

UNIVERSIDADE DA REGIÃO DE JOINVILLE – UNIVILLE
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO – PRPPG
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS
MESTRADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

**ESTUDO DA ADESÃO DE TINTAS *INK JET* EM EMBALAGENS
MULTICAMADAS PARA RAÇÃO ANIMAL: COMPARAÇÃO ENTRE
EMBALAGENS PRODUZIDAS COM MISTURAS DE PEBD PETROQUÍMICO
E PEBD VERDE E COM PET NA CAMADA EXTERNA**

KELIN CARVALHO HAU

Joinville – SC

2023

KELIN CARVALHO HAU

**ESTUDO DA ADESÃO DE TINTAS INK JET EM EMBALAGENS
MULTICAMADAS PARA RAÇÃO ANIMAL: COMPARAÇÃO ENTRE
EMBALAGENS PRODUZIDAS COM MISTURAS DE PEBD PETROQUÍMICO
E PEBD VERDE E COM PET NA CAMADA EXTERNA**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE – como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Engenharia de Processos.

Orientadora: Profa. Dra. Noeli Sellin.
Coorientador: Prof. Dr. Matheus Vinicius Gregory Zimmermann

Joinville – SC

2023

Catálogo na publicação pela Biblioteca Universitária da Univille

H368e Hau, Kelin Carvalho
Estudo da adesão de tintas ink jet em embalagens multicamadas para ração animal: comparação entre embalagens produzidas com misturas de PEBD petroquímico e PEBD verde e com PET na camada externa / Kelin Carvalho Hau; orientadora Dra. Noeli Sellin; coorientador: Dr. Matheus Vinicius Gregory Zimmermann. – Joinville: UNIVILLE, 2023.

102 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos – Universidade da Região de Joinville)

1. Impressão a jato de tinta. 2. Plástico nas embalagens. 3. Filmes plásticos. 4. Tintas. I. Sellin, Noeli (orient.). II. Zimmermann, Matheus Vinicius Gregory. III. Título.

CDD 667.5

Termo de Aprovação

“Estudo da Adesão de Tintas Ink Jet em Embalagens Multicamadas para Ração Animal: Comparação entre Embalagens Produzidas com Misturas de PEBD Petroquímico e PEBD Verde e com PET na Camada Externa”

por

Kelin Carvalho Hau

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Noeli Sellin
Orientadora (UNIVILLE)

Prof. Dr. Matheus Vinicius Gregory Zimmermann
Coorientador (UNESC)

Profa. Dra. Cristiane Reis Martins
(UNIFESP)

Dra. Palova Santos Balzer
(UNIVILLE)

Dissertação julgada para a obtenção do título de Mestra em Engenharia de Processos, área de concentração Desenvolvimento e Gestão de Processos e Produtos e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos.



Profa. Dra. Noeli Sellin
Orientadora (UNIVILLE)



Profa. Dra. Ana Paula Testa Pezzin
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos

Joinville, 19 de abril de 2023.

A verdadeira coragem é ir atrás de seu sonho mesmo quando todos dizem que ele é impossível.

Cora Coralina

Dedicada a Deus, aos meus pais, Lenita Carvalho Hau e Valdemir Iolmar Hau, a minha irmã Rafaeli Vitoria Carvalho Hau e ao meu esposo Fábio Meurer, gratidão pelo alicerce que são em minha vida.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por conceder saúde, sabedoria e amparo nos momentos de dificuldade.

Aos meus pais Lenita Carvalho Hau e Valdemir Iolmar Hau, que são meus maiores exemplos de dedicação, humildade, superação e caráter.

A minha irmã Rafaeli Vitoria Carvalho Hau, por ser sempre tão importante em minha vida.

Ao meu amor, Fábio Meurer, por todo suporte, amor, paciência e por estar sempre ao meu lado.

A professora Dra. Noeli Sellin pela orientação deste trabalho, pelo apoio, paciência, confiança e por todos os ensinamentos.

Ao coorientador professor Dr. Matheus Vinicius Gregory Zimmermann por aceitar fazer a coorientação e por ser meu primeiro contato com a universidade em uma nova cidade.

A todas as pessoas que conheci nesta cidade nova de Criciúma, principalmente as que de uma forma ou de outra contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

A todas as universidade e técnicos dos laboratórios pela colaboração nos ensaios

A todos os professores da Univille, pelo apoio nas dúvidas e disponibilização de materiais.

Aos professores que me inspiraram a seguir para a etapa do mestrado

A todos, minha gratidão,

Kelin Carvalho Hau

RESUMO

Estudo da adesão de tintas ink jet em embalagens multicamadas para ração animal: comparação entre embalagens produzidas com misturas de PEBD petroquímico e PEBD verde e com PET na camada externa.

O uso de embalagens poliméricas multicamadas que precisam de codificação no processo de fabricação vem se tornando cada vez mais comum no setor de industrialização de alimentos. Os polímeros mais comuns nas embalagens de alimentos são o poli (tereftalato de etileno) (PET) e os polietilenos de baixa densidade (PEBD) ou de alta densidade (PEAD), devido às suas boas propriedades de resistência ao impacto, barreira de proteção e bom custo-benefício. No entanto, na cadeia de produção há uma busca constante pela substituição do PET por resinas consideradas “verdes” que de alguma forma reduzem o impacto ao meio ambiente. Uma destas resinas é o PEBD verde (PEBDv) derivado da cana-de-açúcar, que vêm sendo muito utilizado nas embalagens poliméricas, tanto puro como na forma de misturas com o PEBD petroquímico (PEBDp). Falhas na codificação das embalagens, devido à falta de adesão entre as tintas de impressão e a superfície externa das embalagens, ocorrem com frequência e ocasionam impactos econômicos e ambientais em toda cadeia produtiva. Os alimentos que retornam precisam ser reembalados ou muitas vezes descartados e as embalagens não podem ser reaproveitadas no mesmo processo, sendo enviadas para reciclagem. Neste trabalho, foi realizada uma avaliação dos fatores que influenciam na adesão de três tipos de tintas *Ink Jet* sobre a superfície externa de embalagens de ração animal feitas em multicamadas de PEAD na camada interna e mistura de PEBDp e PEBDv na camada externa tratada e sem tratamento por descarga corona e em embalagens de PEBD na camada interna e PET sem tratamento na camada externa. As amostras foram caracterizadas por calorimetria diferencial exploratória (DSC) e por análises de superfície, como espectrofotometria no infravermelho com transformada de Fourier e reflexão total atenuada (FTIR/ATR), espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), ângulo de contato, tensão superficial, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM) e teste de adesão. As tintas foram caracterizadas por FTIR/ATR visando avaliar sua compatibilidade química com a superfície dos polímeros. Dos resultados, verificou-se que o tratamento corona aplicado pela empresa fabricante das embalagens multicamadas de PEAD e misturas de PEBDp e PEBDv não foi eficiente para promover a adesão das tintas na superfície do material. Uma alternativa para resolver falhas na codificação e seus impactos econômicos e ambientais é melhorar as condições operacionais da descarga corona ou utilizar codificação à laser.

Palavras-chave: Filmes multicamadas, tintas *ink jet*, descarga corona, codificação, adesão de tintas, tensão superficial.

ABSTRACT

Study of the adhesion of ink jet inks on multilayer packages for animal feed: comparison between packages produced with mixtures of petrochemical LDPE and green LDPE and with PET in the outer layer.

The use of polymer-based multilayer packaging that needs coding during production process is becoming more and more common in the food processing sector. The most common polymers in food packaging are poly(ethylene terephthalate) (PET) and low-density polyethylene (LDPE) or high-density polyethylene (HDPE), due to their good impact resistance properties, barrier protection and good cost-benefit. However, in the production chain there is a constant search for replacing PET with resins considered “green” that reduce the impact on the environment. One of these resins is green LDPE (LDPE) derived from sugar cane, which has been widely used in polymeric packaging, both pure and in blends with petrochemical LDPE (pLDPE). Failures in packaging coding, due to the lack of adhesion between the printing inks and the outer surface of the packaging, occur frequently and cause economic and environmental impacts throughout the production chain. Food that returns needs to be repackaged or often discarded and the polymeric packaging cannot be reused in the same process, being sent for recycling. In this work, an assessment of the factors that influence in the adhesion of three types of ink jet on the external surface of multilayer packing of animal feed composed by HDPE in the internal layer and a blend of pLDPE and gLDPE in the external layer (treated and untreated by corona discharge) and composed by LDPE in the inner layer and PET in the outer layer (untreated) was carried out. The samples were characterized by differential scanning calorimetry (DSC) and surface analysis, such as Fourier transform infrared spectrophotometry and attenuated total reflection (FTIR/ATR), X-ray photoelectronic spectroscopy (XPS), contact angle, surface energy, scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), and adhesion test. The inks were analyzed by FTIR/ATR in order to evaluate its chemical compatibility with the surface of the polymers. From the results, it is argued that the corona treatment applied by the company that manufactures HDPE multilayer packages and mixtures of LDPE and LDPE was not efficient to promote the adhesion of paints on the surface of the material. An alternative to solve coding failures caused by corona discharge and its economics and environmental impacts is to improve operating conditions or use laser printing.

Keywords: Multilayer films, inkjet inks, corona discharge, coding, ink adhesion, surface tension.

RESUMEN

Estudio de la adherencia de tintas ink jet sobre envases multicapa para alimentación animal: comparación entre envases producidos con mezclas de LDPE petroquímico y LDPE verde y con PET en la capa exterior.

El uso de envases de polímeros multicapa que necesitan codificación en el proceso de fabricación es cada vez más común en el sector de procesamiento de alimentos. Los polímeros más comunes en el envasado de alimentos son el poli(tereftalato de etileno) (PET) y el polietileno de baja densidad (LDPE) o polietileno de alta densidad (HDPE), debido a sus buenas propiedades de resistencia al impacto, protección de barrera y buena relación costo-beneficio. Sin embargo, en la cadena productiva existe una búsqueda constante por reemplazar el PET por resinas consideradas “verdes” que de alguna manera reducen el impacto al medio ambiente. Una de estas resinas es el LDPE verde (LDPE) derivado de la caña de azúcar, que ha sido ampliamente utilizado en envases poliméricos, tanto puros como en forma de mezclas con LDPE petroquímico (pLDPE). Las fallas en la codificación de los empaques, debido a la falta de adherencia entre las tintas de impresión y la superficie exterior del empaque, ocurren con frecuencia y causan impactos económicos y ambientales a lo largo de la cadena de producción. Los alimentos que regresan deben volver a envasarse o, a menudo, desecharse y los envases no pueden reutilizarse en el mismo proceso, al enviarse para su reciclaje. En este trabajo se realizó una evaluación de los factores que influyen en la adherencia de tres tipos de tintas Ink Jet sobre la superficie externa de envases de alimentos para animales elaborados con multicapa HDPE en la capa interna y una mezcla de LDPE y LDPE en la tratada y capa exterior sin tratar, por descarga corona y en envases de LDPE en la capa interior y PET sin tratar en la capa exterior. Las muestras se caracterizaron por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y por análisis de superficie, como espectrofotometría infrarroja por transformada de Fourier y reflexión total atenuada (FTIR/ATR), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), ángulo de contacto, superficie de tensión, microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fuerza atómica (AFM) y prueba de adhesión. Las tintas se caracterizaron por FTIR/ATR para evaluar su compatibilidad química con la superficie de los polímeros. A partir de los resultados se verificó que el tratamiento corona aplicado por la empresa que fabrica los empaques multicapa HDPE y mezclas de LDPE y LDPE no fue eficiente para promover la adhesión de las tintas sobre la superficie del material. Una alternativa para solucionar los fallos de codificación y sus impactos económicos y ambientales es mejorar las condiciones de funcionamiento de la descarga corona o utilizar codificación láser.

Palabras clave: Películas multicapa, tintas ink jet, descarga corona, codificación, adhesión de tinta, tensión superficial.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Funcionalidades de cada camada em embalagens poliméricas multicamadas	21
Figura 2 – Fluxograma do processo de fabricação de embalagens flexíveis multicamadas	23
Figura 3 – Estrutura molecular do PEBD	26
Figura 4 – Estrutura molecular do PET	28
Figura 5 - Esquema de uma extrusora de sopro para filmes	30
Figura 6 - Ilustração do processo de descarga corona.....	32
Figura 7 - Aplicação do tratamento corona em filme: (a) superfície inteira do filme recebendo tratamento por descarga corona, com todos os eletrodos abaixados; (b) filme recebendo descarga corona em área parcial, alguns eletrodos abaixados.....	34
Figura 8 - Impressão flexográfica com o uso de clichê: (a) clichê; (b) Clichê no porta clichê	35
Figura 9 – (a) Imagem de impressão flexográfica; (b) deposição das tintas base; (c) arte final	35
Figura 10 – Esquema do processo de laminação de filmes	36
Figura 11 – Tipos de filmes avaliados neste estudo (a) filme composto por PEAD na camada interna e mistura de PEBDp com PEBDv na camada externa; (b) filme composto por PEBD na camada interna e PET na camada externa.	37
Figura 12 - Exemplo de rebobinagem	38
Figura 13 - Máquina de corte e solda	38
Figura 14 – (a) válvula na embalagem e (b) zíper na embalagem	39
Figura 15 - <i>Continuous Ink Jet</i> - deflexão binária	40
Figura 16 - Moléculas dos componentes da composição da tinta 1014: (a) metiletilcetona; (b) hidroxipropionato de etila; (c) complexo de cromo (III)	42
Figura 17 - Moléculas dos componentes da composição da tinta 3203: (a) dietilcetona; (b) etanol; (c) acetato de metoxietilo; (d) complexo de cromo (III)	43
Figura 18 - Moléculas dos componentes da composição da tinta 1063: (a) metiletilcetona; (b) etanol; (c) propanol; (d) complexo de cromo (III)	44
Figura 19 - Fluxograma de envase, codificação e despacho da ração aos pontos de venda	45

Figura 20 – (a) Impressora CIJ Linx 8900 (<i>Ink Jet</i> Linx 8900); (b) Cabeçote de impressão imprimindo no filme antes de formar o saco	46
Figura 21 – (a) Impressora e demais itens posicionados para impressão; (b) cabeçote disposto a 1 cm do substrato	53
Figura 22 – Codificação das embalagens de PEAD na camada interna e mistura de PEBDp e PEBDv na camada externa sem tratamento corona: (a) tinta 1063, (c) tinta 1014 e (e) tinta 3203, todas antes de aplicar a fita; (b) tinta 1063, (d) tinta 1014 e (f) tinta 3203, todas acompanhadas das suas respectivas fitas removidas	60
Figura 23 – Codificação das embalagens de PEAD na camada interna e mistura de PEBDp e PEBDv na camada externa com tratamento corona: (a) tinta 1063, (c) tinta 1014 e (e) tinta 3203, todas antes de aplicar a fita; (b) tinta 1063, (d) tinta 1014 e (f) tinta 3203, todas acompanhadas das suas respectivas fitas removidas	60
Figura 24 – Codificação das embalagens de PEBD na camada interna e PET na camada externa sem tratamento corona: (a) tinta 1063, (c) tinta 1014, (e) tinta 3203, todas antes de aplicar a fita; (b) tinta 1063, (d) tinta 1014, (f) tinta 3203, todas acompanhadas das suas respectivas fitas removidas.....	61
Figura 25 - Curvas de DSC das embalagens: (a) PEAD na camada interna e mistura de PEBD (PEBDp e PEBDv) na camada externa e (b) PEBD na camada interna com PET na camada externa sem tratamento	62
Figura 26 - Espectros de FTIR das amostras de embalagem de PEAD na camada interna e mistura de PEBDv com PEBDp na camada externa com e sem tratamento corona	64
Figura 27 - Espectro de FTIR/ATR da amostra de embalagem com PEBD na camada interna e PET na camada externa sem tratamento	66
Figura 28 - Espectros de FTIR/ATR da tinta Linx Ink 3203 com e sem solvente	67
Figura 29 - Espectros de FTIR/ATR da tinta Linx Ink 1063 com e sem solvente	68
Figura 30 - Espectros de FTIR/ATR da tinta Linx Ink 1014 com e sem solvente.	69

Figura 31 – Espectros de XPS da superfície das amostras de embalagens com PEAD na camada interna e mistura de PEBDp com PEBDv na camada externa com e sem tratamento por descarga corona	73
Figura 32 - Micrografias de MEV da superfície das amostras de embalagens com PEAD na camada interna e mistura de PEBDp e PEBDv na camada externa sem tratamento corona. a) aumento de 1000x; b) 2000x; c) 5000x.....	75
Figura 33 - Micrografias de MEV da superfície das amostras de embalagens com PEAD na camada interna e mistura de PEBDp e PEBDv na camada externa com tratamento corona. a) aumento de 1000x; b) 2000x; c) 5000x.....	75
Figura 34 - Micrografias de MEV da superfície das amostras de embalagens com PEBD na camada interna e PET na camada externa sem tratamento corona. a) aumento de 1000x; b) 2000x; c) 5000x.....	75
Figura 35 - Imagens obtidas por AFM das amostras de embalagens com PEAD na camada interna e mistura de PEBDp e PEBDv na camada externa sem tratamento corona (Amostra 1) e com tratamento corona (Amostra 2) e das amostras com PEBD na camada interna e PET na camada externa sem tratamento (Amostra 3).	77
Figura 36 - Rugosidade média (Ra) obtida por AFM da superfície das amostras das embalagens com e sem tratamento corona.....	77
Figura 37 - Resultados do teste com líquidos tensoativos na superfície das amostras de embalagens com PEAD na camada interna e mistura de PEBDp e PEBDv na camada externa sem tratamento corona. Foram utilizadas canetas com líquidos tensoativo de A) 30 dinas/cm, (B) 32 dinas/cm	79
Figura 38 - Resultados do teste com líquidos tensoativos na superfície das amostras de embalagens com PEAD na camada interna e mistura de PEBDp e PEBDv na camada externa com tratamento corona. Foram utilizadas canetas com líquidos tensoativos de A) 34 dinas/cm, (B) 36 dinas/cm	79
Figura 39 - Resultados do teste com líquidos tensoativos na superfície das amostras de embalagens composta por PEBD na camada interna e PET na camada externa sem tratamento corona. Foram utilizadas canetas com líquidos tensoativos: A) 38 dinas/cm, (B) 40 dinas/cm	80
Figura 40 – Exemplo de codificação indelével feita a laser em embalagens flexíveis de PEBD.....	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos polietilenos de acordo com a densidade	24
Tabela 2 – Características indicadas pelos fabricantes Braskem e Piramidal para as resinas utilizadas na composição das embalagens avaliadas neste estudo	51
Tabela 3 - Classificação do resultado do teste de adesão.....	54
Tabela 4 – Temperaturas de fusão obtidas a partir das curvas de DSC das embalagens de PEAD na camada interna e mistura de PEBD (PEBDp e PEBDv) na camada externa e das embalagens de PEBD na camada interna com PET na camada externa sem tratamento.....	63
Tabela 5 - Picos identificados no FTIR das amostras de embalagens com PEAD na camada interna e mistura de PEBDv com PEBDp na camada externa com e sem tratamento corona e suas respectivas atribuições.....	65
Tabela 6 - Picos identificados no FTIR/ATR das amostras de embalagem com PEBD na camada interna e PET na camada externa sem tratamento.....	66
Tabela 7 - Picos identificados nos espectros da tinta 3203 com e sem solvente	68
Tabela 8 - Picos identificados no espectro da tinta 1063 com e sem solvente	69
Tabela 9 - Picos identificados no espectro da tinta 1014 com e sem solvente	70
Tabela 10 - Concentração atômica das superfícies das embalagens compostas pela mistura de PEBDp e PEBDv (camada externa) com e sem tratamento corona	73
Tabela 11 - Ângulo de contato e tensão superficial das amostras de embalagens com PEAD na camada interna e mistura de PEBDp e PEBDv na camada externa sem tratamento (amostra 1) e com tratamento corona (amostra 2) e embalagens com PEBD na camada interna e PET na camada externa sem tratamento (amostra 3).....	81
Tabela 12 - Receitas e despesas geradas para solucionar e vender novamente as rações nas embalagens de PEAD na camada interna e PEBD petroquímico com PEBD verde na camada externa	86

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABRE - Associação Brasileira de Embalagem
AFM – Microscopia de força atômica
ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ATR – Modo de reflexão total atenuada
BOPA – Nylon® biorientado
BOPP – Polipropileno biorientado
CAE - *Constant Analyser Energy*
CIJ – Tecnologia jato de tinta contínua
DOD – *Drop-on-Demand*
DPs – Desvios padrão
DSC – Calorimetria diferencial exploratória
EDS - Espectroscopia de raios X de energia dispersiva
EVOH – Copolímero de etileno vinil álcool
FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
LDPE - *Low density polyethylene*
LNCA - Resfriamento com nitrogênio líquido
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
NACA - Laboratório de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas
ODS – Objetivos do desenvolvimento sustentável
ONU – Organização das Nações Unidas
PA – Poliamida ou Nylon®
PE – Polietileno
PEAD – Polietileno de alta densidade
PEBD – Polietileno de baixa densidade
PEBDp – Polietileno de baixa densidade petroquímico
PEBDv – Polietileno de baixa densidade verde
PELBD – Polietileno linear de baixa densidade
PEMD – Polietileno de média densidade
PET – Poli(tereftalato de etileno)
PP – Polipropileno
PS – Poliestireno

RDC - Resolução da Diretoria Colegiada

SEM - *Scanning electron microscopy*

T_g – Temperatura de transição vítrea

T_m – Temperatura de fusão cristalina

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X

SUMÁRIO

RESUMO	5
INTRODUÇÃO	16
1 OBJETIVOS	20
1.1 Objetivo geral	20
1.2 Objetivos específicos.....	20
2 REVISÃO DA LITERATURA	21
2.1 Embalagens poliméricas multicamadas	21
2.2 Fabricação de embalagens poliméricas multicamadas	22
2.2.1 Materiais para embalagens multicamadas	23
2.2.1.1 Polietileno (PE).....	24
2.2.1.2 Polietileno verde – <i>I'm green™</i>	26
2.2.1.3 Poli(tereftalato de etileno) – PET.....	27
2.2.1.4 Adesivos.....	28
2.2.2 Extrusão por sopro e tratamento por descarga corona de filmes poliméricos	29
2.2.4 Impressão flexográfica	34
2.2.5 Laminação.....	35
2.2.6 Rebobinadeira	37
2.2.7 Corte e solda	38
2.2.8 Acabamento	39
2.3 Tecnologia Jato de Tinta Contínua (CIJ)	39
2.3.1 Tintas utilizadas para codificação <i>in loco</i>	40
2.3.1.1 Tinta LINX ink 1014	41
2.3.1.2 Tinta LINX ink 3203.....	42
2.3.1.3 Tinta LINX ink 1063.....	43
2.3.1.4 Aderência das tintas nos substratos.....	44
2.4 Codificação e envase da ração	45
2.5 Implicações das falhas de codificação em embalagens de ração animal	47
3 MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1.1 Testes de impressão e adesão das tintas	51
3.2 Caracterização dos substratos e tintas	54
3.2.1 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)	54

3.2.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)....	54
3.2.3 Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS)	55
3.2.4 Microscopia de força atômica (AFM)	56
3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	57
3.2.6 Tensão superficial das embalagens poliméricas	57
3.3 Levantamento das implicações econômicas e ambientais causadas pelas falhas na codificação	59
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
4.1 Avaliação da adesão das tintas de codificação nas embalagens	60
4.2 Avaliação das propriedades térmicas dos filmes por DSC	62
4.3 Avaliação dos grupos químicos da superfície dos filmes e das tintas por FTIR/ATR	64
4.3.1 FTIR/ATR dos substratos poliméricos	64
4.3.2 FTIR/ATR das tintas de impressão	67
4.4 Avaliação dos grupos químicos da superfície das embalagens por XPS	73
4.5 Avaliação da morfologia da superfície das embalagens por MEV	75
4.6 Avaliação da morfologia e rugosidade da superfície dos filmes por AFM	76
4.7 Avaliação da tensão superficial dos filmes poliméricos	78
4.7.1 Tensão superficial dos filmes poliméricos – método das canetas	78
4.7.2 Ângulo de contato	81
4.8 Implicações econômicas e ambientais ocasionadas pelas falhas na codificação das embalagens	84
5 CONCLUSÃO	89
SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	91
REFERÊNCIAS.....	92

INTRODUÇÃO

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) no Brasil é responsável por monitorar a rotulagem dos produtos e estabelecer se eles estão ou não adequados ao proposto para sua aplicação e usos pelo consumidor. Para atingir e manter este objetivo, a ANVISA dispõe de uma série de normas que as empresas precisam cumprir para circular seus produtos no mercado legalmente, envolvendo legislações específicas quanto à rotulagem destes produtos, advertências, restrições de uso, data de validade e lote (DELGADO, 2015).

A resolução RDC n. 259/2002 da ANVISA apresenta a obrigatoriedade de que todo produto deve apresentar a data de validade e a data de fabricação e que devem ser legíveis ao consumidor. A lei 8.137/1990 informa que produtos sem as informações de validade e fabricação são impróprios para o consumo (SENADO FEDERAL, 1990; MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2002).

Nos produtos alimentícios, este procedimento serve para indicar ao consumidor quando aquele produto não será mais seguro para consumo. Para a indústria de alimentos, além da data de fabricação e validade que são obrigatórias, outras informações como lote, código único têm se tornado necessárias e importantes.

Essa obrigatoriedade é importante porque em casos em que ocorrem problemas com os produtos ou com a codificação e estes precisam ser recolhidos do supermercado, ter a rastreabilidade evita desperdícios e custos. Uma vez que os produtos precisam ser recolhidos, custos adicionais são inseridos na cadeia produtiva, além dos gastos com logística, descarte do alimento recolhido, descarte das embalagens e consumo de energia (DELGADO, 2015).

Tal necessidade de recolher alimentos do supermercado porque a codificação não está adequada, vai na contramão do ODS 12 (Objetivo do Desenvolvimento Sustentável) da Organização das Nações Unidas (ONU) para 2030, que visa o consumo e produção responsáveis. Falhas na codificação ocasionam desperdício de matéria-prima (tanto para produção da ração como das embalagens) ao longo das cadeias produtivas e gera grandes volumes de resíduos provenientes do descarte das embalagens, além de impactos relacionados ao maior consumo de energia e de água no processo (ABBADE,

2019; ONU BRASIL, 2022).

Para a datação das embalagens, entre as diversas tecnologias utilizadas, destaca-se a tecnologia de impressão por jato contínuo de tinta (do inglês *Continuous Ink Jet – CIJ*), sendo considerada a tecnologia de impressão mais utilizada e difundida mundialmente para a marcação/identificação de dados fixos e variáveis, em tempo real, durante o processo produtivo. Esta tecnologia de impressão é capaz de marcar os dados no produto sem o contato físico da cabeça de impressão com o produto a ser marcado. Para impressão por jato contínuo de tinta, estão disponíveis tintas de diversas cores e características especiais, como por exemplo: tintas comestíveis, tintas pigmentadas para superfícies escuras, tintas termotrópicas resistentes a temperaturas elevadas, tintas de alta aderência para superfícies difíceis, tintas especiais para aderência em filmes poliméricos, entre outras (LUO, 2022).

Um dos fatores mais importantes na tecnologia de codificação é a durabilidade da impressão nas embalagens, isso porque a codificação tem grande importância, pois garante que as informações sejam legíveis durante todo o tempo de vida necessário do produto embalado. Para tal durabilidade é necessária a compreensão do substrato da embalagem a ser utilizada para um entendimento adequado de qual tecnologia utilizar e a tinta a ser empregada na codificação (LUO, 2022; FREIRE, 2006).

