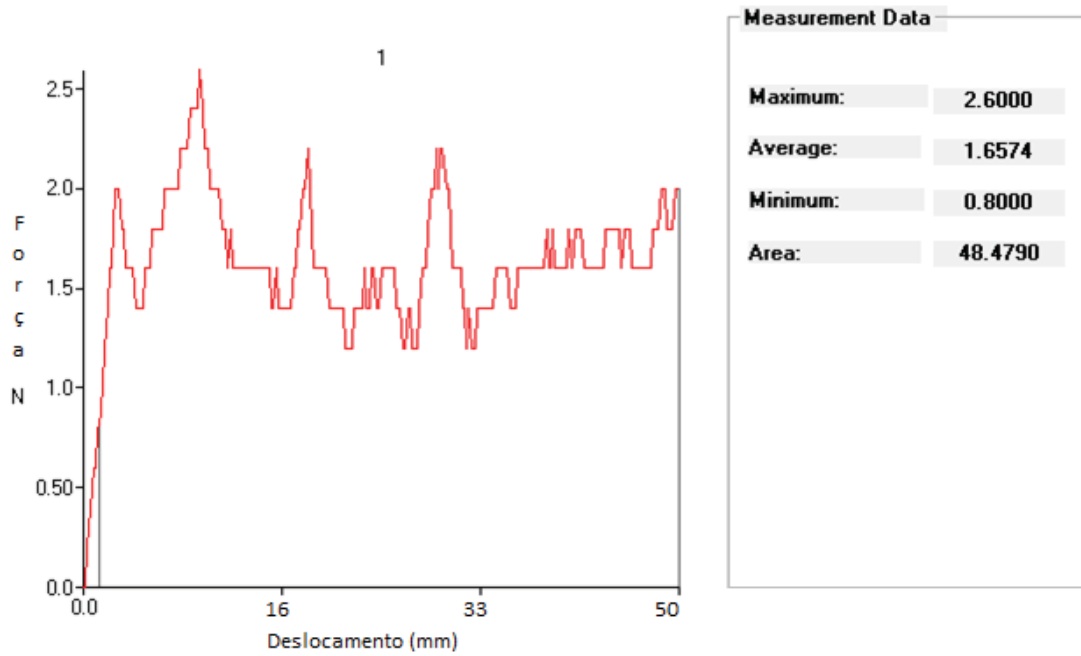
ZHANG, M.; YU, Y. **Dehydration of ethanol to ethylene.** *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 9505–9514, 2013.

ZHU, Y.; ROMAIN, C.; WILLIAMS, C. K. **Sustainable polymers from renewable resources.** NATURE, v. 540, n. 7633, p. 354–362, 2016.