De modo geral, a utilização de embalagens é muito importante para o homem, pois garante a preservação dos alimentos, prevenindo contaminações e protegendo-os de possíveis impactos durante o transporte e o estoque. Sendo assim, as embalagens devem ser constituídas de uma barreira que impeça ou dificulte o contato do produto com o ambiente externo e propicie proteção mecânica. Geralmente, as embalagens que possuem maior barreira protetora são as multicamadas em razão de serem construídas de diferentes polímeros ou ainda, uma combinação de polímeros dispostos em forma de blenda (LANDIM et al., 2016; ABRE, 2013).

As embalagens multicamadas, geralmente, são compostas por polímeros, tais como: polietileno (PE), polipropileno (PP), polipropileno biorientado (BOPP), poli(tereftalato de etileno) (PET), poliamida (PA) ou nylon® e nylon biorientado (BOPA), bem como folha de alumínio, além de adesivos, metalização, aditivos, antioxidantes, estabilizantes, lubrificantes, entre outros (SOARES et al., 2022).

O PET, derivado do petróleo, é um dos materiais mais utilizados na produção de embalagens. Existem vários estudos que demonstram a facilidade da adesão de tintas na superfície de embalagens feitas desse material, devido a possuir tensão superficial em torno de 42 dinas/cm sem tratamento de superfície, valor considerado alto em relação à tensão superficial do PP (de 32 dinas/cm) e do PE (de 30 dinas/cm), também sem tratamentos (PELAGADE et al., 2012; RICHARD, 2016).

Cada vez mais o consumidor final busca produtos mais sustentáveis até em termos de embalagens, o que tem levado muitas empresas a substituírem as embalagens feitas de PET por aquelas compostas de PEAD na camada interna e mistura de PEBD petroquímico (PEBDp) e PEBD verde (PEBDv) na camada externa. As embalagens contendo o polietileno verde em sua composição conferem propriedades e características similares às de embalagens produzidas de PEBDp na camada externa, além de ocasionarem menores impactos ambientais que as embalagens contendo PET na camada externa (INFORFLEXO, 2012).

Devido às misturas de PEBD petroquímico e PEBD verde apresentarem tensão superficial inferiores quando comparadas ao PET, elas necessitam de tratamento de superfície para melhorar a adesão das tintas usadas na codificação após o envase das embalagens com a ração. Um dos tratamentos utilizados para tal, é a descarga corona, que promove alterações na superfície dos polímeros, tais como rugosidade e grupos químicos que causam aumento da tensão superficial e melhoria na adesão (RICHARD, 2016).

Falhas na codificação são muito frequentes nas empresas que fabricam embalagens poliméricas multicamadas para ração animal, as quais podem ser originadas de diferentes fatores, tais como: condições operacionais inadequadas nas etapas do processo (produção da embalagem, tratamento de superfície e codificação), incompatibilidade química entre a tinta e a superfície do polímero, sujidades e defeitos na superfície da embalagem, entre outras. Devido aos vários fatores que podem causar falhas na codificação das embalagens e que podem ocorrer em várias etapas da cadeia produtiva, as empresas do setor têm dificuldade em identificar a origem dessas falhas, sendo estas, muitas vezes, observadas somente nos postos de vendas de ração animal ou pelo consumidor. Visando contribuir com a minimização de impactos econômicos e ambientais

ocasionados pelas falhas na codificação das embalagens e com estudos na área de embalagens poliméricas, neste trabalho, foram avaliados os principais fatores que podem influenciar na adesão de tintas de impressão em embalagens multicamadas para ração animal, compostas por PEAD (na camada interna) e mistura de PEBDp e PEBDv (na camada externa) e de embalagens compostas PEBD (na camada interna) e PET (na camada externa).

1 OBJETIVOS

1.1 Objetivo geral

Avaliar os principais fatores que influenciam na adesão de três tipos de tintas de codificação em embalagens multicamadas de ração animal compostas por PEBD (mistura de PEBD petroquímico e PEBD verde) e por PET nas camadas externas.

1.2 Objetivos específicos

- Verificar na cadeia produtiva os principais fatores que podem ocasionar falhas na codificação de embalagens poliméricas multicamadas de ração animal;
- Avaliar propriedades de superfície de embalagens multicamadas compostas por PEAD na camada interna e PEBD (mistura de PEBDp e PEBDv) na camada externa, tratado e não tratado por descarga corona, e de embalagens compostas por PEBD na camada interna e PET na camada externa sem tratamento;
- Avaliar a composição química das tintas Linx 1063, 3203 e 1014 usualmente empregadas em codificação industrial de embalagens no Brasil e verificar sua compatibilidade com a superfície das embalagens poliméricas;
- Levantar as principais implicações econômicas e ambientais ocasionadas pela falta de adesão das tintas de codificação sobre as embalagens de ração.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Embalagens poliméricas multicamadas

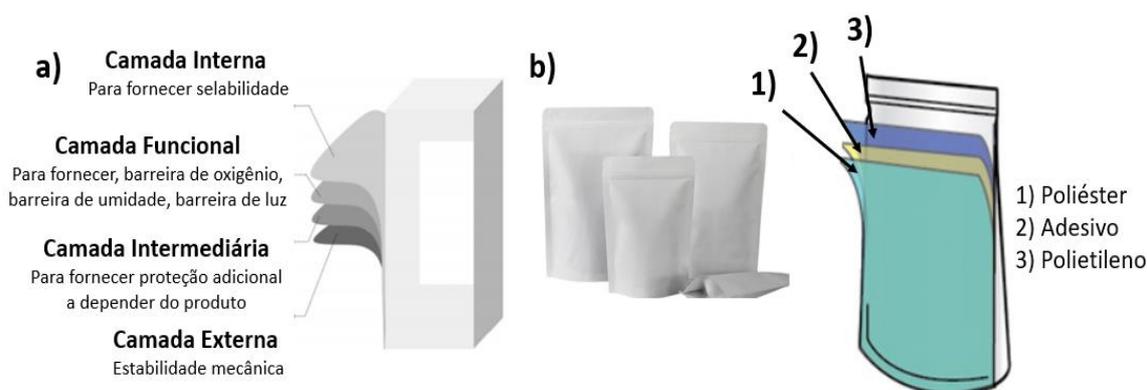
A embalagem multicamada é uma alternativa inovadora no segmento de embalagens poliméricas que oferecem proteção e durabilidade aprimoradas com uma combinação exclusiva de funcionalidade de vários polímeros. Na maioria dos casos é impossível que uma embalagem de camada única atenda a todos os pré-requisitos necessários para embalar um alimento, incluindo contenção, proteção, preservação, resistência à tração, amolecimento, deslizamento, rigidez, flexibilidade e resistência ao calor e ainda consiga garantir uma boa relação custo-benefício (BASKARAN et al., 2020; CHANG et al., 2021; CHEN et al., 2021).

As embalagens multicamadas oferecem uma estrutura única de empacotamento que possui múltiplas propriedades funcionais a fim de atender todos os complexos requisitos de uma embalagem (PAUER et al., 2020).

Alguns exemplos de embalagens multicamadas, que têm seu uso bastante difundido atualmente são as embalagens *tetrapack* e *stand-up pouch*.

Na Figura 1 são apresentados exemplos de embalagens multicamadas, que têm seu uso bastante difundido atualmente, (a) observa-se as principais camadas de uma embalagem multicamada *tetrapack*, em (b) observa-se embalagens *stand-up pouch* (HUTCHINGS et al., 2021; PAUER et al., 2020).

Figura 1 - Funcionalidades de cada camada em embalagens poliméricas multicamadas



Fonte: Adaptado de Hutchings et al. (2021); Pauer et al. (2020)

A embalagem *tetrapack* é comumente utilizada em caixas de papelão utilizadas para embalagens de leite, sucos, molho de tomate, normalmente compostas por 75% de papel cartão, 20% de filmes de PEBD, que impede a umidade e o contato direto do alimento com o alumínio, além de evitar o vazamento e 5% de alumínio, que atua como barreira à entrada de luz e oxigênio, suas camadas podem ser de diferentes composições, a depender da barreira de proteção desejada (SOARES et al., 2022).

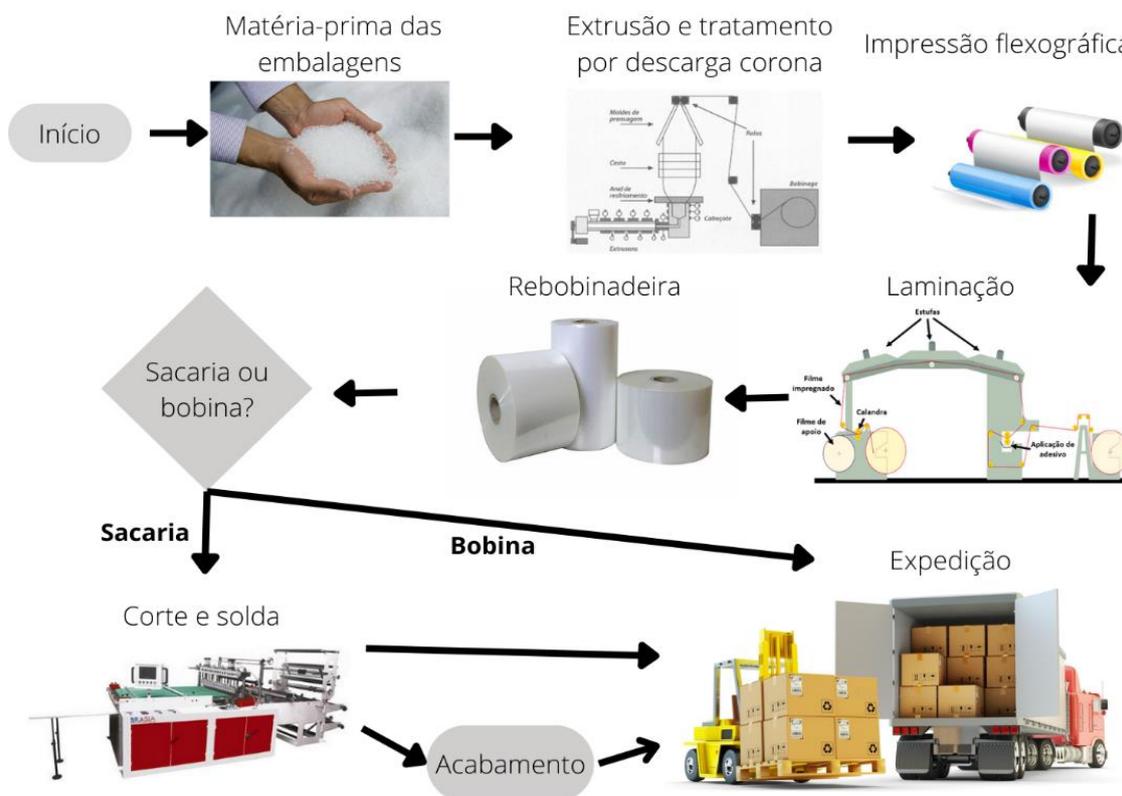
Já as embalagens *stand-up pouch* são embalagens flexíveis feitas com filmes plásticos, pode ter duas ou mais camadas; estas camadas geralmente proporcionam proteção física e de barreira à maioria dos produtos acondicionados, uma característica desta embalagem é que mesmo utilizando polímeros flexíveis ela possui uma base de sustentação que permite que ela fique “em pé” após o seu preenchimento, a composição das camadas desta embalagem depende da proteção que se deseja e do produto que será condicionado em seu interior. É muito utilizada para embalar molho de tomate, *snacks*, maionese, achocolatados, detergente em pó, grãos, sabonetes e cosméticos (WILLBERG et al., 2018).

2.2 Fabricação de embalagens poliméricas multicamadas

Na Figura 2, está apresentado o fluxograma de um processo de fabricação de embalagens poliméricas multicamadas. A primeira etapa consiste em realizar a especificação da matéria-prima de acordo com as propriedades necessárias a depender do produto que será condicionado.

Depois, é feita a extrusão por sopro, tratamento corona, a flexografia, a laminação e o rebobinamento. Quando o cliente compra a bobina para formação da embalagem *in loco*, esta etapa é a etapa final. Em casos que o cliente solicita receber a sacaria pronta, as bobinas seguem para a etapa de corte, solda e acabamento para posterior envio ao cliente (PIVA; 2014).

Figura 2 – Fluxograma do processo de fabricação de embalagens flexíveis multicamadas



Fonte: Elaborada pela autora (2022)

2.2.1 Materiais para embalagens multicamadas

Devido à demanda por embalagens que foi ocasionada pela industrialização, surgiram as embalagens multicamadas. A preferência dos consumidores por produtos industrializados cresceu significativamente e com isso, veio a necessidade de adaptação da embalagem à função que ela exerce, que é trazer praticidade e ser funcional. As embalagens multicamadas apresentam-se de formas, modelos e materiais diversos, sendo capazes de proporcionar aos usuários benefícios que justificam a sua existência (FABRA et al., 2021; WANG et al., 2022).

As embalagens flexíveis ou plásticas são amplamente utilizadas por serem práticas, modernas, duráveis e econômicas. Os principais polímeros utilizados para produção de embalagens são: PP, poliestireno (PS), PA ou nylon®, PEBD, PEAD, copolímero de etileno vinil álcool (EVOH), poli(cloreto de vinila) (PVC) e PET (FABRA et al., 2021; WANG et al., 2020).

Para os filmes multicamadas os materiais mais utilizados para produção são as resinas termoplásticas, destacando-se as resinas: PP, PEBD, PEAD e PET, sendo que os processos mais comuns para união das lâminas de filme plásticos são a laminação com uso de adesivo e a coextrusão, que finaliza a fabricação com as camadas já unidas em um único processo chamado de extrusão. A extrusão também é muito utilizada para fabricação de filmes finos de uma única camada (FABRA et al., 2021; MARANGONI et al., 2020).

As resinas termoplásticas podem ser moldadas e remoldadas quando submetidas ao aquecimento, isso porque possuem entre seus atributos a plasticidade, que indica que o produto pode ser transformado por diversas vezes, ou seja a resina pode voltar a sua condição original diversas vezes sem alterações em suas características físicas e químicas.

Dentre estas resinas, o PE e o PET se destacam na fabricação de sacolas e filmes finos por possuir uma baixa viscosidade e uma alta fluidez que facilita a extrusão por sopro, além de possuírem ótimas barreiras de proteção e uma boa resistência mecânica.

2.2.1.1 Polietileno (PE)

Dentre os polímeros utilizados em materiais multicamadas, o PE é o que tem a estrutura mais conhecida e a mais simples entre os polímeros comerciais. O PE é um polímero que é parcialmente cristalino e flexível, cujas propriedades são influenciadas pelas quantidades relativas das fases amorfa e cristalina presentes na estrutura molecular. Em condições normais, o PE não é tóxico, podendo ser utilizado em contato com produtos alimentícios e farmacêuticos (BARROS et al, 2018; CONCEIÇÃO et al., 2019; ILINE-VUL et al., 2022).

A densidade é um dos parâmetros que permite diferenciar os tipos de PE, conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 – Classificação dos polietilenos de acordo com a densidade

Densidade (g/cm ³)			
Polietileno de baixa densidade (PEBD)	Polietileno linear de baixa densidade (PELBD)	Polietileno de média densidade (PEMD)	Polietileno de alta densidade (PEAD)
0,910 - 0,940	0,910 - 0,925	0,925 - 0,940	0,940 - 0,970

O PEBD foi obtido em 1933 em uma experiência do Dr. A. Michels. Em 1939 a Imperial Chemical Industrial Ltda foi a pioneira na produção comercial do PEBD, para tal empregou o uso do processo de polimerização na fase gasosa, com altas temperaturas e pressões. Em 1955, o PEAD foi produzido pela primeira vez através do processo de polimerização na fase líquida, com o uso de temperaturas mais baixas e pressões próximas da pressão atmosférica. Depois, a Union Carbide na década de 70, introduziu o PEBDL utilizando tecnologia de fase gasosa (COELHO et al., 2020; CONCEIÇÃO et al., 2019; DI MOLA et al., 2021).

Os polietilenos podem ser lineares ou ramificados, homo ou copolímeros. A estrutura básica do polietileno é composta por (-CH₂-), com ramificações ou cadeias laterais, em maior ou menor quantidade. O grau de ramificações e o comprimento destas cadeias laterais exercem influência considerável sobre as características do material, uma vez que são obstáculos à formação de cristais. Quanto menor o grau de ramificação das cadeias poliméricas, maior a cristalização e, conseqüentemente, maior a densidade. O comprimento, a quantidade e o grau de ramificação dependem do processo de polimerização e do monômero utilizado (ESMERALDO et al., 2022; SILVA, 2020; WANG et al., 2021).

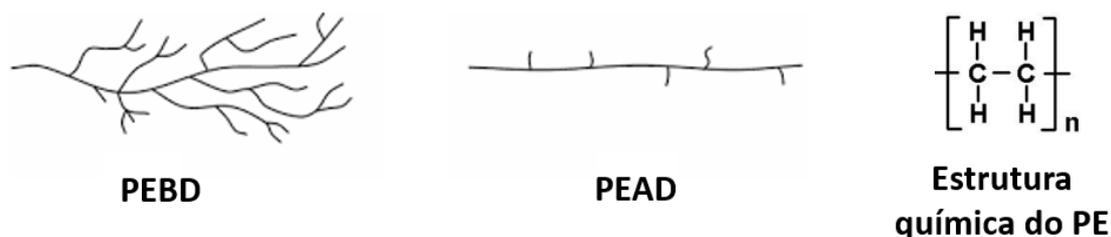
Dentre os polietilenos mais utilizados na fabricação de filmes multicamadas estão o PEBD e o PEAD. O PEBD, na forma de filmes, possui boas propriedades óticas e boa processabilidade, porém, baixa resistência mecânica, enquanto, o PEAD possui propriedades óticas pobres, mas boa resistência mecânica. Assim, é comum a fabricação de filmes multicamadas obtidos a partir dos dois tipos de polietileno unidos pelo processo de laminação, visando à obtenção de filmes com propriedades melhoradas e desejadas para aplicações em embalagens de alimentos (COELHO et al., 2020; CONCEIÇÃO et al., 2019).

O PEBD apresenta propriedades importantes do ponto de vista industrial, como tenacidade à temperatura ambiente e a baixas temperaturas, excelente resistência, ótimas propriedades de isolamento e baixa permeação de vapor d'água (COELHO et al., 2020).

A estrutura cristalina do PEBD é a mais simples dentre os polímeros, possui estrutura em zig-zag com maior teor de ramificações, sendo constituída

pela repetição do monômero $(CH_2)_n$ (Figura 3). O PEBD é parcialmente cristalino (50-60%), sua temperatura de fusão (T_m) em torno de 115 °C. Este polietileno contém cadeias ramificadas, sendo que as ramificações são, na maioria das vezes, tão longas quanto à cadeia principal do polímero. A presença de ramificações determina o grau de cristalização, a temperatura de transição vítrea (T_g) e afeta os parâmetros cristalográficos, tais como o tamanho dos cristalitos (BARBOSA et al., 2016; BRASKEM, 2021a; ESMERALDO et al., 2022).

Figura 3 – Estrutura molecular do PEBD



Fonte: Esmeraldo et al. (2022)

A T_m é a temperatura em que desaparecem as regiões cristalinas, com a fusão dos cristalitos, passando o polímero para o estado fundido (WANG et al., 2021).

Já o PEAD apresenta um baixo teor de ramificações (Figura 3), sendo que sua T_m é de cerca de 135 °C. Devido à cristalinidade e à diferença de índice de refração entre as fases amorfa e cristalina, os filmes de PEAD são translúcidos e menos transparentes que os filmes de PEBD. O aumento no teor de ramificações reduz a cristalinidade e é acompanhado por variações significativas das características mecânicas. O PEAD e o PEBD têm muitas aplicações em comum, mas em geral, o PEAD é mais duro e resistente e o PEBD é mais flexível e transparente (GARY, 2018; HUANG et al., 2022; SAMADAM et al., 2022).

Os polietilenos se destacam na produção de filmes finos devido a sua alta capacidade de formar películas finas, também por ser um material de fácil processamento, por não exigir secagem prévia quando puro e não necessita de equipamentos especiais para o processamento (ROBERT et al., 2003).

2.2.1.2 Polietileno verde – *l'm green*TM

O polietileno verde pode ser definido como um biopolímero termoplástico,

que é produzido a partir da polimerização do eteno (C_2H_4) gasoso. Enquanto, o polietileno tradicional é fabricado, a partir de matérias-primas fósseis tal como o petróleo ou o gás natural, o plástico verde, também conhecido por Polietileno *l'm green*TM, é fabricado a partir de uma matéria-prima renovável que é a cana-de-açúcar brasileira (ZAMBANINI *et al.*, 2014).

O processo de fabricação do PE verde começa na plantação de cana-de-açúcar, que quando colhida vai para uma usina, onde passa por processos de moagem, clarificação, fermentação e destilação a fim de se obter o etanol. O etanol é submetido ao processo de desidratação, no qual a molécula de álcool ao perder a molécula de água transforma-se em eteno (BRASKEM, 2021b; ZAMBANINI *et al.*, 2014). Depois disso, o processo segue da mesma forma que na produção do polietileno petroquímico, no qual o eteno segue para o reator de polimerização, depois o polímero em pó vai para uma extrusora, sendo peletizado e estando pronto para ser comercializado (BRASKEM, 2021b; ZAMBANINI *et al.*, 2014).

A principal vantagem do polietileno verde perante o meio ambiente é que por ser feito a partir do etanol da cana-de-açúcar, contribui na redução de CO_2 , isso porque a cana de açúcar utilizada na produção do etanol consegue capturar o CO_2 da atmosfera no processo de fotossíntese (HELLVIG *et al.*, 2020; ZAMBANINI *et al.*, 2014).

O PE verde possui propriedades similares às do polietileno petroquímico, tais como densidade, resistência mecânica e aparência, além de características muito semelhantes de processabilidade. O PE verde não é um polímero biodegradável, porém é 100% reciclável com o uso das mesmas etapas de reciclagem já desenvolvidas para as resinas convencionais (BRASKEM, 2021b; HELLVIG *et al.*, 2020; ZAMBANINI *et al.*, 2014).

No processo produtivo, a substituição ou adição de polietileno verde ao polietileno tradicional não exige investimento adicional em maquinaria de transformação de plásticos (BRASKEM, 2021b).

2.2.1.3 Poli(tereftalato de etileno) – PET

O PET é uma resina popular para uso em embalagens, principalmente no segmento de embalagens rígidas e flexíveis. É conhecido desde a década de

30, porém, a primeira síntese do polímero com alta massa molecular foi em 1942, onde foi reconhecido o potencial para aplicação como fibra. O PET biorientado tornou-se disponível nos anos 60, com grande aceitação para embalar alimentos (FAN et al., 2021; GAN et al., 2021; MAZZUCA et al., 2021).

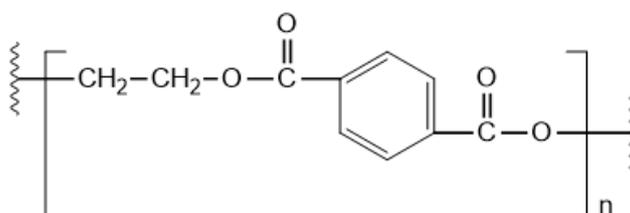
O PET apresenta elevada resistência mecânica, aparência nobre (brilho e transparência), barreira a gases, entre outras (GAN et al., 2021).

Uma desvantagem é que ele possui baixa força de adesão, o que o torna um material difícil de ser processado por extrusão por sopro. Para possibilitar a extrusão por sopro é necessário via copolimerização aumentar a massa molecular do material e com isso aumentar sua força de adesão (GAN et al., 2021; MAZZUCA et al., 2021).

O PET tem uso frequente em embalagens de alimentos, bebidas, óleos e outras, seu uso é acentuado porque apresenta alta transparência, boas propriedades mecânicas e de barreira a gases, baixa massa molar e facilidade de reciclagem se comparado ao vidro por exemplo (DJAPOVIC et al., 2021).

A estrutura molecular do PET é apresentada na Figura 4.

Figura 4 – Estrutura molecular do PET



Fonte: Adaptado de Crippa (2020)

2.2.1.4 Adesivos

Os filmes multicamadas são produzidos por processos de coextrusão ou laminação, com polímeros quimicamente diferentes. Neste contexto, pode ser necessário um terceiro componente, que é o adesivo para uma boa adesão entre as camadas (CONCEIÇÃO et al., 2019).

O adesivo é definido como uma substância capaz de unir dois materiais, sejam estes papel, vidro, plástico, metal, cerâmica ou qualquer combinação destes (LEI et al., 2022; PENG et al., 2020). O adesivo é utilizado para unir duas superfícies, por isso ele deve aderir à superfície de cada substrato através da

força de ligação adesiva e apresentar uma força de atração interna de suas moléculas grande o suficiente para atender aos requisitos da aplicação (força de ligação coesiva) (CONCEIÇÃO et al., 2019; WANG et al., 2016).

Nas embalagens multicamadas poliméricas, os adesivos ocupam as camadas intermediárias e são constituídos de polímeros que possuem adesão com as camadas de polímeros que os cercam. Quando as camadas são unidas por coextrusão, elas só podem ser separadas de modo destrutivo (CONCEIÇÃO et al., 2019; GAN et al., 2021).

Os adesivos são classificados pelo tipo de polímero, tipo de solvente utilizado, categoria de aplicação e mecanismo de cura que é a classificação mais usual. A cura é o processo de desenvolvimento das ligações por meio de mecanismos físico-químico ou químicos (WANG et al., 2016; LEMOS, 2004).

Os mecanismos de cura dos adesivos podem ser sem e com reação química, sendo que os que possuem cura sem reação química são classificados por adesivos *hot melt*, de contato e sensíveis à pressão. Enquanto, os adesivos com cura por reação química são os poliuretânicos, epóxi, silicone e metacrilatos (LEMOS, 2004).

No processo de laminação de embalagens multicamadas, o adesivo mais utilizado para união das camadas são os poliuretânicos, pois apresentam cura rápida, altas resistências mecânica e à umidade e podem ser manipulados em temperatura ambiente (LEMOS, 2004). O poliuretano é um material termoendurecido, diferente do polietileno que é um material termoplástico, isso significa que quando o poliuretano passa pelo processo de cura e é endurecido e não pode mais ser derretido e transformado em um item diferente, o contrário ocorre com o polietileno (BURGOS et al., 2022; SANTOS et al., 2021).

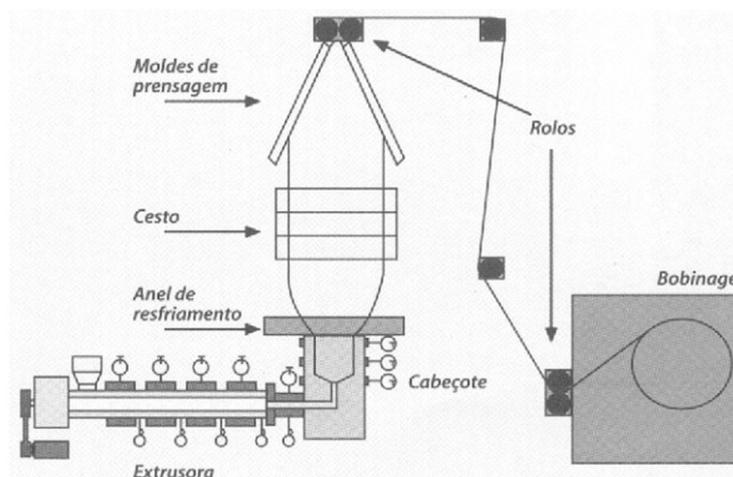
2.2.2 Extrusão por sopro e tratamento por descarga corona de filmes poliméricos

No processo de extrusão, a resina termoplástica é introduzida em um cilindro aquecido e o material plástico já amolecido é forçado, por uma rosca ou parafuso rotativo, a entrar através de uma abertura em uma matriz, para a obtenção de formas contínuas. Quando a peça sai do molde, é resfriada abaixo da T_g do material, assegurando a estabilidade dimensional. O resfriamento é realizado com jato de ar ou com água (CANTOR, 2018; ZHANG et al., 2019).

Os filmes soprados são produzidos via extrusão do polímero fundido, na forma de um tubo, através de uma matriz anelar, no centro da qual injeta-se ar, inflando o tubo até atingir um diâmetro maior, que se transforma em uma “bolha”. Depois, as paredes são estiradas na circunferência através do ar injetado e na vertical, por rolos puxadores, ao mesmo tempo são resfriadas, resultando em um filme com orientação biaxial (JIAN et al., 2019; ZHANG et al., 2019).

Na Figura 5 pode ser observado o esquema do processo de extrusão de filmes por sopro utilizado na produção de embalagens, como as de ração animal.

Figura 5 - Esquema de uma extrusora de sopro para filmes



Fonte: Adaptado de Cantor (2018)

Os parâmetros mais importantes do processo de extrusão por sopro são: a razão de sopro (R_f/R_0 , onde R_f = raio final do filme soprado e R_0 = raio inicial do filme); a razão de estiramento (V/V_0 , onde V = velocidade de puxamento e V_0 = velocidade na saída da matriz) e a linha de resfriamento (JIAN et al., 2019).

A extrusão possibilita reduzir a espessura final de um filme, mantendo-o ou até melhorando o seu desempenho final. O uso da extrusão permite ao fabricante otimizar a utilização dos polietilenos de alto desempenho, representando uma vantagem competitiva para o transformador (TAJEDDIN et al., 2020; ZHANG et al., 2022).

2.2.3 Tratamento por descarga corona

Os plásticos usados nas embalagens de ração, são materiais que

apresentam superfícies quimicamente inertes, não são porosos e possuem baixa tensão superficial, tornando-os não receptivos à aderência de outros substratos, tintas, revestimentos e adesivos (SUN, 2020; LEMOS 2004).

Entre os polímeros, as poliolefinas que possuem ampla aplicação em embalagens, têm um problema considerado intrínseco, que é sua baixa energia superficial, que varia em torno de 31 e 32 dinas/cm para o PE e o PP, respectivamente. Por este motivo, os filmes fabricados com esses materiais são frequentemente submetidos a diferentes tratamentos superficiais com objetivo de alterar sua superfície e melhorar sua molhabilidade, a fim de favorecer a interação da superfície com os solventes, adesivos, revestimentos e outros polímeros (HERNANDEZ-PEREZ et al., 2021; SUNDRIYAL et al., 2020).

Os tratamentos superficiais objetivam melhorar a ancoragem de tinta, dos adesivos, da metalização, entre outros. A molhabilidade é a tendência que um líquido tem de se espalhar sobre uma superfície e ela é medida pelo ângulo de contato entre o líquido e a superfície. A literatura explica que quanto menor o ângulo de contato, maior é a facilidade do líquido em se espalhar na superfície e maior é a energia superficial do substrato (DUARTE, 2014; HAN et al., 2015).

A energia superficial de um filme plástico deve ser de 7 a 10 dinas/cm superior à tensão superficial do solvente ou líquido com o qual deseja interagir. Um exemplo é se uma tinta de impressão tiver tensão superficial de 30 dinas/cm, está só irá aderir com eficácia adequada se o filme apresentar energia superficial superior a 37 dinas/cm. Para elevar a energia superficial dos filmes, estes são submetidos a tratamentos de superfície (COLTRO et al., 2001).

São diversos tratamentos superficiais realizados em polímeros, estes são: tratamento por chama, por descarga corona e por plasma. Todos eles são semelhantes quanto ao aspecto de que o gás na superfície do substrato é ionizado ou com a ajuda de um campo elétrico ou por meio de uma reação química. As diferenças entre os tratamentos estão no método de ionização, na densidade e na temperatura dos elétrons que bombardeiam a superfície sob tratamento (DUARTE, 2014; HAN et al., 2015; TAMAI et al., 2019).

Em relação à durabilidade do tratamento superficial, ela pode variar de acordo com o polímero analisado, porque enquanto em alguns polímeros o tratamento superficial se mantém por várias semanas, em outros o tratamento desaparece da superfície em apenas alguns dias ou até horas. As principais

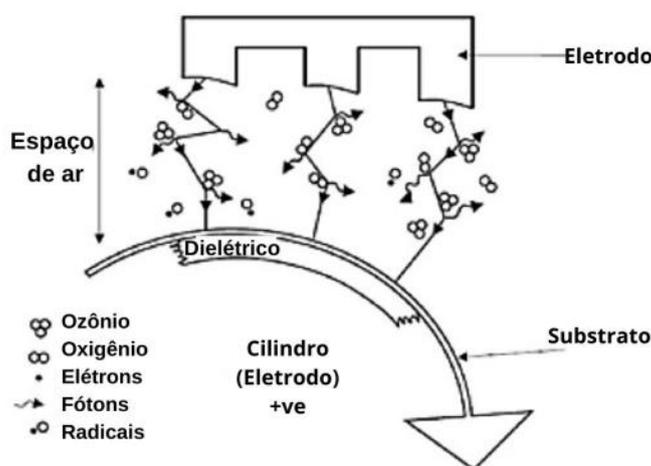
razões para a redução de eficiência do tratamento superficial é a recombinação dos grupos ativos superficiais, assim como a migração destes para o interior do material (HAN et al., 2015; POPELKA et al., 2018; SELLIN, 2002; SUNDRIYAL et al., 2020).

O tratamento por descarga corona é definido como sendo uma modificação química e eletrônica da superfície de um material plástico, para alterar sua capacidade de adesão e melhorar suas propriedades de espalhamento (molhabilidade) de um líquido na superfície, conhecida como molhabilidade (DUARTE, 2014; TIKKER et al., 2022).

É um tratamento que é bastante conhecido e aceito principalmente por ser relativamente simples e com vasta utilização no tratamento de filmes poliméricos. É utilizado para melhorar a capacidade de impressão e adesão de tintas, adesivos, entre outros a superfícies dos filmes poliméricos (PREIS, 2022).

Em atmosfera ambiente, a descarga corona é composta de íons, elétrons e espécies excitadas de oxigênio e nitrogênio, com energia suficiente para quebrar as ligações carbono-carbono e as ligações carbono-hidrogênio gerando radicais livres. Os radicais livres reagem com átomos de oxigênio e ozônio, a fim de formar grupos químicos contendo oxigênio nas superfícies poliméricas, como mostra a Figura 6 (POPELKA et al., 2018; SELLIN, 2002; SUN, 2020).

Figura 6 - Ilustração do processo de descarga corona



Fonte: Tikker et al. (2022)

Este tratamento promove três fenômenos distintos na superfície dos materiais poliméricos: o primeiro é a descarga elétrica, que simultaneamente provoca a ionização do ar e a formação de ozônio. Esta atmosfera que é criada

é extremamente oxidante e gera grupos químicos muito mais polares que a cadeia original. Entre os grupos que são formados, os que se destacam são: grupo carbonilo (-C=O-), carbóxico (HOOC-), hidroperóxido (HOO-) e hidroxilo (HO-), todos eles possuem relevantes níveis de forças de polarização contra as predominantes forças de dispersão (ZANET et al., 2022; DUARTE, 2014; POPELKA et al., 2018).

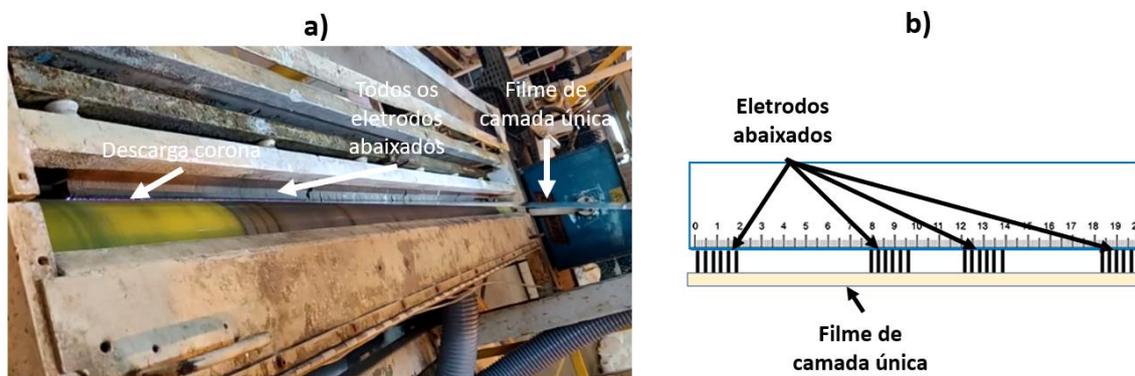
Outro fenômeno que ocorre e que consegue explicar melhor a printabilidade após o tratamento corona é que alguns dos radicais formados (por exemplo: carbonilo (-C=O-), carbóxico (HOOC-), hidroperóxido (HOO-) e hidroxilo (HO-) apresentam alta reatividade e podem reagir com a estrutura do polímero tratado, que já está com uma maior presença de grupos reativos. Se a impressão ocorrer logo em seguida do tratamento, é possível que haja maior disponibilidade de grupos reativos para provocar ligações cruzadas com a tinta, aumentando a força de adesão.

O terceiro fenômeno que ocorre é um aumento na rugosidade do filme, que gera um efeito positivo, porque quanto mais superfície, maior o somatório de energia por área macroscópica (ZANET et al., 2022; LOUZI, 2019; POPELKA et al., 2018).

A molhabilidade na superfície que é gerada pelo aumento da tensão superficial, desempenha uma função importante, porque além de ser um dos princípios básicos da adesão, ela resulta em boa qualidade de impressão sobre a superfície, porque permite uma distribuição uniforme da tinta na superfície do polímero (ZANET et al., 2022; LOUZI, 2019).

O tratamento por descarga corona representa um custo elevado na fabricação de embalagens. Por este motivo, em algumas situações o tratamento de superfície do filme extrudado pode ser total ou parcial, a depender do acordado entre cliente/fornecedor. Em alguns casos, o filme recebe o tratamento em toda sua superfície, como mostrado na Figura 7 (a) e em outros o filme é tratado apenas na faixa solicitada pelo cliente. O tratamento de uma área parcial é feito deixando apenas alguns eletrodos abaixados na região que se deseja tratar, conforme mostrado na Figura 7 (b). O ajuste é feito pelo operador que realiza as medidas e deixa os eletrodos abaixados ou levantados. A medida é feita considerando a borda do filme de referência (LEMOS, 2004; PIVA, 2014).

Figura 7 - Aplicação do tratamento corona em filme: (a) superfície inteira do filme recebendo tratamento por descarga corona, com todos os eletrodos abaixados; (b) filme recebendo descarga corona em área parcial, alguns eletrodos abaixados



Fonte: Elaborada pela autora (2022)

Alguns parâmetros utilizados no tratamento por descarga corona podem ter uma influência direta sobre o resultado e eficiência do tratamento, estes fatores são: a potência de tratamento (W), o tempo de exposição (s) e a distância do eletrodo até o filme (mm) (MAZZOLA et al., 2010).

2.2.4 Impressão flexográfica

A impressão flexográfica começa a dar forma ao produto, que neste caso são as embalagens de ração, nesta etapa a arte escolhida pelo cliente é repassada para o filme que posteriormente, será encaminhada aos outros setores (FIORI, 2013; PIVA, 2014).

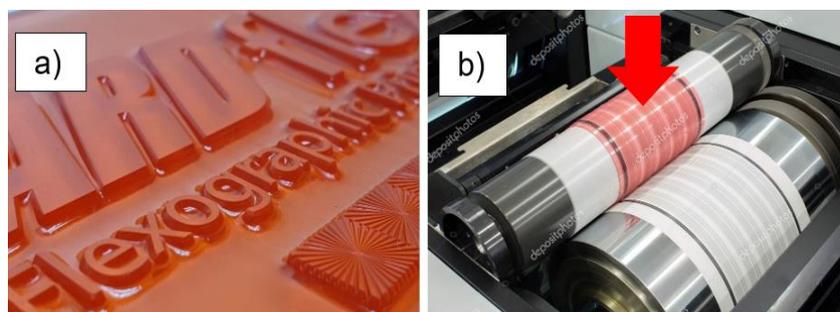
Neste processo, ocorre a distribuição da tinta do tinteiro sobre uma peça de cerâmica chamada de anilox ou rolo dosador, que por sua vez garante a transferência de tinta na quantidade ideal para o clichê, representado na Figura 8 (a), fixo em um porta clichê, representado na Figura 8 (b), garantindo que uma quantidade ideal de tinta seja transferida (LEMOS, 2004; PIVA, 2014).

Posteriormente, o anilox transfere a tinta para o clichê (Figura 9 a), este transfere a imagem para o filme que está sofrendo pressão de outro rolo e a imagem é transferida para o filme como se fosse um carimbo.

O somatório de tintas base dispostas uma a uma sobre o filme dão a cor necessária e formam a arte solicitada pelo cliente. Na Figura 9 (b) observa-se as cores base depositadas uma a uma sobre o filme e na Figura 9 (c) é possível ver

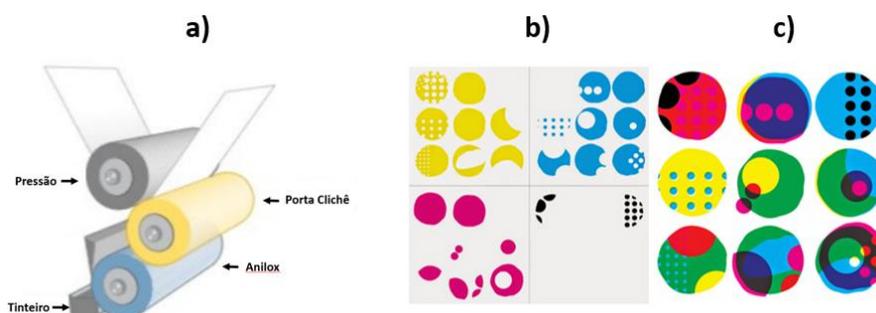
a arte final com todas as tintas dispostas. As cores base utilizadas são: ciano, magenta, amarelo e preto (FIORI, 2013).

Figura 8 - Impressão flexográfica com o uso de clichê: (a) clichê; (b) Clichê no porta clichê



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

Figura 9 – (a) Imagem de impressão flexográfica; (b) deposição das tintas base; (c) arte final



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

2.2.5 Laminação

A laminação é aplicada quando há o objetivo de unir os materiais, para somar suas propriedades, resultando em um filme com multicamadas que entrega diferentes características. Um exemplo é a conservação das propriedades organolépticas dos alimentos e uma embalagem mais flexível e resistente, que para tal, exige a junção de camadas de alguns polímeros, como por exemplo, PE com PET, PE com PEAD, entre outros (KONG et al., 2022).

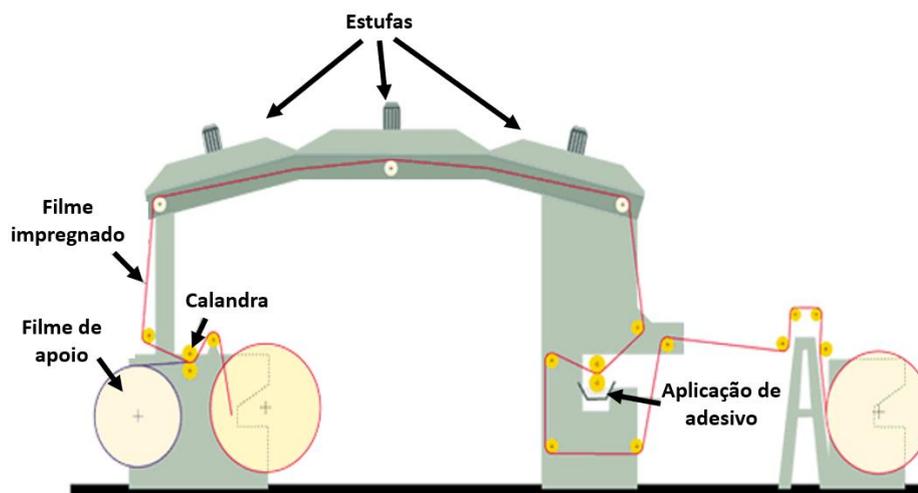
Nos filmes analisados neste estudo, a laminação é utilizada para unir os filmes, sendo que um dos filmes recebe a tinta da flexografia sobre a sua superfície e depois ele é unido com o auxílio do adesivo ao filme auxiliar para

agregar propriedades a embalagem. Este processo acontece para unir o filme de PEAD na camada externa com o filme composto pela mistura de PEBD petroquímico (PEBDp) e PEBD verde (PEBDv) na camada externa e também para unir o filme de PEBD com o filme de PET.

O processo de laminação inicia-se transferindo a mistura de cola e catalisador (poliuretano) para um dos filmes, que, posteriormente, passa por um túnel de secagem e em seguida, é pressionado por meio de rolos tensionados que prensam um filme contra o outro. Com isso, é realizada a junção dos filmes, como mostrado na Figura 10. O filme que resulta deste processo é bobinado e colocado em repouso por algumas horas para que ocorra a cura do material. Este tempo varia, dependendo do tipo de cola/catalisador aplicados na união dos filmes (KONG et al., 2022; MUDZI et al., 2022).

Após a cura, a bobina de filme pode ser encaminhada novamente para laminação a fim de unir-se com um novo filme para agregar propriedades. Se os filmes desejados já estiverem unidos conforme solicitação do cliente, eles são direcionados ao setor de corte e solda. Se realizada a adição de mais uma camada de material, a bobina precisa voltar a repousar (SELKE et al., 2021, PIVA, 2014).

Figura 10 – Esquema do processo de laminação de filmes



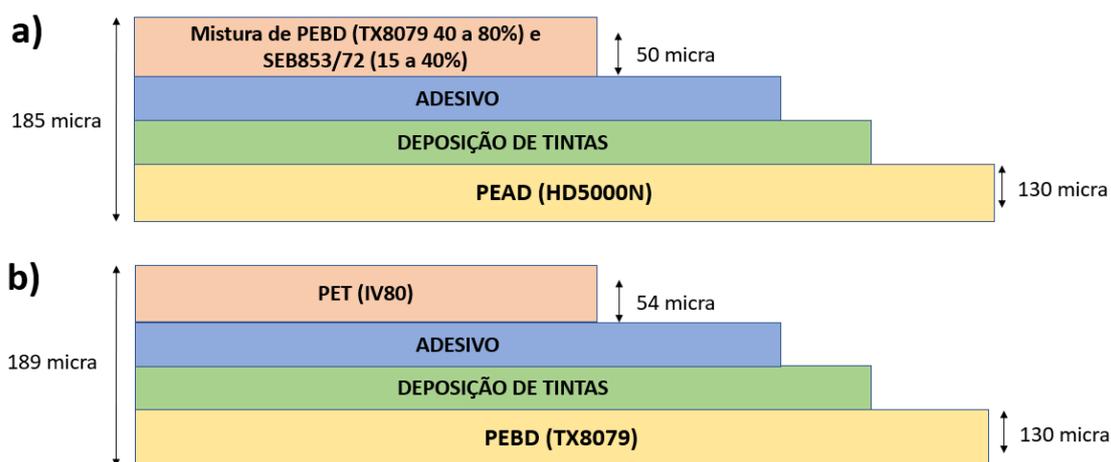
Fonte: Adaptado de (PIVA, 2014)

Para unir os filmes, algumas variações na fixação podem ser utilizadas: pode-se utilizar cola/catalisador, cola/solvente ou filme adesivo, sendo que nos três casos, as opções são adicionadas entre os filmes e fim de tornar as camadas

inseparáveis, o adesivo de união das camadas é especificado de acordo com a aplicação, com o objetivo, com o produto que será embalado entre outras especificações prévias (SELKE et al., 2021).

O filme resultante de laminação se assemelha ao mostrado na Figura 11 (a) composto por PEAD na camada interna e uma mistura de PEBD petroquímico (PEBDp) e PEBD verde (PEBDv) na camada externa e 11 (b) composto por PEBD na camada interna e PET na camada externa. A variação pode ocorrer na quantidade de camadas e sequência de sobreposição, que variam de acordo com o objetivo.

Figura 11 – Tipos de filmes avaliados neste estudo (a) filme composto por PEAD na camada interna e mistura de PEBDp com PEBDv na camada externa; (b) filme composto por PEBD na camada interna e PET na camada externa.



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

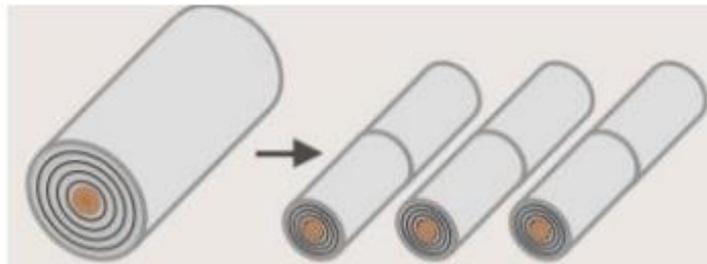
2.2.6 Rebobinadeira

Feito a laminação e descanso dos filmes, as bobinas são encaminhadas para a rebobinadeira, que pode ser o processo final de acabamento antes do envio ao cliente ou a etapa de preparo para envio das bobinas ao setor de corte e solda. Em casos em que o cliente compra a embalagem pronta é necessário fazer o processo de corte e solda. Se o cliente produzir a embalagem *in loco* no momento do envase da ração, é feito apenas o rebobinamento e o envio da bobina ao cliente (FIORI, 2013; PIVA, 2014).

Nesta etapa, a bobina mãe é colocada na máquina rebobinadeira que por meio de refiles, faz o ajuste final de largura do filme, conforme pedido do cliente

e ainda, com a utilização de uma fotocélula, divide a bobina mãe em bobinas “filhas” ou menores (Figura 12) (FIORI, 2013; PIVA, 2014).

Figura 12 - Exemplo de rebobinagem



Fonte: Adaptado de Fiori (2013).

2.2.7 Corte e solda

Quando o cliente solicita a sacaria pronta, as bobinas são enviadas ao setor de corte e solda, onde as embalagens (sacaria) ganham a forma final. A máquina de corte e solda utiliza a bobina proveniente do setor de rebobinagem (Figura 13) (FIORI, 2013).

Figura 13 - Máquina de corte e solda



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

Se o cliente solicitar acabamento nas embalagens (adição de zíper ou válvula), elas são enviadas ao setor de acabamento. Caso contrário, são acondicionadas em paletes protegidos e enviadas ao cliente (FIORI, 2013; PIVA, 2014).

2.2.8 Acabamento

Em casos em que o cliente solicita a embalagem com zíper ou válvulas, os sacos são enviados ao setor de acabamento, onde é feita a aplicação das válvulas (Figura 14 a) e dos zíperes (Figura 14 b). Posteriormente, o material é preparado em caixas e paletes e enviado ao cliente.

Figura 14 – (a) válvula na embalagem e (b) zíper na embalagem



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

2.3 Tecnologia Jato de Tinta Contínua (CIJ)

A tecnologia de jato de tinta permite a entrega de tinta líquida a um substrato (por exemplo, uma embalagem polimérica), no qual apenas as gotas de tinta entram em contato. A cabeça de impressão não precisa estar em contato com o produto. Com base nisso, esta tecnologia é conhecida como um método de impressão sem impacto (YEATES et al., 2012).

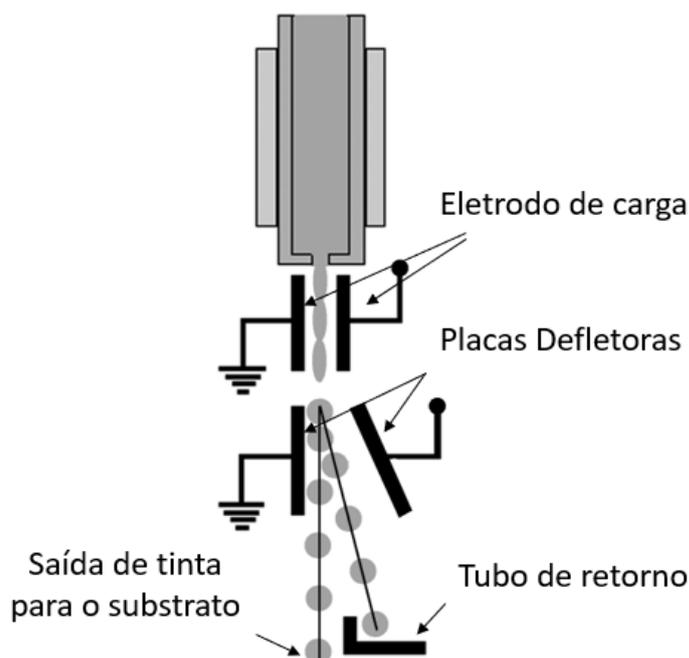
A teoria fundamental por trás da tecnologia de jato de tinta foi desenvolvida no final do século XIX por Lord Rayleigh (RAYLEIGH, 1878), mas a aplicação da tecnologia começou no final do ano de 1950. A tecnologia de impressão por jato contínuo de tinta, tem três componentes básicos, sendo que todos precisam funcionar bem para produzir gotas de impressão e adesão aceitáveis. Os três componentes são: a cabeça de impressão, a tinta e o meio (WHEELER et al., 2014; YEATES et al., 2012).

No CIJ, a tinta é esguichada pelos bicos a uma velocidade constante, aplicando uma pressão constante. O jato de tinta é naturalmente instável e ainda não está em forma de gotículas logo após a saída do jato do bico de impressão. Na sequência, através do eletrodo de carga ocorre a formação das gotas bem

definidas e o carregamento elétrico. Em seguida, as gotas passam através das placas defletoras, que geram um campo elétrico capaz de controlar a trajetória das gotículas, definindo quais serão direcionadas ao substrato e quais serão direcionadas ao tubo de retorno para aproveitamento das gotas, a depender da mensagem definida previamente. O nome 'contínuo' se origina no fato de que as gotas são ejetadas o tempo todo. No jato de tinta DOD (*Drop-on-Demand*), as gotas são ejetadas apenas quando é necessário para formar a imagem, no restante segue a mesma metodologia (LINX, 2018; FREIRE, 2006).

A tecnologia de jato de tinta é classificada em duas grandes classes: Jato de Tinta Contínuo (do inglês: *Continuous Ink Jet - CIJ*) representada na Figura 15, mais utilizada no mercado atualmente e a Jato de Tinta *Drop-on-Demand* (DOD)(LUO, 2022).

Figura 15 - *Continuous Ink Jet* - deflexão binária



Fonte: Adaptado de FREIRE (2006)

2.3.1 Tintas utilizadas para codificação *in loco*

No Brasil, as tintas mais utilizadas para codificação em embalagens flexíveis multicamadas são as tintas Linx ink 1014 com alta aderência em polímeros e tempo de secagem rápido. Outra tinta com ampla utilização é a Linx

ink 3203 que possui boa aderência em polímeros. A terceira tinta com vasta utilização na indústria brasileira é a Linx ink 1063 com alta aderência em superfícies expostas a gordura. As 3 tintas avaliadas possuem a mesma base de pigmentação composta por complexo de cromo III.

As tintas avaliadas são conhecidas como tintas com cura por evaporação do solvente ou tintas reversíveis.

2.3.1.1 Tinta LINX ink 1014

A Linx ink 1014 é uma tinta de secagem rápida indicada para qualquer superfície plástica livre de gordura, por exemplo: cobertura de cabeamento, extrusões e molduras plásticas, filmes plásticos, tampas, *blisters*, garrafas e filmes compostos. A tinta apresenta alta aderência em polímeros, como por exemplo no PP, PEBD, PEAD, PET, entre outros.