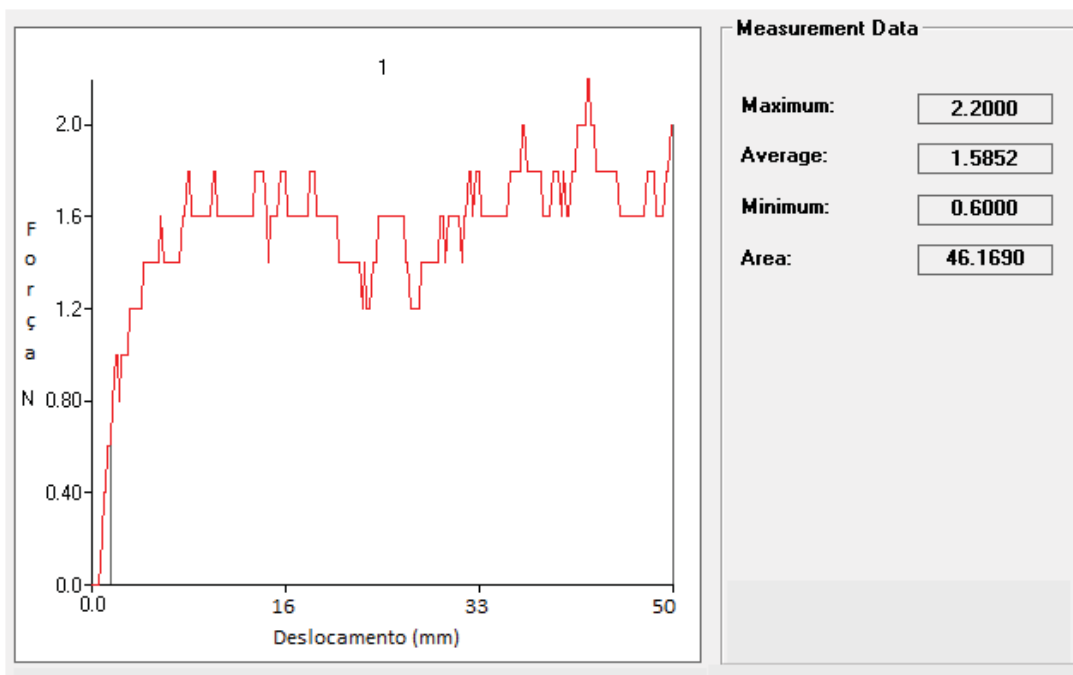
WANG, X. L.; YANG, K. K.; WANG, Y. Z. **Properties of starch blends with biodegradable polymers.** J. Macromol. Sci.: Polym. 43,358–409. 2003.

ANEXO 1

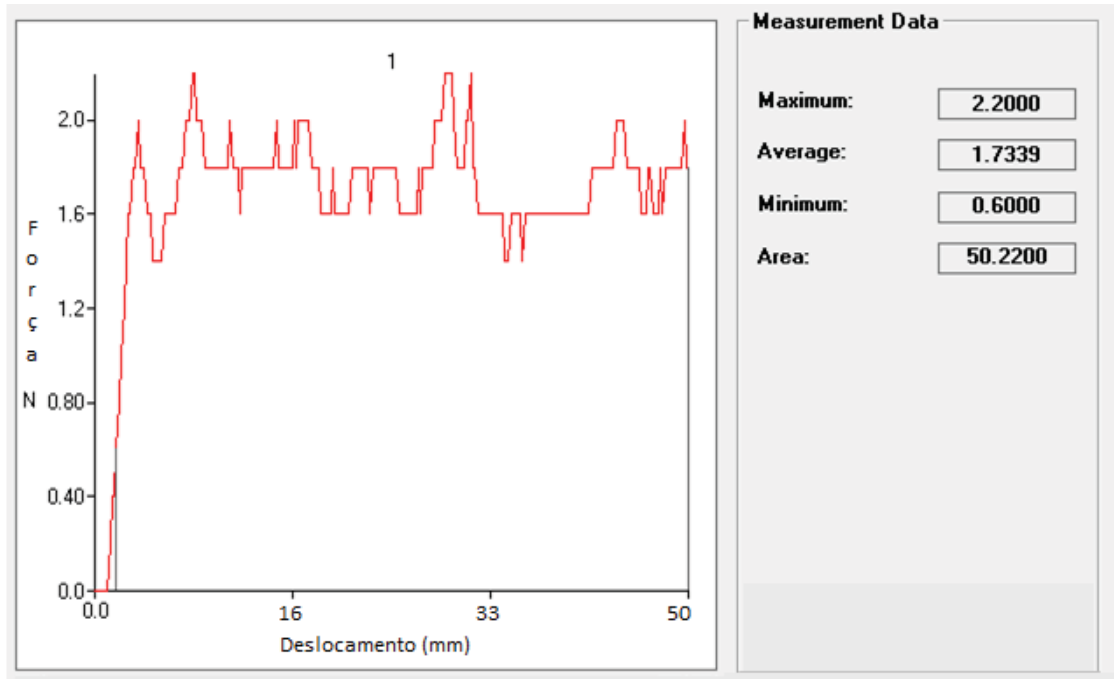
Curva ensaio de delaminação Bio PEBD + Papel kraft – Amostra 2