O diluente utilizado junto desta tinta é a base de metil etil cetona, produto controlado pela polícia federal (LINX, 2012a, 2018). A tinta possui tempo de secagem entre 1 e 2 s, a temperatura ideal para uso em operação é entre 5 e 45 °C, é resistente à água, vinagre, detergente, fluido de corte, gasolina e parafina.

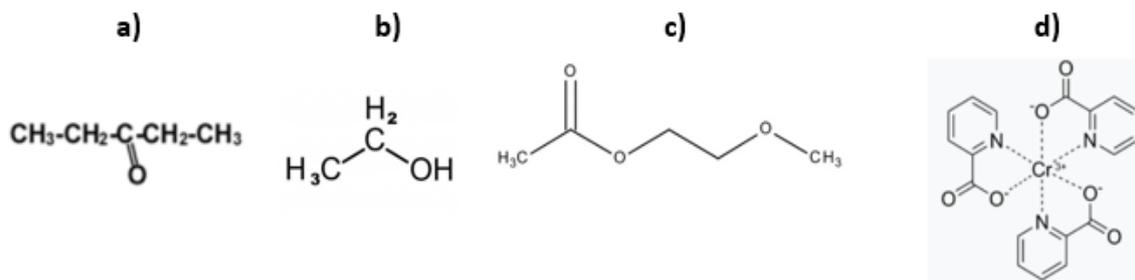
Em termos de propriedades físicas e químicas, apresenta ponto de ebulição inicial de 80 °C a 1 atm, densidade relativa de 0,85 a 0,95 kg/m³, viscosidade de 2 a 5 mPA, ambas considerando a temperatura de referência igual a 20 °C.

Possui em sua composição metiletilcetona na proporção de 60 a 100%, hidroxipropionato de etila na proporção de 1 a 5% e corante (complexo de cromo iii) sendo de 1 a 10%.

Na Figura 16 podem ser observadas as moléculas que compõe a LINX ink 1014. Em relação ao corante (composto por complexo de cromo III), sua composição é uma aproximação, já que o fabricante não especifica quais elementos de fato estão presentes nele.

Esta tinta é à base de solvente, neste caso, após a aplicação no substrato, o solvente evapora e as moléculas de ligante ligam-se entre si e ao substrato para formar a película seca (reversível). Esta e as demais tintas deste trabalho possuem cura por evaporação do solvente.

Figura 17 - Moléculas dos componentes da composição da tinta 3203: (a) dietilcetona; (b) etanol; (c) acetato de metoxietilo; (d) complexo de cromo (III)



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

2.3.1.3 Tinta LINX ink 1063

A Linx ink 1063 é uma tinta utilizada para codificações na superfície de alimentos que possuem uma camada leve de condensação ou graxa. A tinta apresenta alta aderência em polímeros, como por exemplo no PP, PEBD, PEAD, PET, entre outros, mesmo com películas finas de graxa (LINX, 2012a, 2018).

O diluente utilizado junto desta tinta é a base de metil etil cetona, produto controlado pela polícia federal de acordo com as leis Brasileiras (LINX, 2012a, 2018).

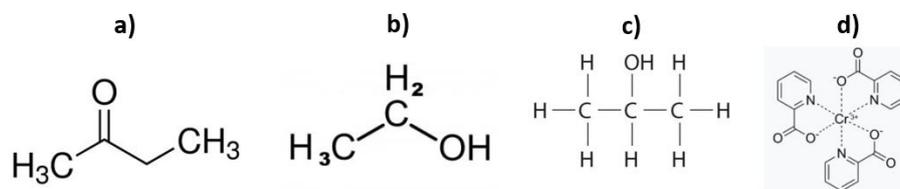
Esta tinta possui tempo de secagem entre 1 e 2 s, a temperatura ideal para uso em operação é entre 5 e 45 °C, é resistente à água, vinagre, detergente, fluido de corte, gasolina e parafina (LINX, 2012a, 2018).

Em termos de propriedades físicas e químicas, apresenta ponto de ebulição inicial de 80 °C a 1 atm, densidade relativa de 0,82 a 0,96 kg/m³, viscosidade de 2 a 5 mPA, ambas considerando a temperatura de referência igual a 25 °C (LINX, 2012a, 2018).

Possui em sua composição metiletilcetona na proporção de 60% a 80%, corante (composto por complexo de cromo III) entre 5% e 10%, etanol entre 1% e 5%, propanol na proporção de 1% a 5% e acetato de etilo entre 1% e 5% (LINX, 2017).

Na Figura 18 podem ser observadas as moléculas que compõem a tinta LINX ink 1063. Em relação ao corante, a molécula de complexo de cromo (III) é uma aproximação, já que a fabricante não especifica quais elementos de fato estão presentes no corante.

Figura 18 - Moléculas dos componentes da composição da tinta 1063: (a) metiletilcetona; (b) etanol; (c) propanol; (d) complexo de cromo (III)



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

2.3.1.4 Aderência das tintas nos substratos

Alguns fabricantes de tintas para uso junto a tecnologia de impressão por jato de tinta (ink jet) (LINX, DOMINO, VIDEOJET), explicam que a aderência da tinta sobre substratos poliméricos depende do resultado da interação física e química entre a tinta e o substrato (VIDEOJET, 2022; DOMINOJET, 2020; LINX, 2017).

Um fator que é relevante para uma boa aderência é a área da superfície de contato entre a tinta e o substrato. Quanto maior for a área de contato, melhor será a aderência, esta área de contato é influenciada pela energia superficial do substrato. Uma superfície mais áspera, ou mais texturizada permite que as tintas tenham uma maior área de superfície para aderir e melhorar a adesão entre tinta/substrato (VIDEOJET, 2022, LINX, 2017).

Os fabricantes explicam que substratos com altas energias de superfície exibirão um bom espalhamento da gota, enquanto as energias de superfície baixas terão um espalhamento ruim da gota, afetando na aderência das tintas sobre a superfície (LINX 2017; VIDEOJET, 2022).

Alguns fabricantes vão além, explicando que as tintas base solvente para codificação normalmente tem uma tensão superficial em torno de 22 a 25 dinas/cm e é uma diretriz geral que a energia superficial do substrato deve ser 10 unidades mais alta do que a tinta para obter um bom espalhamento da gota sobre a superfície, e como consequência obter uma boa aderência da tinta sobre o substrato, resistente inclusive as interações físicas (atrito) (VIDEOJET, 2022).

Alguns fabricantes de tintas para codificação (marcação de validade, lote, entre outras informações) indicam o uso de tratamentos de superfície como corona ou plasma que pode aumentar a tensão superficial de muitos tipos de

plásticos e promover uma melhor aderência (VIDEOJET, 2022; DOMINOJET, 2020; LINX, 2017).

Já em relação a interação química entre a tinta e os substratos, alguns fabricantes informam que as tintas são formuladas com uma variedade de resinas diferentes, e cada um dos componentes tem mais ou menos interação com diferentes tipos de polímeros, a depender da combinação das estruturas químicas. Em relação as interações químicas, os fabricantes informam que ele afeta principalmente no tempo de secagem, mas afetam muito pouco ou nada na aderência da tinta sob o substrato (VIDEOJET, 2022).

Os fabricantes de tintas informam que a melhor forma de se ter certeza da adesão ou não é fazendo alguns testes na prática, sendo indicados três testes, o de fricção de dedos para pressionar e atritar um substrato sob outro, o teste da fita (nenhum dos fabricantes especifica qual fita deve ser usada) e o teste de abrasão, que consiste em esfregar um material mais abrasivo (papel *kraft* ou papelão) no código (VIDEOJET, 2022).

2.4 Codificação e envase da ração

Quando as embalagens chegam ao cliente, ele faz o envase de ração, e a codificação das embalagens com os dados variáveis que são a validade, lote e data de fabricação e despacha o produto para os pontos de venda. Na Figura 19 observa-se o fluxograma do processo (BIANCO et al., 2019).

Figura 19 - Fluxograma de envase, codificação e despacho da ração aos pontos de venda



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

A primeira etapa consiste no recebimento das embalagens. Neste momento, as embalagens podem estar já formadas ou em formatos de bobina se o cliente fizer a formação da embalagem *in loco*. Em vários casos, as embalagens ou bobinas podem ficar armazenadas no cliente por um longo período, superior a 2 meses (KUFFEL, 2020).

A segunda etapa consiste em codificar as embalagens de ração na parte externa da embalagem, segundos antes do envase, isso porque a codificação refere-se a impressão de dados variáveis que devêm ser visíveis ao consumidor e impressos no momento da produção (data de fabricação, validade e lote). A codificadora utilizada no presente estudo é uma impressora que utiliza a tecnologia de impressão CIJ (Figura 20 a). Esta impressora se destaca neste tipo de aplicação por não exigir o contato da cabeça de impressão com o substrato (KUFFEL, 2020; LUO, 2022; LINX, 2018).

A codificação é feita acoplando o cabeçote de impressão antes da formação da embalagem, onde o filme corre de forma contínua. Na Figura 20 (b) observa-se uma indicação mostrando onde fica a cabeça de impressão que está imprimindo diretamente no filme (LINX, 2018).

Figura 20 – (a) Impressora CIJ Linx 8900 (*Ink Jet Linx 8900*); (b) Cabeçote de impressão imprimindo no filme antes de formar o saco



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

Finalizado o processo, a ração pode ser comercializada de três formas, em sacarias, em *big bags* e a granel. Quando o material é ensacado (produto que necessita do envase), deve ser feito em um recipiente propriamente preparado para o produto, com todos os dados expostos e visando à conservação máxima da ração (KUFFEL, 2020; LUO, 2022).

Uma exigência para que o produto seja vendido é que este atenda as

normas da ANVISA, com exposição de data de validade e fabricação na embalagem. Esta codificação, por sua vez, é feita *in loco*, porque é um dado variável que precisa ser impresso no momento do envase (DURANTE, 2017).

Posteriormente, o material é enviado para distribuição e venda. Nos pontos de venda, as embalagens são condicionadas umas sobre as outras, onde ficam expostas ao pó e a umidade por um período variável (KUFFEL, 2020).

2.5 Implicações das falhas de codificação em embalagens de ração animal

O estabelecimento que comercializa produtos impróprios ao consumo está sujeito a penalidades. De acordo com a lei nº. 8.137/1990, seção 2, artigo 7º, um produto é impróprio ao consumo quando o prazo de validade estiver vencido, ou quando o produto estiver deteriorado, adulterado, avariado, corrompido ou for nocivo à vida e à saúde, também, quando estiver em desacordo com as normas de fabricação, distribuição e apresentação (SENADO FEDERAL, 1990).

Quando uma embalagem de ração animal está exposta à venda e com ausência ou danos nas informações de validade e fabricação ela, está infringindo a lei nº. 8.137/1990. Quando irregularidades referentes a esta lei, seção 2, artigo 7º são verificadas, podem ser aplicadas multas, tanto pelo Procon quanto pela Vigilância Sanitária, ao vendedor e ao fabricante do produto, e se estes órgãos julgarem ser um caso grave, pode ocorrer a interdição do local que está fazendo a venda dos produtos não conformes (SILVA, 2017).

Por este motivo, quando se detecta a ausência ou má qualidade da codificação dos dados de validade e fabricação do produto, o estabelecimento que faz a venda notifica o fabricante para recolher a mercadoria. Este processo de recolher as embalagens e dar um destino aos produtos recolhidos, gera custos e desperdícios (FERREIRA et al., 2021).

Quando se recolhe um produto de baixo prazo de validade, como embalagens de ração animal, do supermercado por falta de informações, há grandes probabilidades do material ser descartado. Geralmente, o material orgânico (ração) é utilizado em composteiras ou destinado a aterros, enquanto as embalagens são destinadas a cooperativas de reciclagem. Isto ocorre, pois refazer toda a cadeia de produção em tempo hábil de levar o produto à prateleira

novamente pode não ser mais possível (SANTOS, 2022; SILVA, 2018).

Nos casos em que o produto recolhido possui tempo de validade maior, o mesmo pode ser reembalado e levado novamente ao supermercado, mas neste caso, as embalagens com defeitos na codificação precisam ser descartadas, sendo, geralmente, comercializadas para empresas de reciclagem de plásticos.

Além do desperdício das embalagens, existem os custos e implicações do retrabalho que gera o consumo de novos recursos naturais (matérias-primas, água, energia), despesas com transporte, etc. (KAZANCOGLU et al., 2021).

Cada vez mais empresas e governos de todo o mundo vêm caminhando em uma direção comum: os Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS) da ONU. A sociedade vem demandando por uma atuação socioambiental responsável por parte dos tomadores de decisão e do setor privado. As empresas desempenham papel fundamental na transformação dos ODS em práticas que impulsionem o desenvolvimento dos países, de forma a equilibrar a capacidade de suporte do planeta e o bem-estar social das populações. O alinhamento dos negócios aos ODS hoje é uma questão de sobrevivência para as empresas.

Buscar solucionar os problemas relatados anteriormente vão de encontro a algumas metas dos ODS (Objetivos do Desenvolvimento Sustentável) da ONU para 2030, principalmente, do ODS 12 - assegurar padrões de produção e consumo sustentáveis (ONU BRASIL, 2022). O desperdício do produto (ração animal) pela sua devolução por problemas na codificação da embalagem está relacionado à meta 12.3 - reduzir pela metade o desperdício de alimentos nos níveis de varejo e do consumidor, e reduzir as perdas de alimentos ao longo das cadeias de produção e abastecimento. O descarte de embalagens “novas” por falta de codificação adequada se relaciona à meta 12.5 - reduzir substancialmente a geração de resíduos por meio da prevenção, redução, reciclagem e reuso.

O ODS 9 - construir infraestruturas resilientes, promover a industrialização inclusiva e sustentável e fomentar a inovação, também está relacionado, mais especificamente a meta 9.4 - tornar as indústrias sustentáveis, com eficiência aumentada no uso de recursos através da adoção de processos industriais limpos e ambientalmente corretos (ONU BRASIL, 2022).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, foi realizada uma investigação sobre os principais fatores que poderiam afetar a adesão de três tintas *ink jet* (usadas para codificação) em embalagens multicamadas compostas por PEAD na camada interna e mistura de PEBDp e PEBDv na camada externa (amostras com tratamento por descarga corona e amostras sem o tratamento). Estas embalagens foram definidas para o estudo em função de apresentarem falhas na codificação nos postos de vendas da ração animal. Foram avaliadas também embalagens de PEBD na camada interna e PET na camada externa (ambos derivados do petróleo) para efeitos de comparação.

Para verificar os principais fatores que poderiam ocasionar falhas na codificação das embalagens poliméricas multicamadas contendo misturas de PEBDp e PEBDv na camada externa, foram realizadas pesquisa em literatura da área, consulta por telefone aos fabricantes das tintas de impressão *ink jet* e visitas em uma empresa fabricante de embalagens que apresentava falhas na codificação das mesmas e em uma empresa produtora de ração animal que utilizava tais embalagens. Nas visitas em cada empresa, foram verificadas todas as etapas do processo de produção e conversado com os representantes dos setores envolvidos em cada processo.

Os principais fatores levantados foram:

- (i) Substituição do material da embalagem com PET na camada externa por misturas de PEBD (verde e petroquímico);
- (ii) Falta de comunicação com o fabricante da embalagem sobre a necessidade de tratar uma determinada região da superfície da embalagem para aumento da printabilidade que ocorre *in-loco*;
- (iii) Falta de comunicação entre a equipe técnica e o operador da impressora, que por vezes ajusta a máquina para codificar em local da embalagem que não foi tratada pela descarga corona;
- (iv) Falta de comunicação com o fornecedor da tinta para consulta prévia do material a ser codificado, visando à verificação da compatibilidade química entre a tinta e o material da embalagem;
- (v) Falta de informações sobre as tintas: muitas informações relevantes não são fornecidas pelo fabricante (que informa ser sigilo comercial), como por exemplo

a tensão superficial da tinta. Em caso de troca de embalagem, é necessário realizar testes com diversas tintas para compreender na prática qual delas terá adesão satisfatória com a superfície da embalagem, não sendo possível indicar ao cliente qual tensão superficial o polímero deve ter para uma boa aderência da tinta que já se tem na fábrica (BORDIN et al., 2021);

(vi) Falha no tratamento de superfície das embalagens: controle operacional inadequado e uso de parâmetros de ajuste que não são os melhores de acordo com a literatura, podendo afetar na uniformidade e na eficiência do tratamento (COLTRO et al., 2001);

(vii) Sujidades (partículas de poeira, óleos, gorduras, etc.) na superfície das embalagens que podem prejudicar a ação do tratamento por descarga corona;

(viii) Envelhecimento da superfície tratada por descarga corona, ou seja, demora para realizar a impressão após o tratamento corona.

Todos os fatores descritos foram verificados com as empresas envolvidas e constatou-se que o problema mais provável para as falhas na codificação das embalagens poderia ser devido ao tratamento por descarga corona, sendo este investigado neste trabalho. Também, foram realizados estudos e testes para a verificação da composição química das embalagens e das tintas para verificar a compatibilidade entre elas.

3.1 Embalagens multicamadas

As amostras de embalagens foram gentilmente cedidas pela empresa fabricante de embalagens de ração animal.

Os filmes poliméricos utilizados nas embalagens compostas de PEAD na camada interna e mistura de PEBD petroquímico e PEBD verde na camada externa foram produzidos com resinas de PEAD HD5000N e resinas de PEBD TX8079 misturadas com resina de PEBD verde SEB853/72, todas do fabricante Braskem. Segundo o fabricante, a composição da mistura de PEBD varia bastante, sendo utilizados de 40 a 80% da resina PEBD TX8079 (petroquímico) e de 15 a 40% da resina PEBD SEB853/72 (verde).

As embalagens multicamadas compostas por mistura de PEBD e PET foram produzidas pela resina PEBD TX8079, também da Braskem, na camada

interna e pela resina PET PCR Incolor IV80, do fabricante Piramidal, na camada externa.

As embalagens preparadas e com a arte já depositada sobre a camada interna foram unidas com a camada externa pelo processo de laminação empregando adesivo, conforme descrito anteriormente na Revisão de Literatura.

Na Tabela 2 são apresentadas algumas características informadas pelos fabricantes das resinas que foram utilizadas na composição dos filmes. Não foram encontradas muitas informações sobre a resina PET PCR.

Tabela 2 – Características indicadas pelos fabricantes Braskem e Piramidal para as resinas utilizadas na composição das embalagens avaliadas neste estudo

Poliétileno de Alta Densidade HD5000N		
Característica	Unidades	Valores
Índice de fluidez (190°C/2,16kg)	g/10 min	1,3
Densidade	g/cm ³	0,959
Tensão de Ruptura (DM/DT)	MPa	40/35
Alongamento de Ruptura (DM/DT)	%	950/800
Resistência ao Rasgo Elmendorf (DM/DT)	gF	25/400
Poliétileno de Baixa Densidade TX8079		
Característica	Unidades	Valores
Índice de fluidez (190°C/2,16kg)	g/10 min	0,1-0,5
Densidade	g/cm ³	0,919-0,930
Tensão de Ruptura (DM/DT)	MPa	27/33
Alongamento de Ruptura (DM/DT)	%	280/620
Resistência ao Rasgo Elmendorf (DM/DT)	gF	300/200
Poliétileno Verde de Baixa Densidade SEB853/72		
Característica	Unidades	Valores
Índice de fluidez (190°C/2,16kg)	g/10 min	2.7
Densidade	g/cm ³	0.923
Tensão de Ruptura (DM/DT)	MPa	25/20
Alongamento de Ruptura (DM/DT)	%	350/1050
Resistência ao Rasgo Elmendorf (DM/DT)	gF	580/210
PET PCR Incolor IV80 – Piramidal		
Característica	Unidades	Valores
Viscosidade Intrínseca	dl/g	0,80 +/-0,03

3.1.1 Testes de impressão e adesão das tintas

As tintas utilizadas nos testes de impressão foram: Linx ink 1014, Linx ink 3203 e Linx ink 1063; que são as mais utilizadas no Brasil para codificar embalagens flexíveis multicamadas. Estas tintas e as impressoras industriais empregadas nos testes de bancada foram fornecidas por uma empresa especializada no segmento de impressão.

Para os testes de impressão e adesão, foram utilizadas no total 60 amostras de embalagens, sendo:

(1) 40 amostras compostas de PEAD na camada interna e PEBD (mistura de PEBD petroquímico com PEBD verde) na camada externa. Estas amostras foram obtidas de 4 bobinas diferentes e de cada bobina foram separadas 5 amostras tratadas por descarga corona e 5 não tratadas. As amostras tratadas foram obtidas da mesma embalagem das amostras não tratadas, uma vez que apenas uma faixa vertical da embalagem recebe a descarga corona. A identificação e diferenciação das amostras de PEBDp e PEBDv na camada externa tratadas e não tratadas por descarga corona foi efetuada usando canetas com diferentes líquidos tensoativos, conforme especificações da norma ISO 8269. Esta norma também foi utilizada para determinar a tensão superficial dos filmes conforme descrito no tópico 3.2.6.1.

As amostras tratadas foram testadas com no máximo 96 horas após o tratamento por descarga corona.

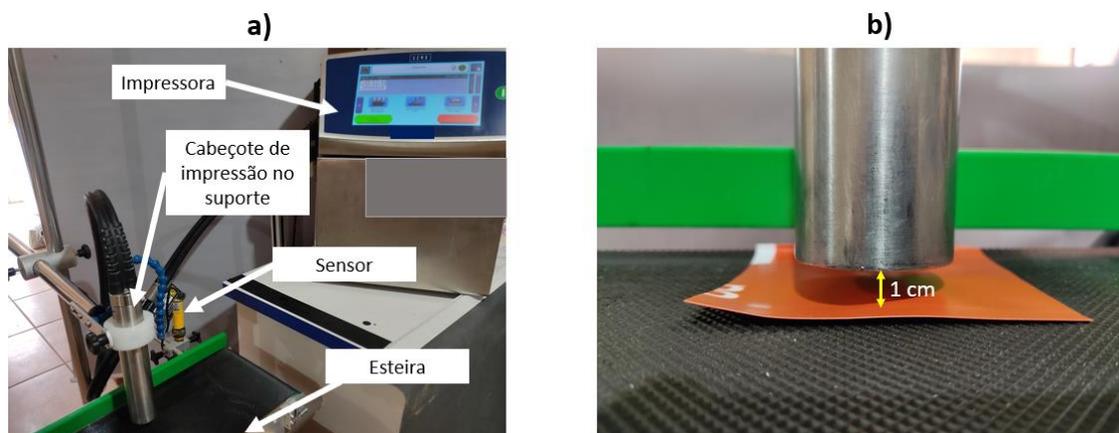
(2) 20 amostras de embalagens de PEAD (camada interna) e PET (camada externa) sem tratamento corona, as quais foram obtidas de 4 lotes produzidos em dias diferentes.

O manuseio das amostras foi efetuado com o uso de luvas para evitar contaminações.

Nos testes de codificação das embalagens, o primeiro passo foi posicionar a impressora em uma bancada, que além da impressora tinha uma esteira, sensor de posicionamento e suporte para o cabeçote. Na Figura 21 (a) é possível visualizar a impressora com seu cabeçote de impressão posicionado, o sensor disposto e a esteira. Foi utilizada a esteira, com sensor e apoio para o cabeçote para que todas as amostras fossem impressas em condições idênticas. Na Figura 21 (b) é apresentada uma imagem mais detalhada que mostra o cabeçote disposto a 1 cm do substrato (camada externa da embalagem).

Na sequência, utilizando a tela da própria impressora, foi configurada a mensagem a ser impressa, no caso, o nome da tinta que seria usada na impressão. As mesmas etapas foram empregadas nas outras duas impressoras, cada uma com sua tinta. A distância entre o cabeçote e o substrato foi mantida. O processo foi repetido todas as vezes que as amostras de um novo lote de produção estavam disponíveis para teste.

Figura 21 – (a) Impressora e demais itens posicionados para impressão; (b) cabeçote disposto a 1 cm do substrato



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

Uma das formas de avaliar a efetividade da adesão da camada de tinta impressa é aplicar uma fita adesiva sobre o material, removendo-a após certo tempo, conhecido como ensaio de arrancamento da fita. A norma FINAT FTM21 descreve esta metodologia e indica algumas fitas que podem ser utilizadas para o ensaio, sendo empregada neste estudo, a Fita Magica 3M 810 Scotch. Esta fita é utilizada no método nomeado como Estruturas de Películas de Tinta e possui patente registrada sob o código BR 112014021786-6, depositada em 05/03/2013 e concedida em 08/06/2021. Na metodologia descrita nesta patente, é verificada a aderência das tintas que são dispostas de formas pré-definidas sobre superfícies de filmes poliméricos (LANDA et al., 2001; CAMPOS et al., 2022; VIEIRA, 2022).

A metodologia consiste em dispor o material já codificado sobre uma superfície plana e, em seguida, a fita é aplicada sobre a área impressa e massageada suavemente com a mão para evitar bolhas de ar entre ela e a superfície do filme. Deve-se deixar uma parte solta que permita pegar firme com a mão e puxar. Após repouso de 20 minutos, o substrato deve ser segurado com uma das mãos e a fita deve ser puxada com a outra mão no sentido contrário ao que ela foi colada, formando um ângulo próximo de 180°. Este experimento pode ser feito puxando a fita lentamente, depois é necessário repetir de forma mais acelerada e depois de forma mais rápida possível para verificar se houve variações na remoção das tintas.

O resultado obtido no teste deve ser categorizado em 5 graus, conforme

Tabela 3, assim será possível compreender o quão grave foi a remoção e se houve diferença na variação de velocidade de arrancamento da fita.

Tabela 3 - Classificação do resultado do teste de adesão

Grau	Resultado
1	Nenhuma remoção de tinta
2	Pequena remoção de tinta (< 10%)
3	Remoção moderada de tinta (10 - 30%)
4	Remoção severa de tinta (30 - 60%)
5	Remoção quase completa da tinta (> 60%)

3.2 Caracterização dos substratos e tintas

As análises de caracterização para avaliação da superfície foram aplicadas somente na camada externa de cada embalagem, na qual é realizada a codificação.

3.2.1 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

As amostras de embalagens de PEAD na camada interna e mistura de PEBDp e PEBDv na camada externa com e sem tratamento corona e as de PEBD na camada interna e PET na camada externa foram submetidas à análise de DSC, para verificação da temperatura de fusão (T_m) e confirmação da composição de cada uma das amostras.

As curvas de DSC foram obtidas em um módulo calorimétrico exploratório diferencial de marca *TA Instruments*, modelo Q20, equipado com um sistema de resfriamento tipo LNCA (resfriamento com nitrogênio líquido) do Laboratório de Análise Instrumental II da Univille. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min em atmosfera inerte de N₂ a 50 mL/min. Foi utilizado um gradiente de temperatura de 25 a 420 °C, com isoterma de 1 min, seguido de resfriamento a -75 °C com isoterma de 1 min e reaquecimento a 420 °C. Para o ensaio foi utilizado aproximadamente 6 mg de cada amostra, que foram pesados na balança de precisão disposta no mesmo laboratório. O *software* Origin 2019b 64Bit e o *software* *TA Universal Analysis* foi utilizado para avaliar os resultados.

3.2.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

(FTIR), utilizando o método Reflexão Total Atenuada (ATR), foi realizada visando identificar os grupos químicos funcionais presentes nas tintas e na superfície das camadas externas das embalagens e a partir destes avaliar a compatibilidade entre as tintas e os substratos e a efetividade da descarga corona nas amostras de embalagens tratadas.

As análises foram realizadas em um espectrofotômetro de infravermelho da marca *Shimadzu*, modelo *IR-Prestige 21*, pertencente ao Laboratório de Materiais localizado no Parque Científico e Tecnológico (I-Parque) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Na análise das embalagens, foram caracterizadas 2 amostras com mistura de PEBDp e PEBDv na camada externa com tratamento corona, 2 sem tratamento corona e 2 amostras com PET na camada externa. O percentual de transmitância foi determinado variando o número de onda entre 4000 e 400 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} e um total de 32 varreduras em cada amostra.

Com relação às tintas, foram caracterizadas 2 amostras úmidas e 2 secas de cada uma das três tintas. A análise foi realizada no mesmo equipamento, com mesma variação de número de onda, resolução e varreduras, porém utilizando janelas de cloreto de sódio e discos de KBr na preparação das amostras.

Todos os dados foram tratados utilizando o software Origin 2019b 64Bit. O FTIR nas tintas foi realizado com intuito de compreender a interação química dos grupos funcionais da tinta com os substratos deste estudo.

3.2.3 Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS)

A análise de XPS foi realizada visando verificar as alterações proporcionadas pelo tratamento corona na superfície das embalagens. Foram caracterizadas 4 amostras de embalagens com PEAD na camada interna e mistura de PEBDp e PEBDv na camada externa com tratamento por descarga corona e 4 amostras sem tratamento. As amostras foram retiradas de lotes diferentes que foram produzidas durante 2 dias e a verificação das regiões das embalagens com e sem tratamento corona foi efetuada pelo uso de canetas contendo líquidos tensoativos.

Foi utilizado um espectrômetro de raios-X, modelo *Scienta-Omicron ESCA*, equipado com monocromador pertencente ao Laboratório de

Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas (NACA) do IFSC – USP, São Carlos/SP.

A análise foi realizada em ambiente de ultra-alto vácuo, com pressão na faixa de 10^{-8} Torr, empregando-se uma fonte de raios X de Al K α , com energia de 1486,6 eV ($h\nu$) e potência de 65 W. Foi efetuada em modo analisador constante de energia (*Constant Analyser Energy* – CAE), no qual a resolução (expressa em eV) e a transmissão do analisador permanecem constantes na faixa de energia da varredura. Esse procedimento garante que a quantificação de XPS seja mais confiável e acentua os picos XPS na baixa energia cinética (alta energia de ligação) final do espectro (SCHWINGEL, 2003; WATTS, 2003).

Neste ensaio, um feixe de raios X atinge a amostra, depois a energia do fóton incidente é absorvida por um elétron de uma camada interna do átomo. Quando a energia do fóton ($h\nu$) for alta o suficiente, o elétron escapará do átomo sendo emitido da superfície do material com energia cinética (E_K) em uma posição e intensidade.

Em posse dos valores experimentais de energia cinética, valor de $h\nu$ que depende do tipo de radiação utilizado (neste caso Al K α) e tendo a informação da função de trabalho do espectrômetro W é possível calcular através da equação 1, o valor de E_B que é a energia de ligação do elétron.

$$E_B = h\nu - E_K - W \quad \text{Equação 1}$$

Onde E_K é a energia cinética (obtida experimentalmente), E_B é a energia de ligação do elétron, $h\nu$ é a energia do fóton (1486,7 eV) e W é a função de trabalho do espectrômetro (4,5 eV).

A energia de ligação do elétron é característica para um determinado orbital de um elemento, com esta informação previamente calculada, é possível identificar os elementos da tabela periódica (exceto H e He) que estão presentes na superfície do material.

3.2.4 Microscopia de força atômica (AFM)

O AFM foi utilizado para verificar a morfologia e a rugosidade da superfície nas camadas externas das embalagens, compostas por mistura de PEBDp e PEBDv (com e sem tratamento corona) e de PET. Para tal foi utilizado um

equipamento modelo SPM-9700 da marca Shimadzu, operando no modo de contato intermitente e fornecendo imagens de topografia. A análise foi realizada em Laboratório do Parque Científico e Tecnológico (I-Parque) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC, Criciúma/SC.

Foram caracterizadas 3 amostras de cada substrato, sendo que para as amostras com mistura de PEBDp e PEBDv na camada externa, foram obtidas amostras de regiões sem e com tratamento corona. A área na qual a varredura foi realizada em cada amostra para a obtenção das imagens foi de 10 μm x 10 μm . Em cada amostra foram realizadas 15 medidas de rugosidade média, sendo divididas em 3 pontos diferentes da amostra. Para apresentação dos resultados de rugosidade foram calculadas a média das medidas para cada tipo de amostra e seus respectivos desvios-padrão.

3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O MEV foi realizado visando avaliar a morfologia da superfície das camadas externas das embalagens, compostas por mistura de PEBDp e PEBDv (com e sem tratamento corona) e por PET. As análises foram realizadas em 3 amostras de cada tipo de embalagem, as quais foram obtidas de bobinas diferentes, produzidas em lotes diferentes. A amostra tratada por descarga corona na superfície foi analisada 36 horas após o tratamento.

Este ensaio foi realizado em um microscópio eletrônico de varredura – Zeiss DSM 940 com analisador EDS acoplado ao MEV, pertencente ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura da UDESC de Joinville/SC. A metalização das amostras foi realizada em um metalizador Baltec SCD 050. O recobrimento das amostras com ouro foi realizado para melhorar a condutividade elétrica e possibilitar a obtenção das imagens. As micrografias foram obtidas com ampliações de 1000x, 2000x e 5000x e o potencial de aceleração foi mantido em 5 kV.

3.2.6 Tensão superficial das embalagens poliméricas

Para tal ensaio, dois métodos foram utilizados, por meio de canetas contendo líquido tensoativo e pela medição do ângulo de contato por um

goniômetro. As medidas de ângulo de contato e tensão superficial foram realizadas 60 horas após o tratamento por descarga corona.

3.2.6.1 Determinação da tensão superficial com uso de canetas com líquido tensoativo

A determinação da tensão superficial das camadas externas das embalagens multicamadas (PET e mistura de PEBDp e PEBDv) por meio de líquido tensoativo foi utilizada como uma medida preliminar para verificar se o tratamento corona foi efetivo ou não.

A análise foi realizada segundo procedimentos descritos na norma ISO 8296. Para tal, foram utilizadas as canetas com líquido tensoativo, marca Total Flexo, disponibilizadas por uma empresa parceira. As canetas continham líquidos tensoativos com tensões superficiais de 30 até 56 dinas/cm, variando de 2 em 2 dinas/cm.

Uma linha contínua de 7 cm com o líquido foi feita sob a superfície dos filmes poliméricos, sendo que esse procedimento foi repetido com várias canetas. Por fim, a tensão superficial foi definida avaliando para qual líquido tensoativo a faixa de tinta manteve-se íntegra após 3 s da aplicação. O comprimento da linha contínua e o tempo a se aguardar para observar a integridade da linha foram os indicados pelo fabricante das canetas e estão de acordo com o indicado na norma ISO 8269 que especifica os parâmetros básicos para testes com líquidos tensoativos a fim de determinar a tensão superficial de um material (NOCITA et al., 2022; MAROOFI et al., 2020).

Conforme descrito anteriormente, este método também foi usado para auxiliar na confirmação das amostras utilizadas em outros ensaios feitos neste estudo, isso porque o filme recebe tratamento apenas em uma área parcial (área que recebe a codificação).

3.2.6.2 Ângulo de contato e tensão superficial

A medição do ângulo de contato das camadas externas das embalagens poliméricas, empregando como líquidos a água deionizada (componente polar) e o diiodometano (componente dispersivo), foi realizada por meio de um

goniômetro da marca Ramé-Hart modelo 590, disponibilizado pelo Laboratório de Plasmas, Filmes e Superfícies da Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC, Joinville/SC.

Para obtenção das medidas foram utilizadas 2 amostras de cada material a ser caracterizado, obtidas de locais diferentes de cada embalagem de lotes diferentes. O ensaio consistiu em gotejar 5 μL dos líquidos sobre as amostras a serem avaliadas. Foram dispostas 6 gotas sobre o substrato, sendo realizadas 10 medições de ângulo de contato em cada gota totalizando em 60 medidas, com intervalo de medições de 1 s.

A partir das medidas do ângulo de contato e com o uso do software *DROP Image Advanced*, foi calculada a tensão superficial dos filmes poliméricos (PEBD com e sem tratamento corona e PET).

O software *DROP Image Advanc* possui um algoritmo de ajuste de contorno e as coordenadas do perfil foram usadas para calcular o ângulo de contato e a tensão superficial. A tensão superficial foi calculada pelo *software* por análise matemática precisa do perfil da gota usando interpolação cúbica e ajuste dos polinômios lineares do método dos mínimos quadrados e os cálculos finais foram feitos a partir dos perfis teóricos produzidos por uma integração numérica da equação de Young-Laplace. Os resultados foram apresentados com relação à média aritmética dos valores obtidos, seguidos de seus respectivos desvios-padrão (DPs).

3.3 Levantamento de implicações econômicas e ambientais causadas pelas falhas na codificação

O levantamento das implicações econômicas e ambientais ocasionados pelas falhas na codificação, devido à falta de adesão das tintas nas embalagens compostas por PEAD na camada interna e mistura de PEBDp e PEBDv na camada externa, foi realizado a partir de uma consulta a uma empresa fabricante de ração animal, que teve problemas com a codificação de suas embalagens e se dispôs a fornecer as informações. A empresa fabricante de ração animal é de médio porte, com capacidade de produção de 120 toneladas diárias, das quais 20% (equivalente a 24 toneladas) refere-se à linha de produtos que teve a troca de embalagens.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Avaliação da adesão das tintas de codificação nas embalagens

Para avaliar a qualidade da impressão das embalagens, foi realizada a inspeção visual e o teste de aderência empregando fita adesiva com base na norma FINAT FTM21. Nas Figuras 22 e 23 estão apresentadas as imagens das embalagens de PEAD na camada interna e mistura de PEBDp e PEBDv na camada externa codificadas com as tintas Linx ink 1063, 3203 e 1014 sem e com tratamento por descarga corona, respectivamente, sendo as amostras antes e após o ensaio de aderência com a fita e as fitas indicadas e dispostas sob um papel para facilitar a visualização.

Figura 22 – Codificação das embalagens de PEAD na camada interna e mistura de PEBDp e PEBDv na camada externa sem tratamento corona: (a) tinta 1063, (c) tinta 1014 e (e) tinta 3203, todas antes de aplicar a fita; (b) tinta 1063, (d) tinta 1014 e (f) tinta 3203, todas acompanhadas das suas respectivas fitas removidas

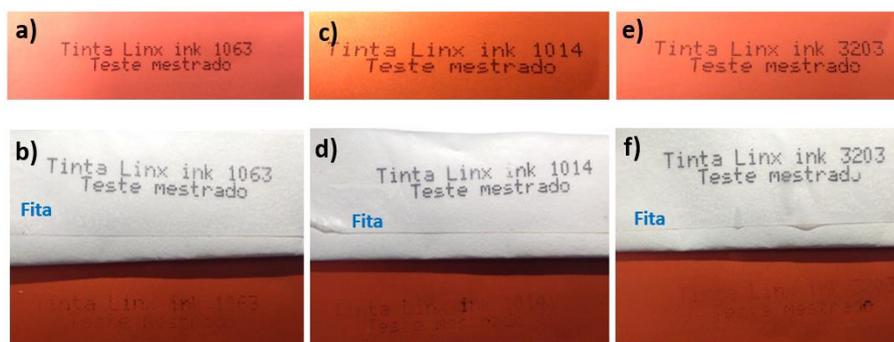
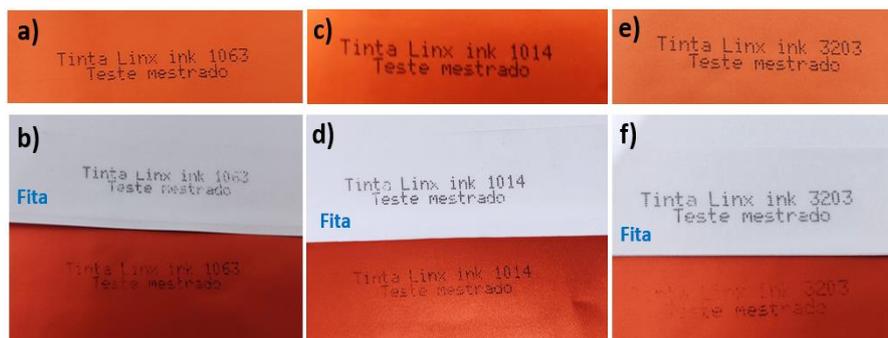


Figura 23 – Codificação das embalagens de PEAD na camada interna e mistura de PEBDp e PEBDv na camada externa com tratamento corona: (a) tinta 1063, (c) tinta 1014 e (e) tinta 3203, todas antes de aplicar a fita; (b) tinta 1063, (d) tinta 1014 e (f) tinta 3203, todas acompanhadas das suas respectivas fitas removidas



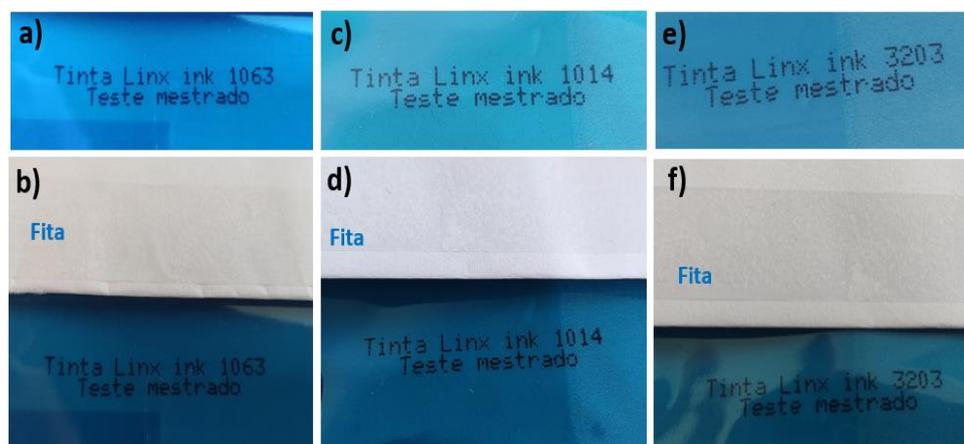
Observa-se nas Figuras 22 e 23, que por inspeção visual, as codificações estão bem aderidas e visíveis na superfície das embalagens, porém, após o teste de adesão, houve remoção da tinta aplicada na superfície do material, ou seja, esta ficou na fita no momento que ela foi arrancada. Visualmente, pode-se dizer que a remoção foi superior a 60%, ou seja, quase completa, classificando-se no grau 5. Mesmo variando a velocidade de arrancamento da fita colada sobre a codificação, o comportamento se manteve.

Comparando as amostras tratadas com as não tratadas por descarga corona, verifica-se que houve uma leve redução no dano causado na codificação após a remoção da fita, no entanto esta redução não foi suficiente para alterar o grau de remoção.

Na prática, com estas falhas nas codificações, os produtos não podem ser vendidos pelos supermercados porque não são considerados próprios para consumo por estarem com informações fundamentais ausentes/não legíveis, conforme prevê a lei 8.137/1990. Também, não estão de acordo com a resolução 259/2002 da Anvisa, que descreve que para venda de um produto a informação de validade e fabricação são obrigatórias e devem ser legíveis (SENADO FEDERAL, 1990; MINISTERIO DA SAÚDE, 2002).

Na Figura 24 estão apresentadas as codificações com as tintas avaliadas pelo estudo nos filmes de PEBD na camada interna e PET na camada externa sem tratamento, antes e após a remoção da fita.

Figura 24 – Codificação das embalagens de PEBD na camada interna e PET na camada externa sem tratamento corona: (a) tinta 1063, (c) tinta 1014, (e) tinta 3203, todas antes de aplicar a fita; (b) tinta 1063, (d) tinta 1014, (f) tinta 3203, todas acompanhadas das suas respectivas fitas removidas



Verifica-se na Figura 24, que mesmo após colar e arrancar a fita disposta sob a codificação nas embalagens de PEBD na camada interna e PET na camada externa a codificação não sofreu danos, ou seja, classificou-se como grau 1 porque não houve nenhuma remoção de tinta. Esta mesma verificação é possível quando se observa a fita que foi removida pois não apresenta tinta removida da superfície.

Esta codificação que ficou intacta mesmo após realizar o teste de aderência empregando fita adesiva está conforme prevê a lei 8.137/1990 e a resolução 259/2002 da Anvisa.

4.2 Avaliação das propriedades térmicas dos filmes por DSC

Na Figura 25 são apresentadas as curvas de DSC das amostras de embalagens de PEAD na camada interna e mistura de PEBDp e PEBDv na camada externa e de PEBD na camada interna com PET na camada externa e na Tabela 4 estão os dados obtidos a partir das curvas.

Figura 25 - Curvas de DSC das embalagens: (a) PEAD na camada interna e mistura de PEBD (PEBDp e PEBDv) na camada externa e (b) PEBD na camada interna com PET na camada externa sem tratamento

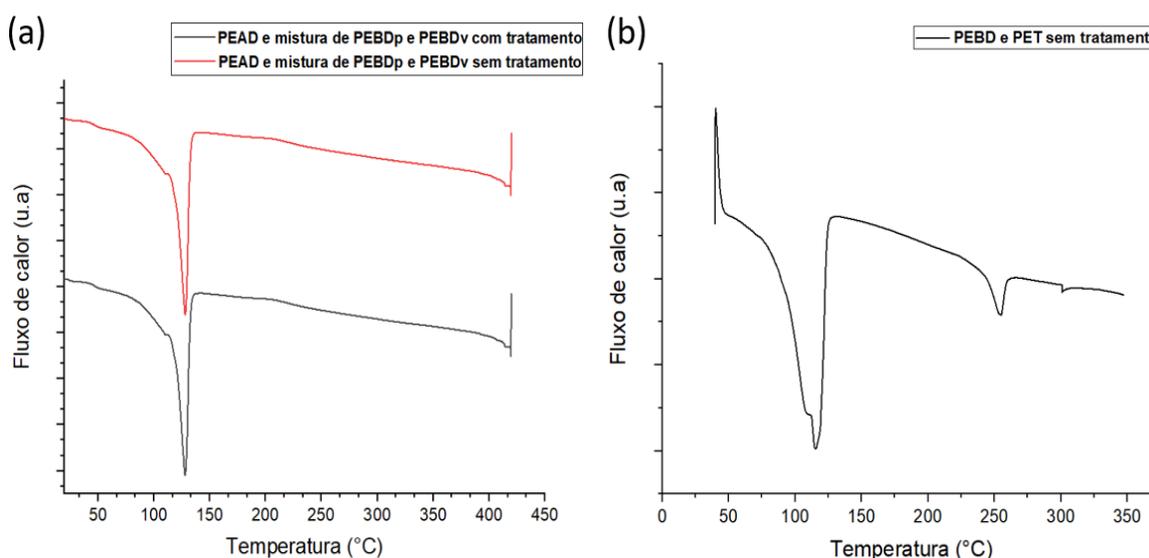


Tabela 4 – Temperaturas de fusão obtidas a partir das curvas de DSC das embalagens de PEAD na camada interna e mistura de PEBD (PEBDp e PEBDv) na camada externa e das embalagens de PEBD na camada interna com PET na camada externa sem tratamento

Amostra	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)
PEAD e mistura de PEBDp e PEBDv com tratamento corona	115	128
PEAD e mistura de PEBDp e PEBDv sem tratamento corona	115	128
PEBD e PET sem tratamento corona	115	255

As temperaturas de fusão (T_m) obtidas para as embalagens de PEAD na camada interna e mistura de PEBDp e PEBDv na camada externa com e sem tratamento corona foram 128 °C e 115 °C. Estas embalagens são compostas por filme de PEAD com espessura de 130 μm na camada interna e filme de mistura PEBD (PEBDp e PEBDv) com 50 μm de espessura. Por estar presente em maior quantidade na amostra, o pico mais acentuado em 128 °C pode ser atribuído ao PEAD, já que este valor está bem próximo ao valor de 135 °C citado pela literatura (GARY, 2018). A temperatura de fusão de 128 °C foi a mesma identificada por Lodi (2003), o autor explica que a temperatura de fusão de diferentes amostras de PEAD pode ter variações, pois sofre influência da cristalinidade do material.

O evento térmico de baixa intensidade observado em 115 °C pode ser atribuído à mistura de PEBDp com PEBDv, que está em menor proporção nas amostras, como mencionado anteriormente. Este valor foi idêntico ao valor encontrado na literatura para ensaios com PEBD (BARBOSA et al., 2016; BRASKEM, 2021a; COUTINHO, 2003). Observa-se ainda, que o tratamento corona não ocasionou alterações nas temperaturas de fusão da amostra tratada, o que era esperado já que o objetivo do tratamento corona é ocasionar alterações somente na superfície, sem alterar propriedades de volume, não sendo detectadas pela análise de DSC (BARBOSA et al., 2016; BRASKEM, 2021a; COUTINHO, 2003).

Para o filme de PEBD na camada interna e PET na camada externa duas T_m foram identificadas, 115 e 255 °C, que foram atribuídas ao PEBD e ao PET, respectivamente. Valores próximos aos obtidos neste trabalho foram citados pela literatura. Coutinho (2003) verificou em seus estudos T_m de 115 °C para o

PEBD. Barbosa et al. (2016) e Braskem (2021a) citam valores bem próximos de 115 °C. Wellen (2014) encontrou para o filme de PET T_m de 260 °C, enquanto Gracioli et al. (2013) obteve T_m de 252,12 °C.

4.3 Avaliação dos grupos químicos da superfície dos filmes e das tintas por FTIR/ATR

4.3.1 FTIR/ATR dos substratos poliméricos

Na Figura 26 são apresentados os espectros de FTIR das amostras de embalagens de PEAD na camada interna e mistura de PEBDp e PEBDv com e sem tratamento corona e na Tabela 5 os dados obtidos a partir dos espectros.

Figura 26 - Espectros de FTIR das amostras de embalagem de PEAD na camada interna e mistura de PEBDv com PEBDp na camada externa com e sem tratamento corona

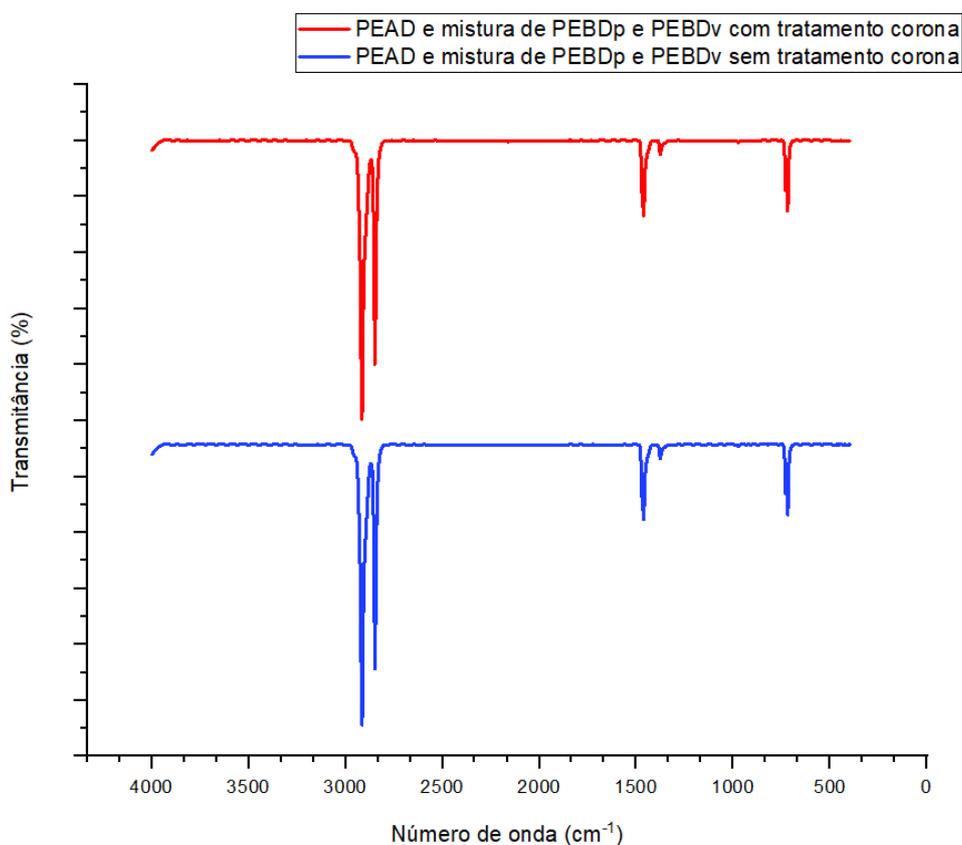


Tabela 5 - Picos identificados no FTIR das amostras de embalagens com PEAD na camada interna e mistura de PEBDv com PEBDp na camada externa com e sem tratamento corona e suas respectivas atribuições

Frequência da literatura (cm ⁻¹)	Número de onda (cm ⁻¹) – PEAD e mistura de PEBDp e PEBDv com tratamento corona	Número de onda (cm ⁻¹) – PEAD e mistura de PEBDp e PEBDv sem tratamento corona	Atribuições	Referência
2930	2915	2915	Alongamento assimétrico de CH ₂	(STUART, 2004)
2850	2847	2847	Alongamento simétrico de CH ₂	(STUART, 2004)
1473, 1463	1471 e 1461	1472 e 1462	Deformação CH ₂	(STUART, 2004)
730, 720	730 e 719	730 e 719	Deformação fora do plano	(STUART, 2004)

A estrutura molecular do polietileno é composta por ramificações –CH₂–CH₂ e as bandas dispostas na Tabela 5 e suas atribuições confirmam que o material na superfície é o PEBD. Stuart (2004) observou em seu estudo as mesmas bandas características para filme de PEBD. Não foi verificada a presença de bandas e picos relacionados à oxidação da superfície do polímero ocasionada pelo tratamento corona, tais como grupos carbonilas, hidroxilas, aldeídos e éster.

A partir dos espectros, verifica-se que o tratamento corona nestas embalagens não foi efetivo ou que a análise de FTIR/ATR não foi sensível o suficiente para detectar as alterações que a descarga corona, geralmente, ocasiona na superfície de filmes de PEBD. Como a descarga corona atinge apenas a camada superficial do polímero, a uma profundidade de aproximadamente 0,01 µm, muitas vezes, as alterações ocasionadas na superfície não são detectadas, pois na análise, a luz infravermelha penetra na amostra tipicamente entre 0,5 e 5 µm (CELESTINO, 2021; MADEIRA, 2013).

Na Figura 27 é apresentado o espectro de FTIR/ATR das amostras de embalagens de PEBD na camada interna e PET na camada externa e na Tabela 6 são listados os picos obtidos do espectro e suas respectivas atribuições.