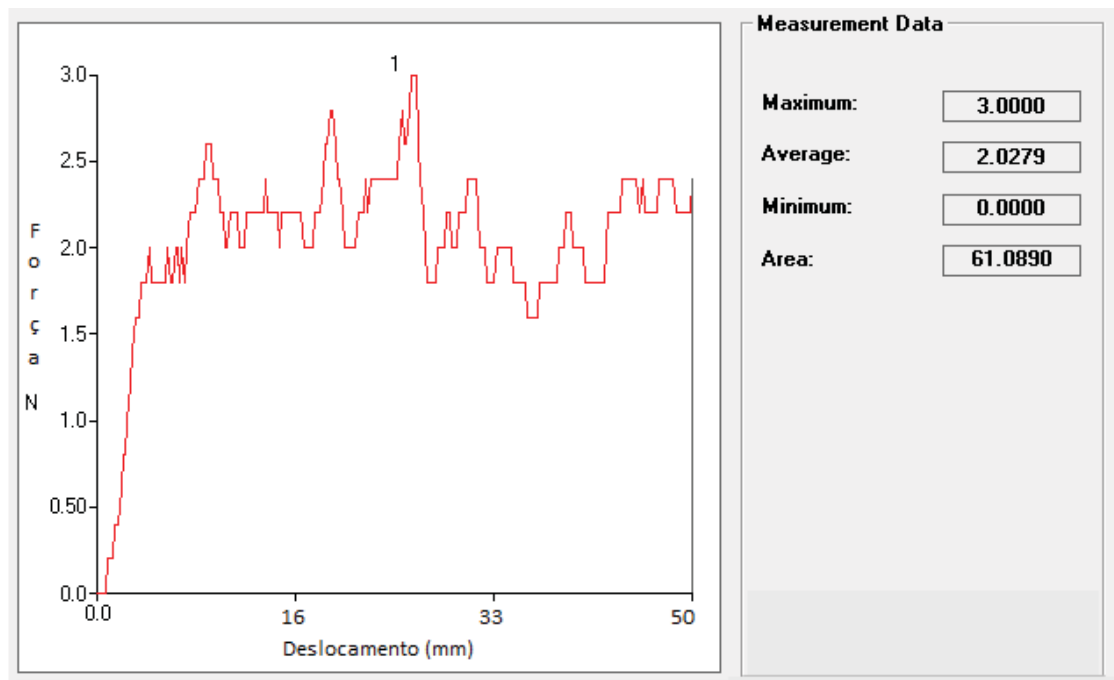
Curva ensaio de delaminação Bio PEBD + Papel kraft – Amostra 3



Curva ensaio de delaminação Bio PEBD + Papel kraft – Amostra 4

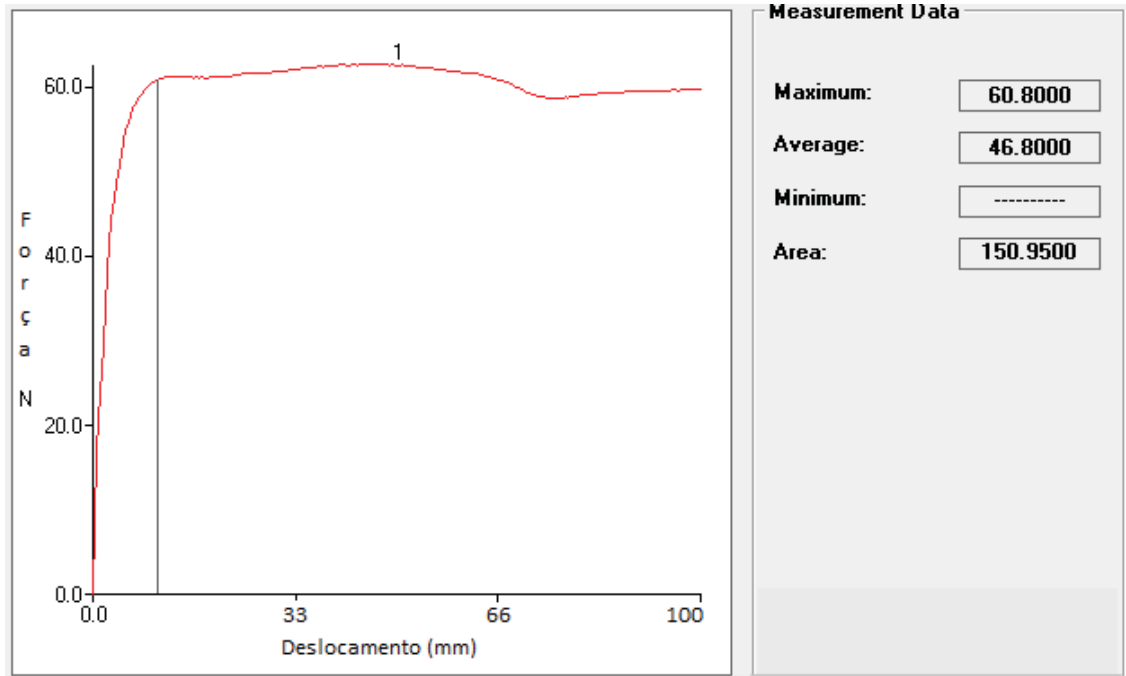


Curva ensaio de delaminação Bio PEBD + Papel kraft – Amostra 5

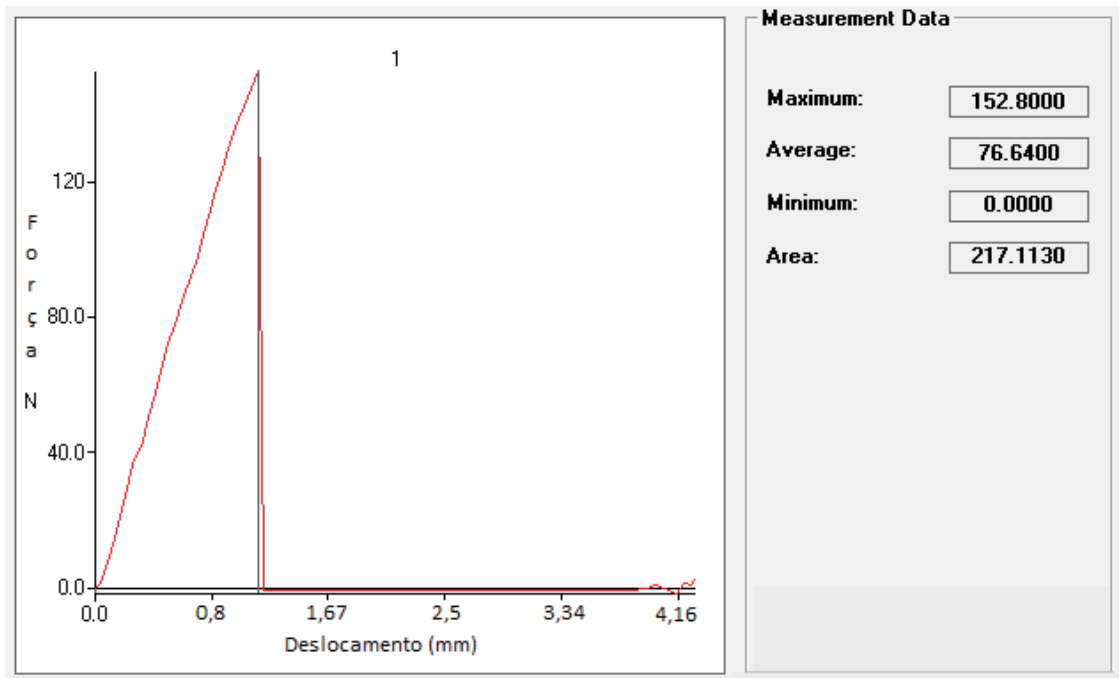