Figura 27 - Espectro de FTIR/ATR da amostra de embalagem com PEBD na camada interna e PET na camada externa sem tratamento

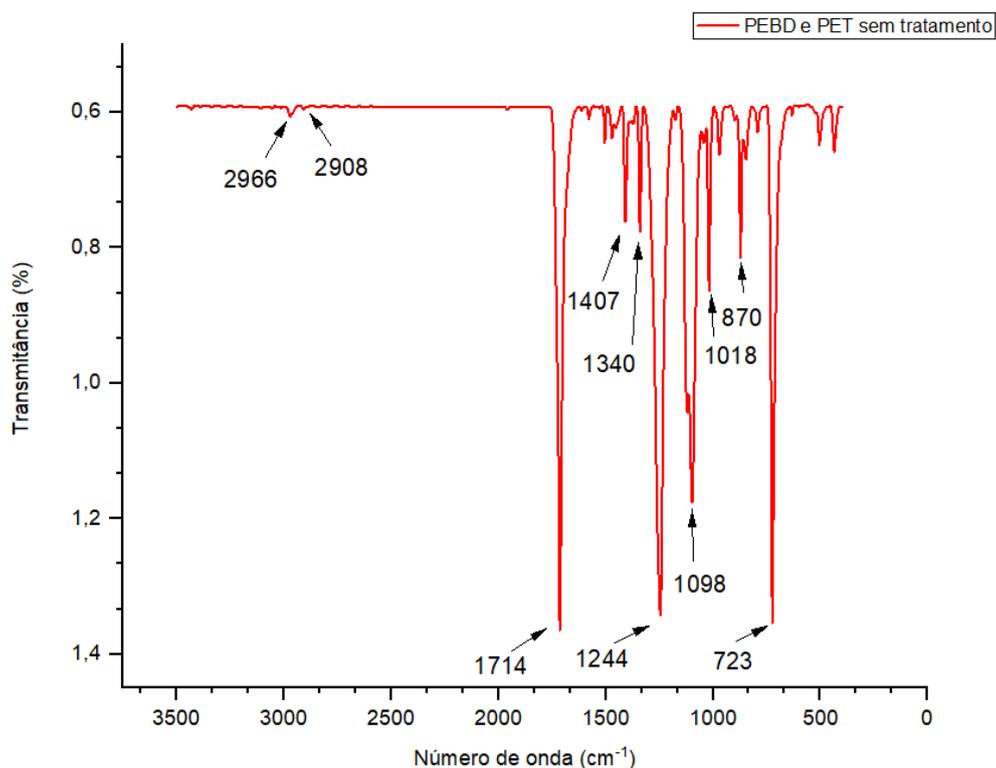


Tabela 6 - Picos identificados no FTIR/ATR das amostras de embalagem com PEBD na camada interna e PET na camada externa sem tratamento

Frequência da literatura (cm ⁻¹)	Número de onda (cm ⁻¹) – PEBD e PET sem tratamento corona	Atribuições	Referências
2968, 2906	2966 e 2908	Alongamento CH de grupos CH ₂	(MISHRA et al., 2001; PEREIRA et al., 2017)
1726	1714	C=O vibração de alongamento	(MISHRA et al., 2001; PEREIRA et al., 2017)
1410	1407	Banda de vibração para substituição de anéis de benzeno	(MISHRA et al., 2001; PEREIRA et al., 2017)
1342, 1240	1340, 1244	Alongamento de deformação do grupo C-O	(MISHRA et al., 2001; PEREIRA et al., 2017)
1133	1098	Grupo Tereftalato	(MISHRA et al., 2001; PEREIRA et al., 2017)
1021	1018	Vibrações da ligação éster C-O	(MISHRA et al., 2001; PEREIRA et al., 2017)
872	870	Banda de vibração para substituição de anéis de benzeno	(MISHRA et al., 2001; PEREIRA et al., 2017)
730	723	Vibração de flexão de CH ₂	(MISHRA et al., 2001; PEREIRA et al., 2017)

Os picos observados no espectro da Figura 27 e identificados na Tabela 6 da amostra de embalagem composta por PEBD na camada interna e PET na camada externa permitem concluir que o material da superfície é o PET. Estes mesmos picos foram observados por outros pesquisadores em intensidades similares ou idênticas (MISHRA et al., 2001; PEREIRA et al., 2017).

4.3.2 FTIR/ATR das tintas de impressão

Nas Figuras 28, 29 e 30 estão apresentados os espectros FTIR/ATR das tintas Linx 3203, Linx 1063 e Linx 1014, respectivamente, antes e após a evaporação do solvente, e nas Tabelas 7, 8 e 9 estão os picos obtidos dos espectros de cada tinta e suas respectivas atribuições.

Figura 28 - Espectros de FTIR/ATR da tinta Linx Ink 3203 com e sem solvente

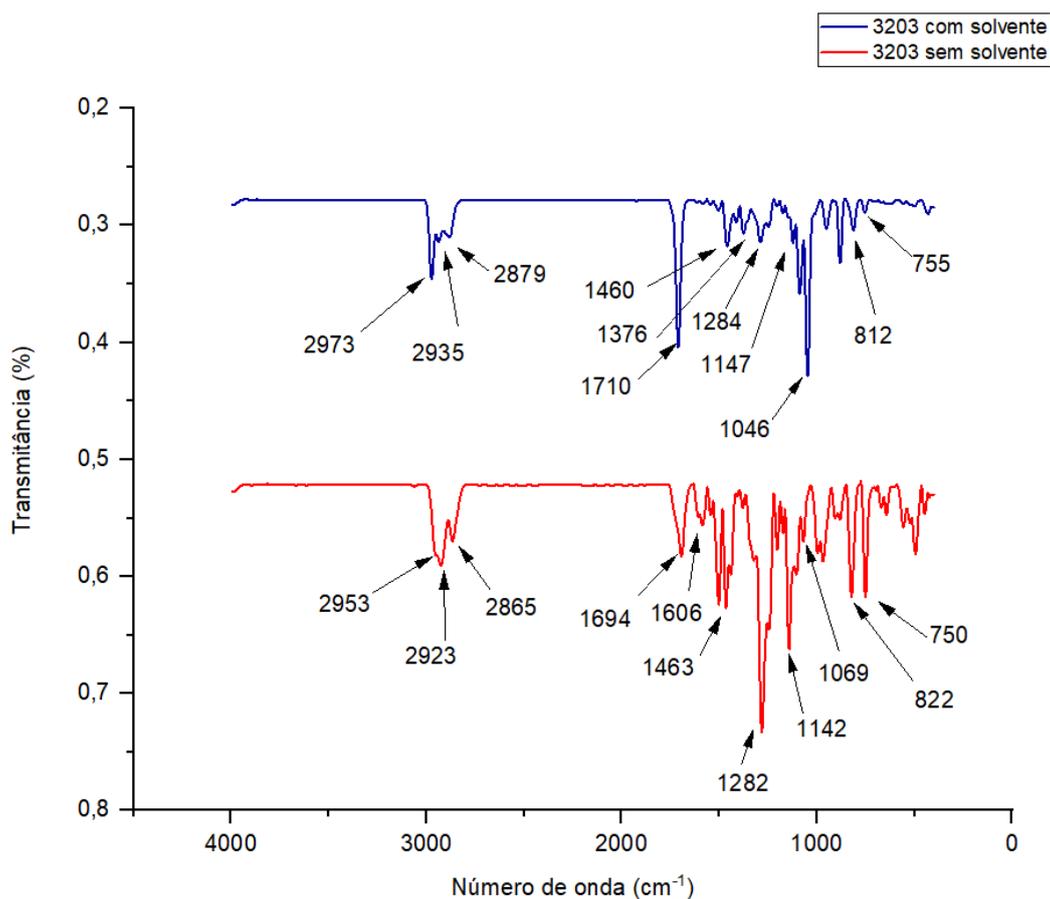


Tabela 7 - Picos identificados nos espectros da tinta 3203 com e sem solvente

Frequência verificada na literatura (cm ⁻¹)	Número de onda (cm ⁻¹) – Tinta 3203 com solvente	Número de onda (cm ⁻¹) – Tinta 3203 sem solvente	Atribuições	Referências
2969	2973	2953	Estiramento assimétrico de CH ₃	(RODRIGUES et al., 2016; STUART, 2004)
2874	2879	2865	Estiramento simétrico de CH ₃	(RODRIGUES et al., 2016; STUART, 2004)
1463	1460	1463	Deformação assimétrico de CH ₃	(RODRIGUES et al., 2016; STUART, 2004)
1371	1376	1377	Deformação simétrico de CH ₃	(RODRIGUES et al., 2016; STUART, 2004)
2934	2935	2923	Estiramento assimétrico de CH ₂	(RODRIGUES et al., 2016; STUART, 2004)
744	755	750	CH ₂ dobramento no plano	(RODRIGUES et al., 2016; STUART, 2004)
1738	1710	1694	Estiramento de C=O	(RODRIGUES et al., 2016; STUART, 2004)
1633	-	1606	Deformação de NH ₂	(RODRIGUES et al., 2016; STUART, 2004)
1229, 1183 e 1074	1284, 1147 e 1087	1282, 1142 e 1067	Estiramento de C-O	(RODRIGUES et al., 2016; STUART, 2004)
830	812	822	Estiramento e deformação de NH ₂	(RODRIGUES et al., 2016; STUART, 2004)

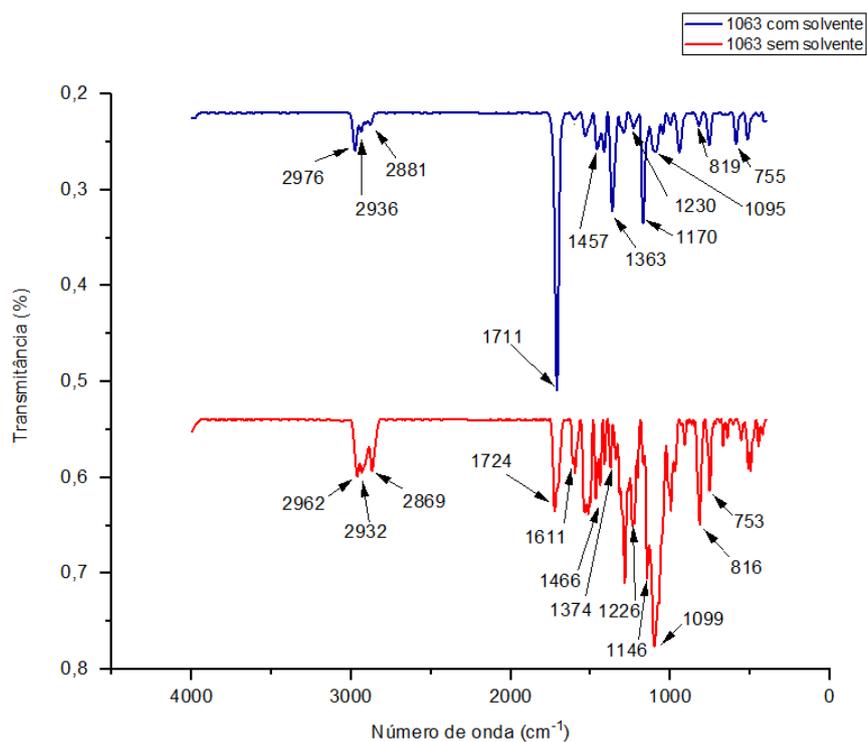
Figura 29 - Espectros de FTIR/ATR da tinta Linx Ink 1063 com e sem solvente

Tabela 8 - Picos identificados no espectro da tinta 1063 com e sem solvente

Frequência verificada na literatura (cm ⁻¹)	Número de onda (cm ⁻¹) – Tinta 1063 com solvente	Número de onda (cm ⁻¹) – Tinta 1063 sem solvente	Atribuições	Referências
2969	2976	2962	Estiramento assimétrico de CH ₃	(RODRIGUES et al., 2016; STUART, 2004)
2874	2881	2869	Estiramento simétrico de CH ₃	(RODRIGUES et al., 2016; STUART, 2004)
1463	1457	1466	Deformação assimétrico de CH ₃	(RODRIGUES et al., 2016; STUART, 2004)
1371	1363	1374	Deformação simétrico de CH ₃	(RODRIGUES et al., 2016; STUART, 2004)
2934	2936	2932	Estiramento assimétrico de CH ₂	(RODRIGUES et al., 2016; STUART, 2004)
744	755	753	CH ₂ dobramento no plano	(RODRIGUES et al., 2016; STUART, 2004)
1738	1711	1724	Estiramento de C=O	(RODRIGUES et al., 2016; STUART, 2004)
1633	-	1611	Deformação de NH ₂	(RODRIGUES et al., 2016; STUART, 2004)
1229, 1183 e 1074	1230, 1170 e 1095	1226, 1146 e 1099	Estiramento de C-O	(RODRIGUES et al., 2016; STUART, 2004)
830	816	819	Estiramento e deformação de NH ₂	(RODRIGUES et al., 2016; STUART, 2004)

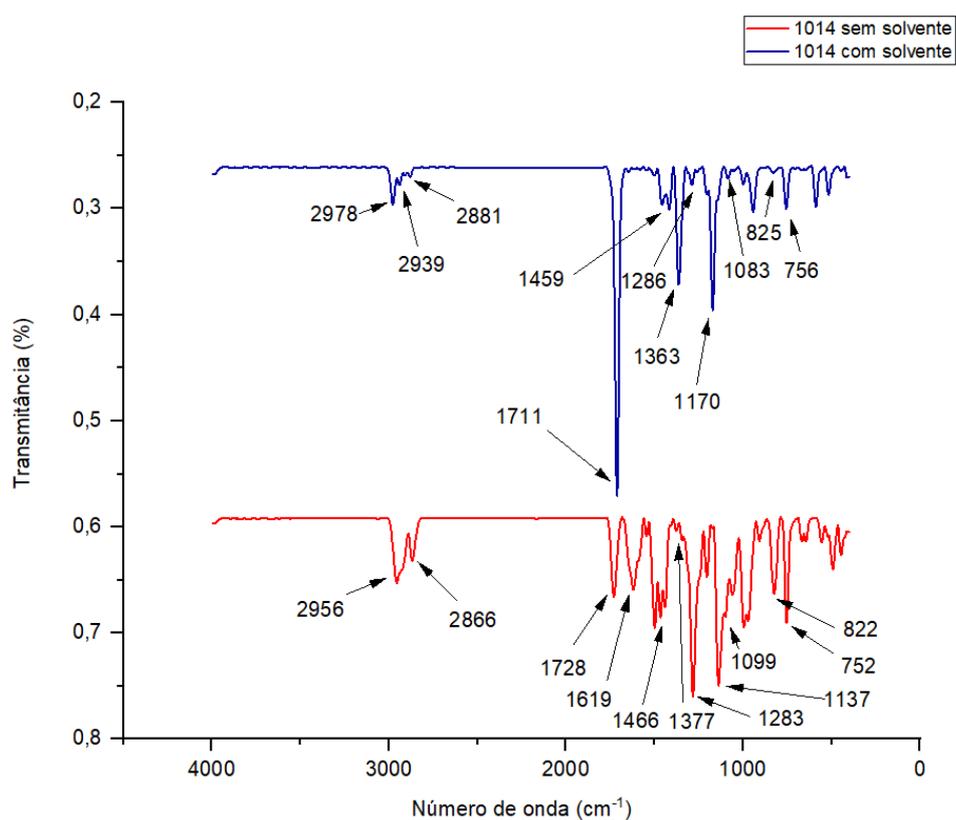
Figura 30 - Espectros de FTIR/ATR da tinta Linx Ink 1014 com e sem solvente.

Tabela 9 - Picos identificados no espectro da tinta 1014 com e sem solvente

Frequência verificada na literatura (cm ⁻¹)	Número de onda (cm ⁻¹) – Tinta 1014 com solvente	Número de onda (cm ⁻¹) – Tinta 1014 sem solvente	Atribuições	Referências
2969	2978	2956	Estiramento assimétrico de CH ₃	(RODRIGUES et al., 2016; STUART, 2004)
2874	2881	2866	Estiramento simétrico de CH ₃	(RODRIGUES et al., 2016; STUART, 2004)
1463	1459	1466	Deformação assimétrico de CH ₃	(RODRIGUES et al., 2016; STUART, 2004)
1371	1363	1377	Deformação simétrico de CH ₃	(RODRIGUES et al., 2016; STUART, 2004)
2934	2939	-	Estiramento assimétrico de CH ₂	(RODRIGUES et al., 2016; STUART, 2004)
744	756	752	CH ₂ dobramento no plano	(RODRIGUES et al., 2016; STUART, 2004)
1738	1711	1728	Estiramento de C=O	(RODRIGUES et al., 2016; STUART, 2004)
1633	-	1619	Deformação de NH ₂	(RODRIGUES et al., 2016; STUART, 2004)
1229, 1183 e 1074	1286, 1170 e 1083	1283, 1137 e 1099	Estiramento de C-O	(RODRIGUES et al., 2016; STUART, 2004)
830	825	822	Estiramento e deformação de NH ₂	(RODRIGUES et al., 2016; STUART, 2004)

Verifica-se dos espectros, para todas as tintas, na faixa de 1710 cm⁻¹, uma banda de absorção associada aos modos vibracionais característicos de ésteres alifáticos, devido às vibrações de deformação axial da ligação C=O (grupo carbonila). A variação deste pico ocorre na intensidade, sendo decorrente da concentração dos componentes que possuem a ligação C=O em sua estrutura.

A ligação C=O faz parte das moléculas que compõem as tintas, estando presente na dietilcetona (tinta 3203) e na metiletilcetona (tinta 1063), no acetato de metoxietilo (na tinta 3203), no hidroxipropionato de etila (tinta 1014) e na molécula de complexo de cromo (III), presente nas três tintas.

Observa-se que os picos de C=O reduziram em todas as tintas nos espectros sem solvente. Isso era esperado, pois com a evaporação da dimetilcetona e do metiletilcetona, o grupo C=O torna-se menos concentrado entre os componentes moleculares de cada uma das tintas.

Outro grupo funcional identificado foi o grupo C-O, que apresenta picos em 1229, 1183 e 1074 cm⁻¹, atribuídos às vibrações de C-O que estão presentes

nas moléculas de etanol (tintas 3203 e 1063), acetato de metoxietilo (tinta 3203), hidroxipropionato de etila (tinta 1014) e complexo de cromo (III) (nas três tintas).

Observando as bandas de C-O, percebe-se que elas se distribuem por regiões diferentes do espectro, isso era esperado e é explicado pelo fato de que a posição da banda de C-O depende da molécula que possui esse grupo. A intensidade desta banda também depende da concentração dos produtos que a contêm em sua estrutura na formulação da tinta.

Seribeli (2013) relata em seu estudo que o deslocamento da posição dos picos das regiões originais ocorre devido às interações moleculares que ocorrem na substância.

Outra observação a respeito do grupo funcional C-O é que quando se observa a caracterização da tinta sem solvente, verifica-se que as bandas relacionadas a esse grupo se tornaram mais intensas no espectro. Este fato se deve à evaporação do dietilcetona (tinta 3203), da metiletilcetona (tinta 1063 e 1014) e do etanol (tinta 1063 e 1014), que anteriormente possuíam grande concentração na formulação das tintas.

Os picos em 2973, 2953, 2879, 2865, 1460, 1463, 1376, 1377, 2935, 2923, 755 e 750 cm^{-1} permitem identificar os grupos funcionais CH_2 e CH_3 , presentes em todas as tintas.

Nas três tintas sem solvente aparece uma banda de absorção sutil em 1610 cm^{-1} , que representa a deformação do grupo funcional NH_2 , presente no complexo de cromo (III). Este pico não era visível anteriormente, possivelmente ele estava encoberto pelos picos de $\text{C}=\text{O}$, mais intenso em todas as formulações.

O grupo funcional NH_2 aparece novamente no espectro em 830 cm^{-1} , sendo que nesta faixa está relacionado ao estiramento e deformação deste grupo funcional.

O pico característico de C-C, que aparece na região de 1460 cm^{-1} , é atribuído à deformação axial do grupo funcional de ésteres, este por sua vez está presente na molécula de todas as substâncias que compõe a formulação da tinta. Ainda sobre o C-C, observa-se que este pico se intensifica em todos os espectros após a evaporação do solvente.

Fazendo uma comparação dos picos obtidos para as tintas 1014, 3203 e 1063 com as estruturas moleculares dispostas nos tópicos 2.3.1.1, 2.3.1.2, e 2.3.1.3, respectivamente, com as atribuições e relações feitas neste tópico,

pode-se compreender que os resultados obtidos são os esperados para estas tintas. Não foi possível obter informações mais detalhadas sobre a formulação das tintas com o fornecedor, devido ao sigilo comercial.

Em termos de compatibilidade química, verifica-se que a mistura de PEBDp e PEBDv na camada externa das embalagens é formada por cadeias moleculares compostas por carbono e hidrogênio, que apresentam caráter apolar, enquanto, as tintas possuem em sua composição moléculas polares (carbonila e hidroxila), cuja interação ocorre por meio de forças dipolo-dipolo induzido. As interações entre a tinta e a superfície do polímero pode ocorrer, devido às moléculas das tintas induzirem dipolos em moléculas apolares (dos polímeros), no entanto, essas interações são muito fracas e de curta duração (MATOS, 2009).

Com base no observado, verifica-se que a camada externa composta por mistura de PEBDp e PEBDv necessita de tratamento de superfície para adicionar grupos funcionais oxigenados (carbonila e hidroxila) na superfície e permitir que ocorra o compartilhamento de elétrons e, conseqüentemente, o equilíbrio químico entre os grupos funcionais adicionados na superfície da mistura com os grupos funcionais oxigenados presentes na composição química da tinta (carbonila e hidroxila) a fim de produzirem ligações covalentes entre si e promover a adesão.

No entanto, observa-se no tópico 4.1, que mesmo com tratamento corona, todas as tintas depositadas sobre a superfície das embalagens compostas pela mistura de PEBDp e PEBDv na camada externa foram arrancadas pela fita no teste de adesão. Desta forma, torna-se necessário investigar mais a fundo a efetividade da descarga corona aplicada nestas embalagens.

Ao avaliar a compatibilidade dos filmes de PET com as tintas analisadas, verifica-se que o PET possui na sua composição grupos carbonila com elétrons livres, a partir dos quais ocorrem ligações covalentes com os grupos oxigenados das tintas. As ligações químicas são formadas a partir do compartilhamento de elétrons de valência entre os átomos, sendo que estas ligações ocorrem para que cada átomo atinja sua estabilidade. As ligações covalentes são consideradas fortes e suficientes para a adesão química entre os materiais (CANEVAROLO JR, 2010; CÁCERES et al., 2009). Desta forma, os filmes contendo PET na camada externa não necessitam de tratamento corona para a

adesão das tintas ink jet em estudo.

4.4 Avaliação dos grupos químicos da superfície das embalagens por XPS

Na Figura 31 estão os espectros de XPS das amostras de embalagens compostas por PEAD na camada interna e mistura de PEBDp com PEBDv na camada externa com e sem tratamento corona e as concentrações em porcentagem atômica dos elementos presentes nas amostras estão apresentadas na Tabela 10.

Figura 31 – Espectros de XPS da superfície das amostras de embalagens com PEAD na camada interna e mistura de PEBDp com PEBDv na camada externa com e sem tratamento por descarga corona

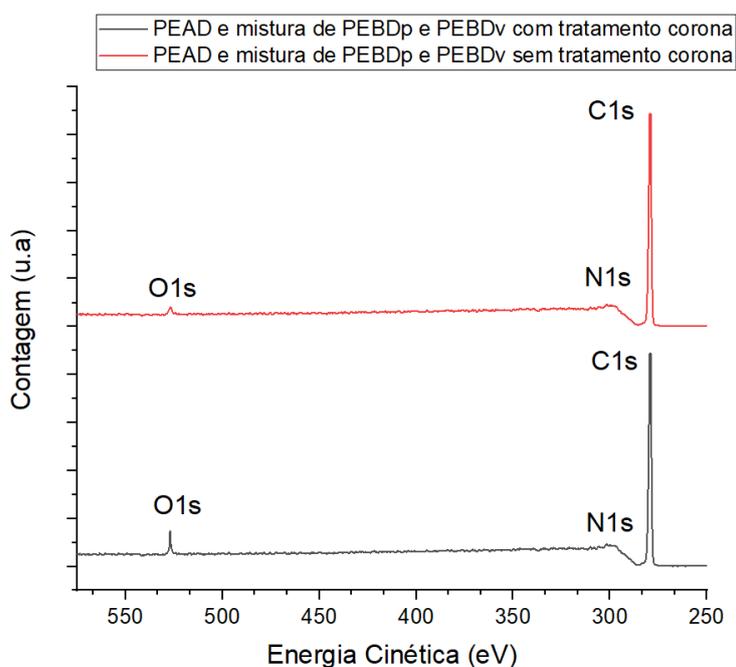


Tabela 10 - Concentração atômica das superfícies das embalagens compostas pela mistura de PEBDp e PEBDv (camada externa) com e sem tratamento corona

	Concentrações atômicas (%)		
	C	O	N
PEAD e mistura de PEBDp e PEBDv sem tratamento corona	88,9	8,56	8,90
PEAD e mistura de PEBDp e PEBDv com tratamento corona	86,8	14,9	8,90

Verifica-se na Tabela 10 que a concentração atômica de oxigênio aumentou 74% na amostra submetida ao tratamento corona, enquanto, a concentração atômica de nitrogênio não apresentou alterações, indicando que não houve formação de grupos polares contendo nitrogênio na superfície. A concentração atômica de carbono apresentou leve diminuição após o tratamento corona, de 2,4%.

A descarga corona promove a ionização das espécies presentes no ar atmosférico, que são altamente instáveis e interagem com as cadeias poliméricas da superfície do material, levando à cisão das mesmas e à consequente formação de radicais livres, que reagem com as espécies contendo oxigênio, aumentando as concentrações atômicas de oxigênio e nitrogênio e diminuindo a de carbono. No entanto, verifica-se que o aumento na concentração de oxigênio não foi suficiente para promover a adesão das tintas na superfície do polímero, como observado pelo teste de adesão por fita.

Abusrafa et al. (2019) estudou a mudança na composição química causada pelo tratamento por descarga corona sobre a superfície de filmes poliméricos de PEBD, segundo o autor após aplicar o tratamento por descarga corona houve um forte aumento na concentração de oxigênio (397%) sobre a superfície do filme de PEBD, este aumento ocorre em função da formação dos grupos funcionais contendo oxigênio (carbonila e hidroxila) na superfície do polímero. Segundo o autor a formação dos grupos funcionais oxigenados adicionais na superfície do polímero é um fator primordial para melhorar a adesão de tintas e adesivos sobre a superfície do PEBD, isso porque, a ligação que ocorre entre as moléculas oxigenadas presentes em tintas e adesivos com as moléculas oxigenadas adicionadas na cadeia do polietileno forma ligações fortes e difíceis de romper.

Svorcik et al. (2006), que aplicaram tratamento de superfície por descarga de plasma de ar em filmes de PEBD obtiveram valores bem superiores aos encontrados no presente estudo. Os autores utilizaram potência de trabalho de 1700 W e observaram aumento de 100%, 120% e 300% na concentração do oxigênio sobre a superfície após tratar o material por 10, 25 e 250 segundos, respectivamente. Segundo os autores, o tempo e a potência de exposição influenciaram diretamente na concentração atômica de oxigênio na superfície do material.

4.5 Avaliação da morfologia da superfície das embalagens por MEV

Nas Figuras 32, 33 e 34 estão apresentadas, respectivamente, as micrografias das embalagens compostas por PEAD na camada interna e mistura de PEBDp e PEBDv na camada externa com e sem tratamento corona e compostas por PEBD na camada interna e PET na camada externa.