ANEXO 2

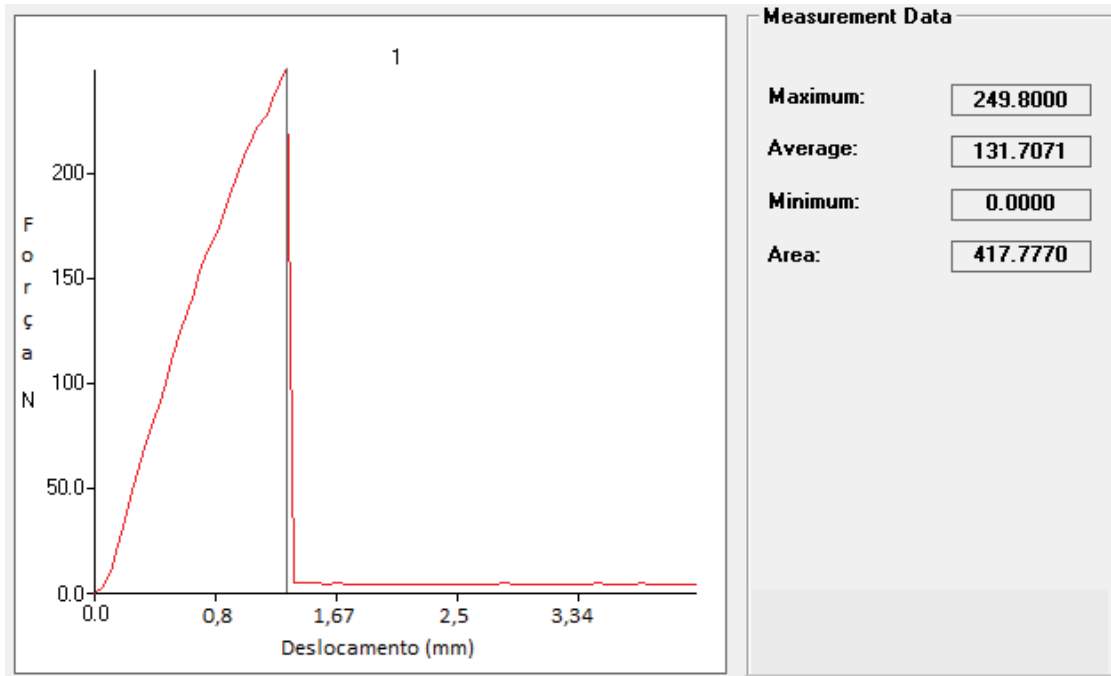
Ensaio de resistência à tração Bio PEBD – Amostra 2



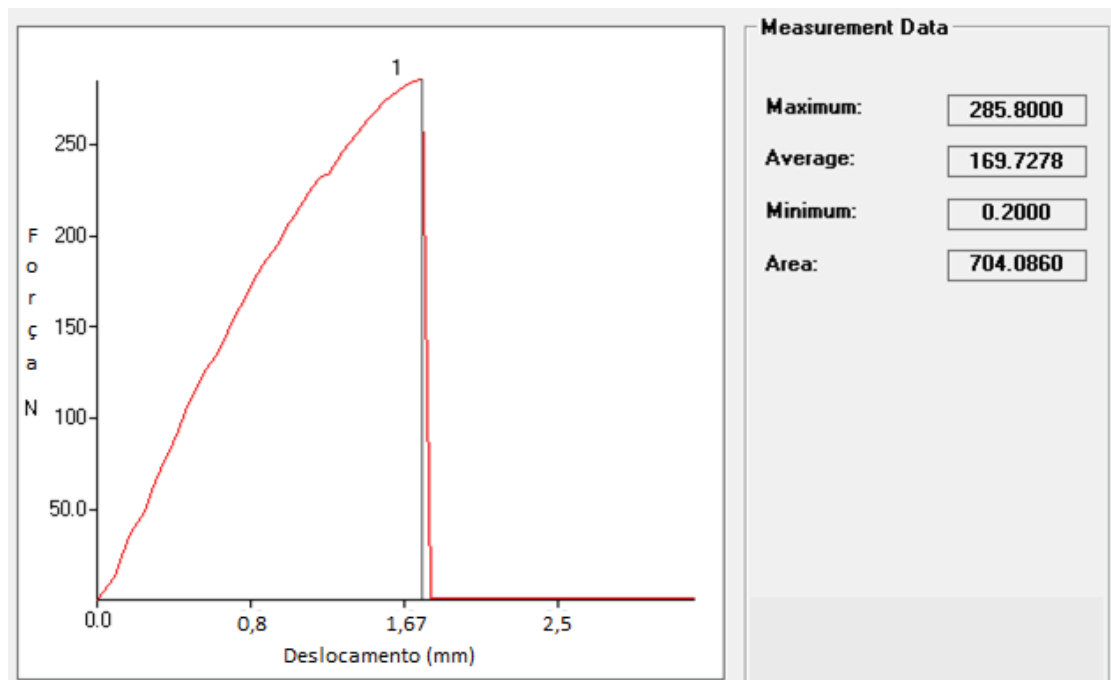
Ensaio de resistência à tração PLA – Amostra 2