Figura 32 - Micrografias de MEV da superfície das amostras de embalagens com PEAD na camada interna e mistura de PEBDp e PEBDv na camada externa sem tratamento corona. a) aumento de 1000x; b) 2000x; c) 5000x

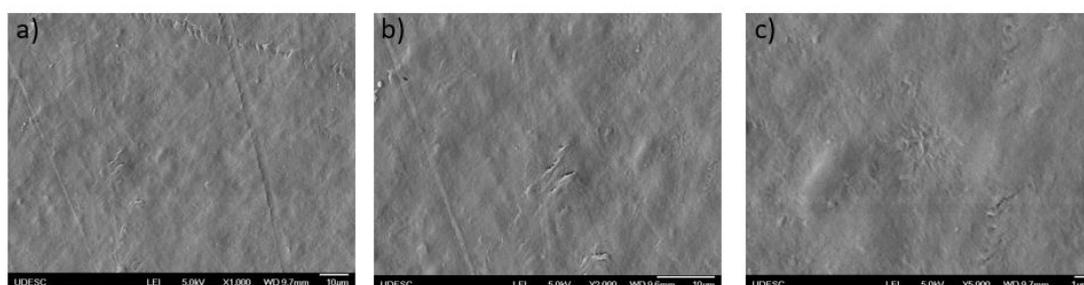


Figura 33 - Micrografias de MEV da superfície das amostras de embalagens com PEAD na camada interna e mistura de PEBDp e PEBDv na camada externa com tratamento corona. a) aumento de 1000x; b) 2000x; c) 5000x

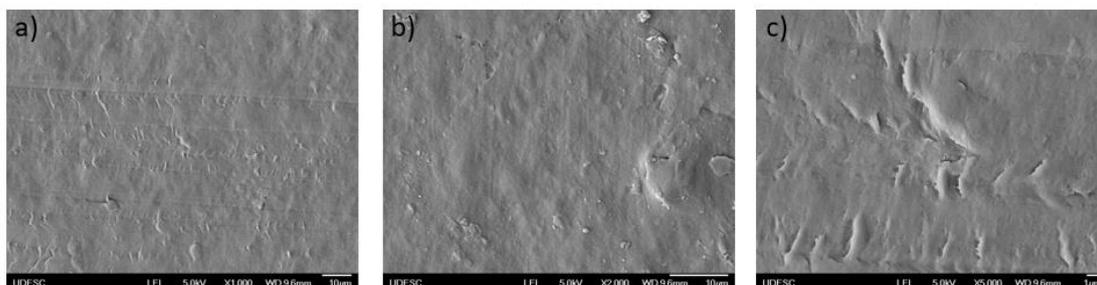
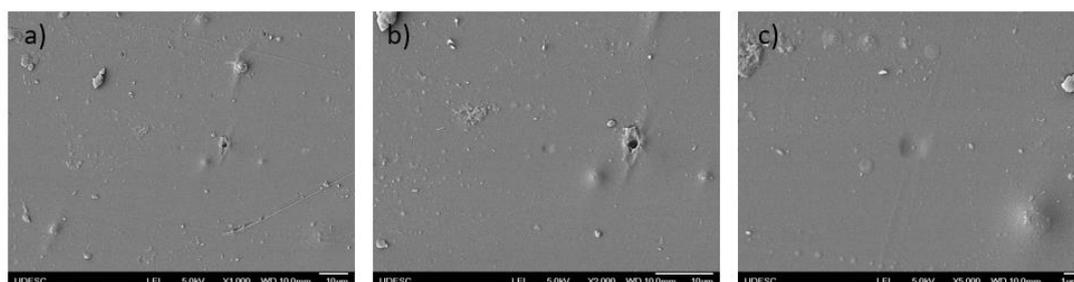


Figura 34 - Micrografias de MEV da superfície das amostras de embalagens com PEBD na camada interna e PET na camada externa sem tratamento corona. a) aumento de 1000x; b) 2000x; c) 5000x



Verifica-se das Figuras 32 e 33, que as amostras de embalagens com mistura de PEBDp e PEBDv na camada externa apresentaram superfície ligeiramente rugosa e que após o tratamento corona não houve alteração significativa na morfologia. Na Figura 34, verifica-se que as amostras com PET na camada externa apresentaram superfície mais lisa quando comparada às superfícies das amostras com mistura de PEBDp e PEBDv na camada externa sem e com tratamento corona.

As imperfeições observadas nas superfícies das amostras compostas por PEBD e PET na camada externa podem ser oriundas dos processos de fabricação, como extrusão, laminação e movimentação dos filmes, conforme observado e explicado por alguns autores (CRIPPA, 2006; HEIDEMANN, 2018; KNACK, 2016; PIVA, 2014; CONCEIÇÃO et al., 2019). Feng et al. (2022) explica que as imperfeições observadas em filmes de PET sem tratamento pode ser também proveniente dos aditivos presentes no material.

Santana et al. (2012) observaram em seu estudo com PEBD, utilizando um aumento de 5000x no MEV, alterações significativas na morfologia e rugosidade da superfície da amostra tratada por descarga corona em relação à amostra sem tratamento, o que não ocorreu nas amostras avaliadas neste estudo, uma vez que a descarga corona não foi efetiva, conforme observado também nos resultados das análises de XPS, FTIR/ATR e do teste de adesão com fita.

4.6 Avaliação da morfologia e rugosidade da superfície dos filmes por AFM

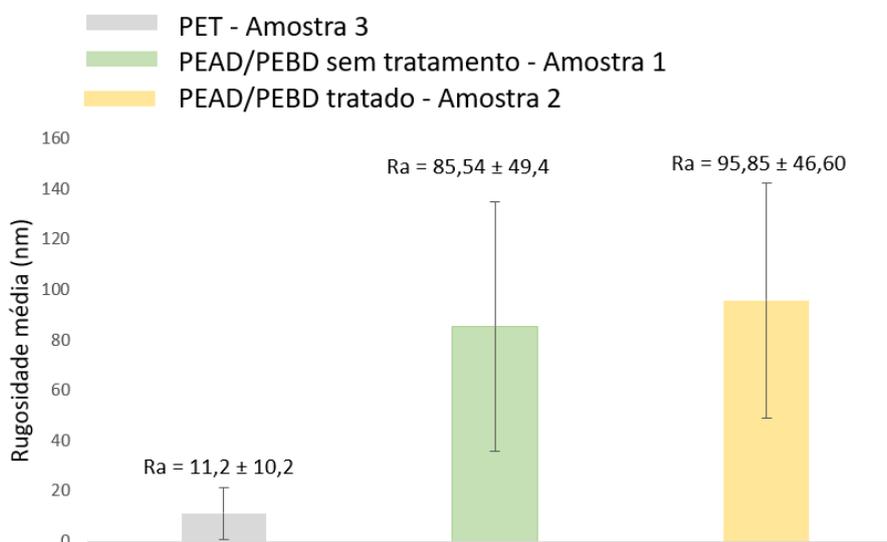
Na Figura 35 são apresentadas as imagens obtidas por AFM das amostras de embalagens contendo PEAD na camada interna e mistura de PEBDp e PEBDv na camada externa sem tratamento (amostra 1) e com tratamento por descarga corona (amostra 2) e amostra contendo PEBD na camada interna e PET na camada externa sem tratamento (amostra 3). Conforme apresentado na Metodologia, as análises de AFM foram realizadas em várias regiões das amostras e apresentaram mesmo comportamento, sendo desta forma, apresentada aqui apenas uma imagem correspondente a cada amostra para efeito de discussão.

Figura 35 - Imagens obtidas por AFM das amostras de embalagens com PEAD na camada interna e mistura de PEBDp e PEBDv na camada externa sem tratamento corona (Amostra 1) e com tratamento corona (Amostra 2) e das amostras com PEAD na camada interna e PET na camada externa sem tratamento (Amostra 3).



Na Figura 36 são apresentados os valores de rugosidade média (R_a) da superfície obtidas por AFM das amostras.

Figura 36 - Rugosidade média (R_a) obtida por AFM da superfície das amostras das embalagens com e sem tratamento corona.



Verifica-se nas Figuras 35 e 36, que a amostra composta por PEAD (camada interna) e mistura de PEBDp e PEBDv na camada externa (amostra 1) apresentou superfície lisa, com algumas pequenas imperfeições, devido ao processo industrial, conforme descrito anteriormente.

Após o tratamento corona (amostra 2), observa-se um ligeiro aumento na

rugosidade média da superfície, de ~12%, o qual não foi suficiente para promover adesão das tintas, conforme verificado nos resultados das análises de XPS, FTIR/ATR, MEV e do teste de adesão com fita, discutidos anteriormente.

A descarga corona, quando efetiva, ocasiona quebra de ligações químicas na superfície do material, promovendo formação de poros, reentrâncias e rugosidade, os quais contribuem para o ancoramento mecânico da tinta e adesão dela na superfície. Pascual et al. (2018) aplicaram o tratamento de superfície por descarga corona em filmes de PEBD e por AFM e observaram aumento de 46,7% na rugosidade média após tratamento corona utilizando potência de 200 W e verificaram que um aumento na potência de trabalho para 600 W ocasionou aumento de 378% na rugosidade média. Segundo o autor, este aumento na rugosidade é resultado do tratamento corona que ocasionou ablação e oxidação dos grupos químicos da superfície do material, que contribuem para adesão de tinta e adesivos.

As amostras de embalagens compostas por PEBD na camada interna e PET na camada externa (amostra 3) apresentaram superfície lisa com algumas pequenas imperfeições, também devido a sujidades e ao processo de extrusão e laminação, e com baixa rugosidade média, de 11,2 nm. Esse resultado era esperado, já que esse material não foi tratado por descarga corona. Palagade et al. (2012) também verificaram em seus estudos que a superfície de filme de PET sem tratamento corona apresentou baixo valor de Ra, de 5,8 nm.

Nos filmes de PET a adesão ocorre por ligações químicas entre os grupos da superfície e das tintas, não necessitando de tratamento de superfície, conforme descrito anteriormente nos resultados de FTIR/ATR.

4.7 Avaliação da tensão superficial dos filmes poliméricos

4.7.1 Tensão superficial dos filmes poliméricos – método das canetas

Nas Figuras 37 e 38 estão apresentados os resultados do teste com as canetas contendo líquidos com diferentes tensões superficiais realizado nas amostras das embalagens compostas por PEAD na camada interna e PEBDp e PEBDv na camada externa sem e com tratamento corona, respectivamente.

Figura 37 - Resultados do teste com líquidos tensoativos na superfície das amostras de embalagens com PEAD na camada interna e mistura de PEBDp e PEBDv na camada externa sem tratamento corona. Foram utilizadas canetas com líquidos tensoativo de A) 30 dinas/cm, (B) 32 dinas/cm



Figura 38 - Resultados do teste com líquidos tensoativos na superfície das amostras de embalagens com PEAD na camada interna e mistura de PEBDp e PEBDv na camada externa com tratamento corona. Foram utilizadas canetas com líquidos tensoativos de A) 34 dinas/cm, (B) 36 dinas/cm



O teste com líquido tensoativo realizado na amostra com mistura de PEBDp e PEBDv na camada externa sem tratamento corona (Figura 37) mostra que o traço identificado como A, realizado com a caneta de 30 dinas/cm, foi o que apresentou comportamento mais homogêneo, ou seja, o traço foi contínuo em toda sua extensão. Enquanto, que o traço B, com caneta de 32 dinas/cm, não foi contínuo, ficou pontilhado. Desta forma, conclui-se, segundo orientações do fabricante das canetas, que a tensão superficial da camada externa composta pela mistura de PEBDp e PEBDv sem tratamento foi de 30 dinas/cm.

Alguns fabricantes informam que a superfície do polímero deve apresentar tensão superficial de 10 dinas/cm acima da tensão superficial da tinta que será utilizada para impressão, que é de 25 dinas/cm. Considerando que a mistura de PEBDp e PEBDv apresentou tensão superficial de 30 dinas/cm, ou seja, de 5 dinas/cm acima da tensão superficial da tinta, era esperado que a tinta

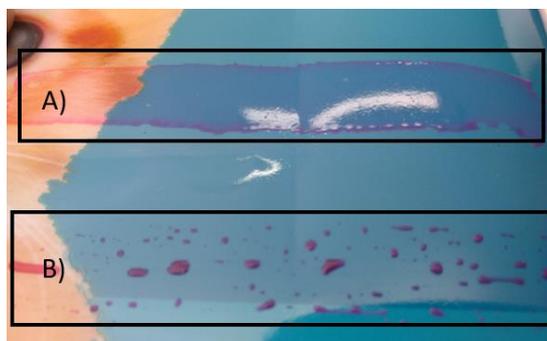
não aderisse de forma adequada na superfície. Esta falta de aderência se confirmou no teste de adesão com fita, apresentado anteriormente, no qual a amostra sem tratamento por descarga corona foi a que mais sofreu danos nas codificações feitas com as 3 tintas testadas.

Santana et al. (2012) realizaram o mesmo ensaio com as canetas em substrato de PEBD sem tratamento e observaram tensão superficial na faixa de 30 dinas/cm.

Na amostra composta por mistura de PEBDp e PEBDv na camada externa com tratamento corona (Figura 38), verifica-se que o traço A, feito com a caneta de 34 dinas/cm, foi contínuo, enquanto o traço B, feito com a caneta de 36 dinas, ficou pontilhado. Considerando a tensão superficial do polímero tratado de 34 dinas/cm, verifica-se que a descarga corona não ocasionou alterações significativas na energia de superfície das amostras, como verificado por outros autores, e o valor obtido foi abaixo do esperado para promover adesão à tinta, que é de 35 dinas/cm. Santana et al. (2012), em seus resultados do teste com líquido tensoativo obtiveram para o PEBD com tratamento corona valor de 38 dinas/cm de tensão superficial.

Na Figura 39 são mostrados os resultados do teste com diferentes líquidos tensoativos, (A) 38 dinas/cm e (B) 40 dinas/cm, para as amostras de PEAD na camada interna e PET na camada externa sem tratamento corona.

Figura 39 - Resultados do teste com líquidos tensoativos na superfície das amostras de embalagens composta por PEBD na camada interna e PET na camada externa sem tratamento corona. Foram utilizadas canetas com líquidos tensoativos: A) 38 dinas/cm, (B) 40 dinas/cm



Verifica-se na Figura 39, que o traço realizado com a caneta de 38 dinas/cm, foi contínuo, enquanto o traço B ficou pontilhado com a caneta de 40

dinas/cm, o que permite concluir que a tensão superficial do substrato PET da camada externa é de 38 dinas/cm. Verifica-se que a tensão superficial do material está acima do valor indicado (35 dinas/cm) para uma boa adesão à tinta. Dos ensaios de adesão realizados com a fita nas amostras compostas por PET, apresentados anteriormente, verificou-se que a fita não removeu as codificações feitas com as 3 tintas avaliadas, indicando ótima adesão (ou compatibilidade) entre a tinta e a superfície deste polímero, não necessitando de tratamento corona, conforme explicado também pelas análises de FTIR/ATR.

Pinto et al. (1999) e Silva et al. (2019) também obtiveram tensão superficial de 38 dinas/cm para superfícies de PET sem tratamento.

4.7.2 Ângulo de contato

O ângulo de contato fornece informações que permitem avaliar a molhabilidade da superfície de polímeros. Esta medida é importante porque define se um material precisa ou não de tratamento de superfície para que haja adesão de tintas, adesivos e metalização sobre ela.

Na Tabela 11 estão apresentados os resultados dos ângulos de contato medidos com água deionizada e diiodometano e da tensão superficial das camadas externas das amostras de embalagens compostas por PEAD na camada interna e mistura de PEBDp e PEBDv na camada externa com e sem tratamento corona e embalagens compostas por PEBD na camada interna e PET na camada externa sem tratamento corona.

Tabela 11 - Ângulo de contato e tensão superficial das amostras de embalagens com PEAD na camada interna e mistura de PEBDp e PEBDv na camada externa sem tratamento (amostra 1) e com tratamento corona (amostra 2) e embalagens com PEBD na camada interna e PET na camada externa sem tratamento (amostra 3)

Identificação	Ângulo de contato - Água	Ângulo de contato - Diiodometano	Tensão superficial (dinas/cm)
Amostra 1	99,6° ± 0,2°	63,2° ± 0,3°	29,9 ± 0,6
Amostra 2	91,8° ± 2,5°	57,8° ± 4,3°	31,9 ± 3,7
Amostra 3	76,8° ± 0,1°	43,6° ± 0,1°	37,4 ± 0,8

Observa-se na Tabela 11, que o ângulo de contato médio da camada externa composta pela mistura de PEBDp e PEBDv sem tratamento corona medido com água foi de $99,6^\circ \pm 0,2^\circ$ e com diiodometano foi de $63,2^\circ \pm 0,3^\circ$. Após tratamento corona, o valor médio do ângulo de contato com água foi de $91,8^\circ \pm 2,5^\circ$ e com diiodometano de $57,8^\circ \pm 4,3^\circ$.

Os ângulos de contato obtidos com diiodometano foram menores do que os obtidos com uso de água para todas as amostras, o que ocorre porque as superfícies dos polímeros possuem maior molhabilidade para a água, que possui energia livre de superfície maior (SELLIN, 2002).

Após tratamento corona das amostras compostas por mistura de PEBDp e PEBDv na camada externa, verifica-se uma ligeira diminuição no ângulo de contato para as medidas efetuadas com água, o que pode ter ocorrido em função dos grupos químicos oxidados observados por XPS, mesmo com baixa intensidade. Porém, mesmo com essa variação, a superfície permaneceu hidrofóbica, já que os ângulos de contato continuaram próximos a 90° .

Conceição et al. (2019) verificaram em seus estudos com filme plano de PEBD que, após o tratamento corona, houve redução significativa no ângulo de contato com água, de $104,12^\circ$ para $60,88^\circ$. Segundo os autores, essa diminuição no ângulo de contato indica que o tratamento corona ocasionou a formação de grupos polares oxidados, como hidroxilas e carbonilas, aumentando a molhabilidade da superfície.

Popelka et al. (2018) também observaram redução de 100° para 76° no ângulo de contato de amostras de PEBD após o tratamento corona, explicando que isso foi devido ao aumento de moléculas polares na superfície do material, provenientes do tratamento corona.

Silveira (2012) verificou que a superfície do PEBD apresentou redução no ângulo de contato após tratamento corona, mas que não foi suficiente para tornar a superfície hidrofílica. O autor explica que tal comportamento pode ter sido causado por variações ambientais, avarias do equipamento de tratamento utilizado, influência da rugosidade dos filmes e de migrações de aditivos utilizados no processamento.

A energia de superfície das embalagens compostas por mistura de PEBDp e PEBDv na camada externa sem tratamento corona foi de $29,9 \pm 0,6$ dinas/cm, resultado este confirmado pelo ensaio usando canetas com diferentes

líquidos tensoativos, que indicou valor entre 30 dinas/cm e 32 dinas/cm. Tensões superficiais bem próximas a este valor para o PEBD sem tratamento são citadas na literatura, como nos estudos de Leda et al. (2001) e de Coelho et al. (2020).

Verifica-se que o tratamento por descarga corona não ocasionou alterações significativas na tensão superficial das amostras compostas por PEBD na camada externa, o valor médio obtido foi de $31,9 \pm 3,7$ dinas/cm.

Coutro (2001) cita em seu trabalho que o tratamento corona quando aplicado em PE normalmente aumenta em 10 dinas/cm a tensão superficial do substrato, devido à indução de grupos hidroxila, carbonila e carboxila na superfície do material. A autora cita ainda que após 500 h houve decaimento na tensão superficial de 42 dinas/cm para 38 dinas/cm.

Nas amostras de embalagens com PET na camada externa (amostra 3), verifica-se que o ângulo de contato com água foi de $76,8^\circ \pm 0,1^\circ$ e com o diiodometano foi de $43,6^\circ \pm 0,1^\circ$. Estes valores foram menores que o das amostras compostas por misturas de PEBD na camada externa, indicando maior molhabilidade da superfície do PET, mesmo sem tratamento corona.

Pinto et al. (1999), em seus estudos com filme PET sem tratamento corona, obtiveram valores de ângulo de contato medidos com água de aproximadamente 69° , enquanto Santana et al. (2018) obtiveram valores em torno de 72° . Pelagade et al. (2012) obtiveram ângulo de contato de 60° nas amostras de PET sem tratamento corona e após tratamento o valor foi de 15° .

Em relação à energia de superfície da camada externa da embalagem composta por PET (amostra 3), o valor foi de $37,4 \pm 0,8$ dinas/cm, o qual foi similar ao obtido pelo teste com as canetas com líquidos tensoativos, de 38 dinas/cm.

Pelagade et al. (2012) encontraram energia superficial para o PET sem tratamento corona de 42 dinas/cm e após tratamento o valor foi de 85 dinas/cm. Conforme descrito anteriormente, o valor indicado para adesão das tintas avaliadas neste estudo na superfície dos filmes de PET é 35 dinas/cm, não necessitando desta forma realizar tratamento corona.

Conforme apresentado anteriormente na discussão dos resultados das análises de adesão com fita, FTIR/ATR, XPS, MEV, AFM e ângulo de contato, a adesão das tintas nos substratos poliméricos pode ocorrer a partir de interações químicas e também por ancoramento mecânico ocasionado pela rugosidade da

superfície. No entanto, a descarga corona aplicada nas amostras compostas por PEBD na camada externa, nas condições operacionais utilizadas pela empresa de embalagens, não foi suficiente para promover alterações nas propriedades e características físicas e químicas da superfície do material para que houvesse adesão com as tintas. Desta forma, torna importante avaliar os parâmetros operacionais da descarga corona ou encontrar outros métodos que promovam a adesão.

4.8 Implicações econômicas e ambientais ocasionadas pelas falhas na codificação das embalagens

Conforme descrito anteriormente na Revisão de Literatura, são várias as implicações econômicas e ambientais ocasionadas pelas falhas na codificação das embalagens, descritas a seguir.

A empresa fabricante de ração animal, que forneceu as informações para a avaliação das implicações econômicas e ambientais, devido à falta de adesão das tintas nas embalagens com mistura de PEBD na camada externa, produziu e embalou uma nova linha produtos por 20 dias, até receber a primeira notificação sobre as falhas na codificação das embalagens já dispostas nos supermercados. Durante os 20 dias, já estavam envasadas 480 toneladas, das quais 360 haviam sido distribuídas e as outras 120 toneladas estavam em estoque para distribuição. Após este período, o fabricante recebeu a primeira notificação sobre as falhas na codificação. Nos dias seguintes, as notificações se intensificaram e para evitar maiores impactos a produção foi cessada e iniciou-se o processo de recolhimento do material que ainda estava nos pontos de vendas.

Das 360 toneladas de ração que haviam sido distribuídas, foi possível recolher 280 toneladas. Esta quantidade somada às 120 toneladas que estavam em estoque corresponde a 40.000 sacos de ração.

Com a produção interrompida devido às falhas na codificação das embalagens, e com a causa identificada como sendo a falta de eficiência do tratamento por descarga corona, duas possibilidades foram levantadas: uma delas seria realizar o retratamento da superfície dos filmes por descarga corona e a outra fazer uma codificação indelével por meio de uma codificadora a laser.

Por qualquer uma das formas, seria necessário reembalar a ração com novas embalagens e descartar as embalagens com falhas na codificação.

A opção retratamento envolve o recolhimento das bobinas de filme disponíveis no cliente e uma revisão por parte do fabricante de embalagens dos parâmetros de tempo de exposição dos filmes à descarga corona, tensão elétrica aplicada nos eletrodos e distância entre os eletrodos e a superfície dos filmes. Tal revisão dos parâmetros também pode ocasionar aumento de custo por embalagem fabricada, já que um dos parâmetros a ser avaliado é o tempo de exposição do filme à descarga corona e a tensão elétrica aplicada no processo. Mazzola (2010) explica que a potência de tratamento, o tempo de exposição e a distância do eletrodo até o filme (mm) tem influência direta no resultado do tratamento por descarga corona. Outros autores também verificaram em seus estudos que o tempo de exposição e a potência utilizada no tratamento corona tiveram grande influência nas alterações da superfície dos filmes poliméricos (SVORCIK et al., 2006; PASCUAL et al., 2018).

Segundo relato do fabricante de embalagens, a revisão e ajuste dos parâmetros do tratamento corona demanda tempo e conforme informações do mesmo precisa ser avaliada pela equipe interna, por causa do aumento no custo e não necessariamente resolver de forma a extinguir o problema em novos desenvolvimentos de embalagens, uma vez que cada fabricante de ração tem seu próprio sistema de codificação que pode ser distinto.

Outra forma de solucionar a falta de adesão das tintas nas codificações das embalagens sem refazer o tratamento, é realizar uma codificação permanente (conhecida como indelével) feita com uso de uma codificadora a laser diretamente na fábrica de ração no momento do envase.

Em relação ao custo para adquirir o laser para codificação, o valor é em torno de 300% a mais do que quando se adquire uma codificadora *Inkjet Contínua* – CIJ. A codificação a laser pode ser feita de forma imediata e não necessita de tratamento de superfície no local de aplicação, ou seja, elimina a necessidade de tratamento de uma área da embalagem que até o momento é feita para permitir a aderência das tintas.

O uso de um laser na codificação também evita que o problema em relação à adesão da tinta na codificação na embalagem se repita no futuro, seja nesta linha de produtos ou em novos desenvolvimentos. Se esta opção for

aplicada, os itens e valores das receitas e despesas geradas para solucionar o problema de falta de adesão das tintas na codificação das novas embalagens compostas por PEAD na camada interna e mistura de PEBDp e PEBDv na camada externa estão apresentados na Tabela 12.

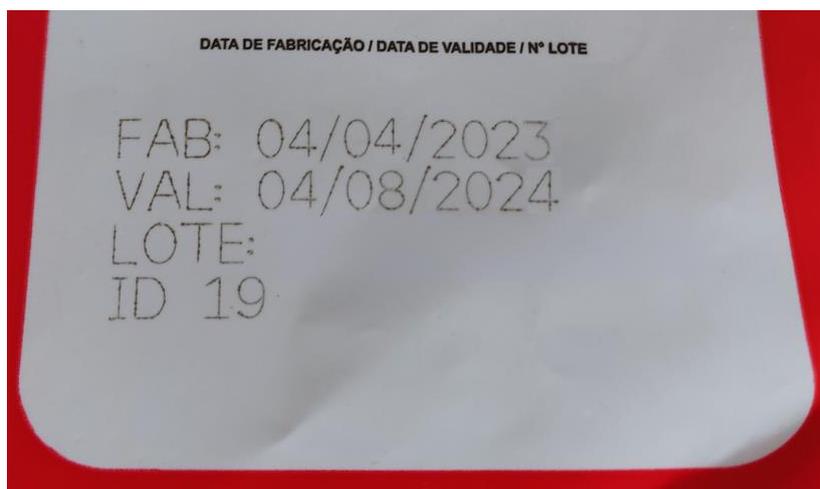
Tabela 12 - Receitas e despesas geradas para solucionar e vender novamente as rações nas embalagens de PEAD na camada interna e PEBD petroquímico com PEBD verde na camada externa

Item	Despesa (-) /receita (+) (R\$)
Recolher as embalagens	- 8.000,00
Máquinas e pessoal para reembalar a ração	- 5.200,00
Descarte de 40.000,00 embalagens	- 100.800,00
Codificação indelével feita com laser (compra do equipamento)	- 100.000,00
Venda das embalagens usadas ao reciclador	+ 822,00
Total	- 213.178,00

Do custo total aproximado de R\$ 213.178,00, os valores mais relevantes são o custo de descartar as 40.000 embalagens e o custo para adquirir um equipamento a laser para fazer a codificação, no entanto, este poderá ser utilizado no futuro para codificar todas as embalagens que são produzidas na linha de produção avaliada.

É importante destacar que se a opção utilizada para solucionar o problema for o uso de uma codificadora a laser, o problema da falta de adesão por ineficiência do tratamento de superfície não ocorrerá no futuro, porque a tecnologia a laser não depende de tratamento na superfície do material para realizar a codificação. Na gravação a laser ocorre a emissão de um feixe de luz concentrado que é direcionado para a superfície do material a ser codificado. A energia deste feixe de laser vaporiza ou remove uma camada superficial do material, criando uma marcação permanente e de alta qualidade (LI et al., 2016), esta codificação a laser é exemplificada na Figura 40.