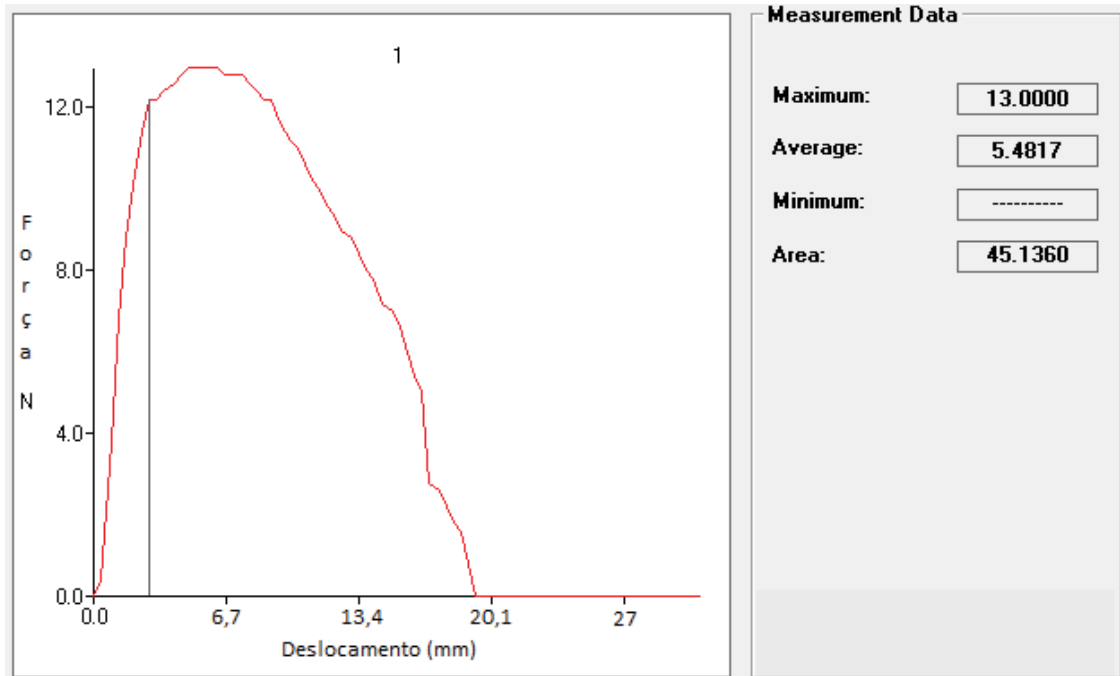
Ensaio de resistência à tração PLA + papel kraft – Amostra 1



Ensaio de resistência à tração PLA + papel kraft – Amostra 2



Ensaio de resistência à tração PEAD – Amostra 1



Ensaio de resistência à tração PEAD – Amostra 2