Figura 40 – Exemplo de codificação indelével feita a laser em embalagens flexíveis de PEBD



Fonte: Elaborada pela autora (2023)

Se o equipamento a laser for adquirido e durante o primeiro ano após sua aplicação for evitado o desperdício de 40.000 embalagens, que custaria aproximadamente 108.000, sem considerar o custo de recolher as embalagens e o custo de mão de obra para reembalar, o investimento no novo equipamento já seria recuperado em menos de um ano, além de evitar todos os problemas envolvidos no recolhimento das embalagens com falhas na codificação descritos anteriormente.

Em relação ao descarte das embalagens, o valor pago pelas embalagens novas que serão descartadas é superior a 100 mil, enquanto para vender estas mesmas embalagens ao reciclador um valor de R\$ 822,00 é gerado para a empresa.

Em relação as implicações ambientais, as embalagens são encaminhadas para reciclagem, que é um dos caminhos para a diminuição do descarte incorreto do plástico no meio ambiente e em aterros, no entanto, o arranjo complexo dos materiais multicamadas dificulta a reciclagem. Uma das dificuldades vêm da presença de vários tipos de materiais na composição das embalagens, na maioria das vezes existe incompatibilidade de natureza química entre os materiais que estão presentes na mesma embalagem, e isso torna difícil a separação e classificação dos materiais. A mistura de polímeros também dificulta a reciclagem por extrusão e injeção, que são as mais utilizadas para materiais poliméricos, além de que, a maior parte das empresas de reciclagem não tem

interesse em adquirir os resíduos que possuem várias camadas para reciclagem (COSTAMAGNA et al., 2023; MORGANI et al., 2021).

Dalmacio (2020) explica que embalagens multicamadas compostas por polietilenos podem ser usadas para fabricação de separadores de *pallets* ou na construção civil, para tal o material passa pelo processo de lavagem, moagem e centrifugação, e com o material já seco, este é prensado e pode ser utilizado para separar *pallets* ou na construção civil.

A maior parte das recicladoras não consegue dar destino a embalagens multicamadas. Desta forma, uma vez que não é possível o reaproveitamento ou reciclagem, a solução plausível é encaminhar os materiais para destinações adequadas com menor impacto ambiental e entre as alternativas estão a incineração, aterro sanitário ou promover o coprocessamento (HAYASSHI, 2022; LAGARINHOS et al., 2008).

Entre as soluções quando não se pode reciclar ou reaproveitar o material, o coprocessamento pode ser uma das alternativas menos impactantes ao meio ambiente, a partir da qual os resíduos, devido ao seu poder calorífico, são queimados (sob condições controladas) para gerar energia térmica ou ainda podem ser utilizados como matéria-prima na fabricação de itens que requerem altas temperaturas em seus processos produtivos, como o cimento. Este processo permite a substituição dos recursos energéticos não renováveis, auxiliando na preservação de jazidas e possibilitando uma redução de extração de outros recursos naturais, principalmente quando agregadas ao cimento usado na construção civil (HAYASSHI, 2022; DALMACIO, 2020).

5 CONCLUSÃO

A partir das visitas nas empresas envolvidas no estudo, foram verificadas todas as etapas do processo de produção das embalagens de ração animal e entre os principais fatores que podem ocasionar falhas na codificação, o mais provável foi o tratamento por descarga corona, sendo investigado neste estudo.

A partir da análise dos resultados das caracterizações dos filmes de PEAD na camada interna e mistura de PEBDp e PEBDv camada externa com e sem tratamento por descarga corona e de filmes de PEBD na camada interna e PET na camada externa sem tratamento foi possível identificar que a tensão superficial é um parâmetro importante para avaliar a adesão das tintas de codificação e que o tratamento de superfície, no estudo realizado, não foi eficiente para promover tal adesão.

Na avaliação de propriedades, foi verificado pelo teste de adesão empregando fita adesiva, que mesmo na amostra de PEAD na camada interna e mistura de PEBDp e PEBDv na camada externa com tratamento por descarga corona as codificações foram danificadas tornando-se ilegíveis. O contrário ocorreu na amostra de PEBD na camada interna e PET na camada externa, na qual as codificações não sofreram danos no teste de adesão, mostrando que as embalagens de PET não necessitam de tratamento de superfície, em função da compatibilidade dos grupos químicos do material da embalagem com os das tintas.

Por DSC, verificou-se o tipo de resina das três amostras de filmes poliméricos por meio da temperatura de fusão e que não houve alterações nas propriedades térmicas dos filmes de PEAD na camada interna e mistura de PEBDp e PEBDv após tratamento corona, conforme esperado.

Das análises de FTIR/ATR das três tintas, foi possível confirmar a formulação indicada pelo fabricante, além de verificar as forças de adesão entre as tintas e os polímeros das embalagens avaliadas no estudo.

Dos espectros FTIR/ATR das amostras de PEAD camada interna e mistura de PEBDp e PEBDv na camada externa com e sem tratamento e PEBD na camada interna e PET na camada externa sem tratamento, foi confirmada a composição química das amostras. Porém, não foram observados grupos químicos contendo oxigênio na superfície da camada externa composta pela

mistura de PEBDp e PEBDv tratado por descarga corona. A oxidação na superfície deste material foi observada por XPS, em que se verificou aumento de 74,3% na concentração atômica de oxigênio na superfície, porém este não foi suficiente para promover adesão das tintas.

Das análises de AFM e MEV, observou-se que o tratamento por descarga corona não ocasionou alterações significativas na morfologia e rugosidade da superfície das embalagens compostas pela mistura de PEBDp e PEBDv na camada externa, contribuindo para a falta de adesão com as tintas. A superfície das embalagens compostas por PET na camada externa apresentou-se lisa e com baixa rugosidade, pois não foi submetida à descarga corona.

A avaliação da molhabilidade (ângulo de contato) e da tensão superficial dos polímeros mostrou que o tratamento por descarga corona não está ocasionando alterações químicas (oxidação) e físicas (rugosidade) na superfície das embalagens compostas por mistura de PEBDp e PEBDv na camada externa, uma vez que não ocorreu adesão com as tintas testadas. As amostras com PET na camada externa, mesmo sem tratamento, apresentaram tensão superficial de 38 dinas/cm, sendo adequada para adesão das tintas.

Conclui-se que o fator de maior influência nas falhas de codificação das embalagens com mistura de PEBD na camada externa foi a ineficiência do tratamento por descarga corona nas condições operacionais empregadas.

Do levantamento das principais implicações econômicas e ambientais ocasionadas pelas falhas na codificação, verificou-se que uma alternativa viável para solucionar o problema da falta de adesão e descarte das embalagens é melhorar as condições operacionais do sistema corona ou realizar a codificação por meio de impressora a laser, que pode ser usada para vários tipos de substratos poliméricos sem necessidade de tratamento de superfície.

Além dos resultados e comprovações obtidos, este trabalho apresentou uma metodologia que pode ser aplicada pelas empresas do setor de embalagens poliméricas para investigar os fatores que estão ocasionando falhas nas codificações de embalagens de modo geral e buscar soluções para os problemas ocasionados por elas.

SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Existe muitas possibilidades para aprofundamento de trabalhos futuros envolvendo esse estudo. A seguir estão algumas sugestões:

- Avaliação detalhada do processo de produção da ração com sugestões de melhorias focadas na codificação das embalagens.
- Variação dos parâmetros utilizados na descarga corona e reavaliação quanto à aderência das tintas ink jet nas embalagens deste estudo.
- Conferência e teste dos parâmetros utilizados no tratamento por descarga corona em um processo de produção de embalagens de ração animal, assim como revisão no equipamento com foco em obter melhores resultados.
- Estudo aprofundado da formulação das tintas e sugestões de melhorias visando melhorar a adesão com vários substratos poliméricos sem necessidade de tratamentos de superfície.
- Estudo de adição de percentuais diferentes de resina de PEBD verde na mistura com o PEBD petroquímico e verificação da aderência das tintas de codificação.
- Estudo da viabilidade para tratamento de superfície *in loco*.
- Estudo da alteração da tensão superficial do material via modificadores químicos.
- Levantamento de custos envolvidos para poder testar cada tinta em todas as situações que se tem dúvidas da aderência.
- Avaliar a substituição das embalagens multicamadas deste estudo por embalagens monocamadas com propriedades de barreira equivalentes.
- Avaliar impactos nas propriedades finais do material causados pela codificação a laser.

REFERÊNCIAS

- ABBADE, E.B. Food Loss/Waste and Logistics Performance: An Analysis of the Brazilian Scenario. **Revista Gestão da Produção Operações e Sistemas**, v. 14, n. 5, p. 328-350, 2019.
- ABUSRAFA, A.E; HABIB, S.; KRUPA, I.; OUEDERNI, M.; POPELKA, A. Modification of Polyethylene by corona treatment. **Coatings**, v. 9, n. 2, p. 145, 22 fev. 2019.
- Associação Brasileira de Embalagem. ABRE. **Protocolo Global sobre Sustentabilidade de Embalagens**. São Paulo
- BARBOSA, L. A.; DREGER, A. A.; SCHINEIDER, E. L.; MORISSO, F. D. P.; C., S. R. M. Polietileno de baixa densidade - PEBD: mercado, produção, principais propriedades e aplicações. **Revista Espacios**, v. 38, n. 17, p. 10, 2016.
- BARROS, R. M.; BRANCIFORTI, M. C. Correlação entre orientação molecular, cristalinidade e permeabilidade de filmes biaxialmente orientados de polietileno linear de baixa densidade. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 23, n. 1, 2018.
- BASKARAN, S.; SATHIAVELU, M. Application of Attenuated Total Reflection - Fourier Transform Infrared spectroscopy to characterize the degradation of littered multilayer food packaging plastics. **Vibrational Spectroscopy**, v. 109, p. 103105, 2020.
- BENZION LANDA; GREGORY NAKHMANOVICH; GALIA GOLODETZ; SAGI ABRAMOVICH. **ESTRUTURAS DE PELÍCULA DE TINTA**, BR 112014021786-6 B1,
- BIANCO, D.; JUNIOR, J. C. DOS S.; SAGAWA, J. K.; GODINHO, M. Mapeamento do Fluxo de Valor: Estudo de Caso na Fabricação de Produtos Pet Food. **Revista Produção Online: Revista Científica Eletrônica de Engenharia de Produção**, Florianópolis, SC, v. 19, n. 4, p. 1345-1368, 2019. Disponível em: <https://www.producaoonline.org.br/rpo/article/view/3458/1862>. Acesso em: 15 mar. 2022.
- BORDIN, M. F.; LANTELME, E. M. V.; COSTELLA, M. F. A especificação do desempenho e vida útil dos sistemas de pintura externa de acordo com a norma brasileira de desempenho - NBR 15575. **Ambiente Construído**, v. 21, n. 4, p. 125–142, out. 2021.
- BURGOS, C.; RUEDA, A. M.; AUGUSTO, F.; ERASO, V.; DAVID, C. Poliuretano urea termoplástico modificado con ricinoleato de etilenglicol. **Ingeniare. Revista chilena de ingeniería**, v. 30, n. 1, p. 82–93, mar. 2022.
- BRASKEM. **Folha de Dados - Polietileno de Baixa Densidade S0729**, 2021. a.
- BRASKEM. **I'm Green - Soluções inovadoras para um futuro mais sustentável**, 2021. b. -CÁCERES, C.; MAZZOLA, N.; FRANÇA, M.;

CANEVAROLO, S. **TENSÃO DE MOLHAMENTO E DEGRADAÇÃO SUPERFICIAL EM FILMES DE POLIPROPILENO SOB DESCARGA CORONA**, 2009.

CANTOR, K. Coextrusion. In: **Blown Film Extrusion**. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2018. p. 111-117.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos Polímeros – Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2ª edição., São Paulo: Artliber, 2010.

CAMPOS, D. D. P.; CASTRO KLIMA, K. C.; DA ROCHA SILVANO DAS NEVES, J.; RESMINI MELO, A. AVALIAÇÃO DA ADERÊNCIA DE TINTAS BRANCAS BASE SOLVENTE EM DIFERENTES SUBSTRATOS UTILIZADOS EM ROTOGRAVURA E FLEXOGRAFIA. **Revista Vincci - Periódico Científico do UniSATC**, v. 7, n. 1, p. 249–267, 2022. Disponível em: <https://revistavincci.satc.edu.br/index.php/Revista-Vincci/article/view/247>. Acesso em: 27 fev. 2023

CELESTINO, V. P. **Adição de agentes antimicrobianos em filmes poliméricos a base de blenda de polietileno para aplicação em embalagens flexíveis para alimentos**. 2021. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, 2021.

COSTAMAGNA, M.; MASSACCESI, B. M.; MAZZUCCO, D.; BARICCO, M.; RIZZI, P. Environmental assessment of the recycling process for polyamides - Polyethylene multilayer packaging films. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 35, p. e00562, mar. 2023.

CHANG, C. C.; TRINH, B. M.; MEKONNEN, T. H. Robust multiphase and multilayer starch/polymer (TPS/PBAT) film with simultaneous oxygen/moisture barrier properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 593, p. 290–303, 2021.

CHEN, X.; KROELL, N.; WICKEL, J.; FEIL, A. Determining the composition of post-consumer flexible multilayer plastic packaging with near-infrared spectroscopy. **Waste Management**, v. 123, p. 33-41, 2021.

COELHO, L. B.; GERALDINE, R. M.; SILVEIRA, M. F. A.; TORRES, M. C. L.; SOUZA, A. R. M. De; SOUTO, L. R. F. Caracterização de filmes de polietileno de baixa densidade incorporados com diferentes concentrações de montmorilonita. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 9, p. e696997914, 2020.

COLTRO, L; ALVES, R. M. V. Tratamento superficial de filmes flexíveis por plasma. **CETEA informativo**, v. 12, n. 2, 2001.

CONCEIÇÃO, I. D. Da; SILVA, L. R. C. Da; CARVALHO, L. H. De; COSTA, T. H. de C.; SILVA, H. de S. e; ALVES, T. S.; BARBOSA, R.; SOUSA, R. R. M. De. Avaliação do efeito do tratamento a plasma sobre a superfície de filmes de polietileno verde e argila vermiculita. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 24, n. 4, 2019.

COUTINHO, F. M. B. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações.

Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.

CRIPPA, A. **ESTUDO DO DESEMPENHO DE FILMES MULTICAMADAS EM EMBALAGENS TERMOFORMADAS**. 2006. Universidade Federal do Paraná, 2006.

DALMACIO, B. C. DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO PARA A RECICLAGEM DE EMBALAGENS MULTICAMADAS TIPO SACHÊ. **Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2020**.

DELGADO, J. de S. REGULAÇÃO SANITÁRIA: ATRIBUIÇÃO DA AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA EM PROL DA SAÚDE PÚBLICA. **Direito e Desenvolvimento**, v. 6, n. 2, 2015.

DJAPOVIC, M.; MILIVOJEVIC, D.; ILIC-TOMIC, T.; LJEŠEVIĆ, M.; NIKOLAIVITS, E.; TOPAKAS, E.; MASLAK, V.; NIKODINOVIC-RUNIC, J. Synthesis and characterization of polyethylene terephthalate (PET) precursors and potential degradation products: Toxicity study and application in discovery of novel PETases. **Chemosphere**, v. 275, p. 130005, 2021.

DOMINOJET. **Tintas Especiais para Datadoras Inkjet**. Rio de Janeiro, 30 jul. 2020. Disponível em: <https://www.dominiojet.com.br/post/tintas-especiais-para-datadoras-inkjet>. Acesso em: 3 nov. 2022.

DUARTE, G. W. **avaliação do efeito do tratamento corona no desempenho de aditivos anti-UV utilizados em filmes termoplásticos**. 2014. Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, 2014.

DURANTE, S. E. **Avaliação dos rótulos de produtos cárneos após a vigência da resolução Nº 26/2015 - ANVISA**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia em Alimentos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Medianeira, 2017.

ESMERALDO, T.; RIBEIRO, A. J. H.; DOWGLAS DE GOIS SILVA, M.; BATISTA FERREIRA JUNIOR, M. POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PEBD): ANÁLISE DAS PROPRIEDADES MECÂNCIAS DO CONCRETO COM SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DO AGREGADO MIÚDO. **RECIMA21 - Revista Científica Multidisciplinar - ISSN 2675-6218**, v. 3, n. 3, p. e331271, 2022.

FABRA, M. J.; CASTRO-MAYORGA, J. L.; GÓMEZ-MASCARAQUE, L. G.; LÓPEZ-RUBIO, A. Novel coatings to improve the performance of multilayer biopolymeric films for food packaging applications. In: **Handbook of Modern Coating Technologies**. [s.l.] : Elsevier, 2021. p. 259-280.

FAN, C.; HUANG, Y.-Z.; LIN, J.-N.; LI, J. Microplastic constituent identification from admixtures by Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy: The use of polyethylene terephthalate (PET), polyethylene (PE), polypropylene (PP), polyvinyl chloride (PVC) and nylon (NY) as the model constituent. **Environmental Technology & Innovation**, v. 23, p. 101798, 2021.

FENG, W.; HUANG, C.; TAN, X.; TANG, N.; ZHANG, L.; LI, H.; XU, X.; PENG, J. Release of the additive metals from 3 commonly used plastics during the degradation under the treatment of UV irradiation. **Ecotoxicology**, v. 31, n. 1, p.

75–84, 2022.

FERREIRA, D. DE O. S. C.; COSTA, E. N.; RODRIGUES, E. P.; SILVEIRA, P. T. DE S. Organização de produtos alimentícios em prateleiras de supermercado em Muritiba – Bahia. *Research, Society and Development*, v. 10, n. 6, p. e59210616190, 2 jun. 2021.

FIORI, M. A. **Desenvolvimento de filmes monocamada pebdl e pead antimicrobianos e atóxicos para aplicação em embalagens flexíveis**. 2013. Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, 2013.

FREIRE, E. M. Ink jet printing technology (CIJ/DOD). In: **Digital Printing of Textiles**. [s.l.] : Elsevier, 2006. p. 29-52.

GAN, Z.; QU, S.; LI, S.; TAN, T.; YANG, J. Facile synthesis of PET-based poly(ether ester)s with striking physical and mechanical properties. **Reactive and Functional Polymers**, v. 164, p. 104936, 2021.

GARY, B. ESTUDO TÉRMICO DO PEAD E PEBD ATRAVÉS DE ANÁLISE TÉRMICA DIFFERENCIAL SCANNING CALORIMETER (DSC). **Revista acadêmica - Faculdade Oswaldo Cruz**, v. 5, n. 20, 2018.

GRACIOLI, E. C.; WINTER, P.; ZIULKOSKI, A. L.; SPILKI, F.; DULLIUS, J.; EINLOFT, S.; PERINI, S.; BODANESE, L. C.; JAHNO, V. D.; LIGABUE, R. A. Dispositivos poliméricos cardiovasculares: comportamento termomecânico e viabilidade celular. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 18, n. 2, p. 1313-1322, 2013.

HAN, S.-H.; KIM, B.-J.; PARK, J.-S. Surface modification of plastic substrates via corona-pretreatment and its effects on the properties of carbon nanotubes for use of flexible transparent electrodes. **Surface and Coatings Technology**, v. 271, p. 100-105, 2015.

HEIDEMANN, H. M. **TRATAMENTO COM PLASMA FRIO PARA MELHORAR A ADESÃO DE FILMES DE AMIDO A FILMES DE POLICAPROLACTONA E POLI(ÁCIDO LÁCTICO)**. 2018. Universidade Federal de Santa Catarina, [s. l.], 2018.

HELLVIG, E. L.; FLORES-SAHAGUN, T. H. S.; CARVALHO FILHO, M. A. DA S.; GONZALEZ, R. M.; TANOBE, V. O. DE A.; MARIA, L. C. DE S.; RAMIREZ, M. G. L. Estudo do uso de eteno verde ou fóssil na síntese de pead e pelbd nominalmente iguais: há diferença efetiva entre esses materiais? **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 5, p. 25473-25487, 2020.

HERNANDEZ-PEREZ, P.; FLORES-SILVA, P. C.; VELAZQUEZ, G.; MORALES-SANCHEZ, E.; RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, O.; HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ, E.; MENDEZ-MONTEALVO, G.; SIFUENTES-NIEVES, I. Rheological performance of film-forming solutions made from plasma-modified starches with different amylose/amylopectin content. **Carbohydrate Polymers**, v. 255, p. 117349, 2021.

HUANG, W.; ZHANG, Y.; CHEN, B.; YANG, H.; SHEN, K.; GAO, X.; FU, Q. The effect of annealing time on morphology, mechanical properties, and thermal conductivity of HDPE pipes produced by rotational shear. **Materials Today**

Communications, v. 31, p. 103321, 2022.

HUTCHINGS, N.; SMYTH, B.; CUNNINGHAM, E.; YOUSIF, M.; MANGWANDI, C. Comparative life cycle analysis of a biodegradable multilayer film and a conventional multilayer film for fresh meat modified atmosphere packaging – and effectively accounting for shelf-life. **Journal of Cleaner Production**, v. 327, p. 129423, 2021.

ILINE-VUL, T.; KANOVSKY, N.; YOM-TOV, D.; NADAV-TSUBERY, M.; MARGEL, S. Design of Silane-Based UV-absorbing Thin Coatings on Polyethylene Films. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, p. 129164, 2022.

INFORFLEXO. **Minimizar os impactos ambientais**, 2012.

JIAN, R.; MEAD, J.; BARRY, C.; LEPONT, C. Polymer Nanocomposites and Multilayer Nanocomposite Films by Coextrusion. In: **Processing of Polymer Nanocomposites**. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2019. p. 201-234.

KONG, D.; REN, W.; QI, L.; ZHANG, Y.; CHEN, H. Enhanced bonding strength of AZ31B/carbon-fiber-reinforced plastic laminates by anodization treatment in a saturated Na₂SiO₃ solution. **Materials Science and Engineering: A**, v. 840, p. 142982, 2022.

KAZANCOGLU, Y.; EKINCI, E.; MANGLA, S. K.; SEZER, M. D.; KAYIKCI, Y. Performance evaluation of reverse logistics in food supply chains in a circular economy using system dynamics. **Business Strategy and the Environment**, v. 30, n. 1, p. 71–91, 5 jan. 2021

KUFFEL, F. J. M. **Projeto de uma Indústria de Ração Animal Baseada no Processamento de Cereais**. Orientador: André Luis Catto. 2020. Trabalho de Conclusão de Curso II (Bacharelado de Engenharia Química) - Universidade do Vale do Taquari, Lajeado, 2020. Disponível em: <https://www.univates.br/bduserver/api/core/bitstreams/467676d3-13d0-430e-b35c-d3a60b01ddfd/content>. Acesso em: 15 mar. 2022.

KNACK, E. R. **ESTUDO DA MIGRAÇÃO DE DESLIZANTE EM FILMES DE POLIETILENO**. 2016. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.

LANDA, B.; NAKHMANOVICH, G.; GOLODETZ, G.; ABRAMOVICH, S. **Estruturas de Película de Tinta**, BR 112014021786-6 B1.

LANDIM, A. P. M.; BERNARDO, C. O.; MARTINS, I. B. A.; FRANCISCO, M. R.; SANTOS, M. B.; MELO, N. R. De. Sustentabilidade quanto às embalagens de alimentos no Brasil. **Polímeros**, v. 26, n. spe, p. 82-92, 2016.

LAGARINHOS, C. A. F.; TENÓRIO, J. A. S. Tecnologias utilizadas para a reutilização, reciclagem e valorização energética de pneus no Brasil. **Polímeros**, v. 18, n. 2, p. 106-118, jun. 2008.

LEI, Z.; JIANG, K.; CHEN, Y.; YI, M.; FENG, Q.; TAN, H.; QI, J.; XIE, J.; HUANG, X.; JIANG, Y.; XIAO, H. Study on the bonding performance and mildew resistance

of soy protein-based adhesives enhanced by hydroxymethyl l-tyrosine cross-linker. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 117, p. 103167, 2022.

LEMOS, A. B. Sistemas Adesivos para Embalagens Flexíveis Adesivos Poliuretânicos. **CETEA informativo**, v. 16, n. 3, 2004.

LI, X.-S.; HE, W.-P.; LEI, L.; WANG, J.; GUO, G.-F.; ZHANG, T.-Y.; YUE, T. Laser direct marking applied to rasterizing miniature Data Matrix Code on aluminum alloy. **Optics & Laser Technology**, v. 77, p. 31–39, 2016.

LINX. **FICHA DE DADOS DE SEGURANÇA Linx Black Grease-penetrating ink 1063**, 2017.

LINX, T. P. **FICHA DE SEGURANÇA - Linx Black plastic-adherent ink 1014**, 2012. a.

LINX, T. P. **New Linx Black ink 3203**, Informes Linx 3203, 2012. b.

LINX, T. P. **Ink Selling Guide for CIJ printers**, 2018.

LINX, T. P. **FICHA DE DADOS DE SEGURANÇA - LINX BLACK INK 3203**, 2019.

LINX, T. P. **General-purpose black inks**, 2017.

LODI, P. C. **Aspectos de degradação de geomembranas poliméricas de polietileno de alta densidade (PEAD) e de poli (cloreto de vinila) (PVC)**. 2003. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

LOUZI, V. C. Corona treatment applied to synthetic polymeric monofilaments (PP, PET, and PA-6). **Surfaces and Interfaces**, v. 14, p. 98–107, 2019.

LUO, X. Application of inkjet-printing technology in developing indicators/sensors for intelligent packaging systems. **Current Opinion in Food Science**, v. 46, p. 100868, 2022.

MADEIRA, D. M. F. **Estudo da adesão entre papel cartão e polietileno em embalagens longa vida: Influência de aspectos químicos e físicos**. 2013. Universidade estadual de ponta grossa, 2013.

MARANGONI JÚNIOR, L.; OLIVEIRA, L. M. De; BÓCOLI, P. F. J.; CRISTIANINI, M.; PADULA, M.; ANJOS, C. A. R. Morphological, thermal and mechanical properties of polyamide and ethylene vinyl alcohol multilayer flexible packaging after high-pressure processing. **Journal of Food Engineering**, v. 276, p. 109913, 2020.

MAROOFI, A.; NAVAB SAFA, N.; GHOMI, H. Atmospheric air plasma jet for improvement of paint adhesion to aluminium surface in industrial applications. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 98, p. 102554, 2020.

MAZZOLA, N. C.; JUNIOR, S. C. **ESTUDO DA OXIDAÇÃO SUPERFICIAL DO COPOLIMERO PROPILENO/ETILENO DURANTE O TRATAMENTO**

CORONA E SUA INFLUÊNCIA NO COMPORTAMENTO DE TERMOSOLDAGEM. 2010. Universidade Federal de São Carlos, 2010.

MAZZUCA, P.; FIRMO, J. P.; CORREIA, J. R.; CASTILHO, E. Mechanical behaviour in shear and compression at elevated temperature of polyethylene terephthalate (PET) foam. **Journal of Building Engineering**, v. 42, p. 102526, 2021.

MEDEIROS, E. **AVALIAÇÃO DO EFEITO DO TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE POR FLAMBAGEM SOBRE ADESÃO DE REVESTIMENTOS EM SUBSTRATO DE POLIPROPILENO.** 2017. Universidade Federal de Santa Catarina, 2017.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução RDC nº 259, de 20 de setembro de 2002.** Aprova o Regulamento Técnico sobre Rotulagem de Alimentos Embalados. Brasília/DF: Diário Oficial da União, 2002. Disponível em: https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2002/rdc0259_20_09_2002.html. Acesso em: 15 mar. 2022.

MISHRA, R.; TRIPATHY, S. P.; DWIVEDI, K. K.; KHATHING, D. T.; GHOSH, S.; MÜLLER, M.; FINK, D. Electron induced modification in poly(ethylene terephthalate). **Radiation Effects and Defects in Solids**, v. 153, n. 3, p. 257-269, 2001.

MOLA, I. D.; VENTORINO, V.; COZZOLINO, E.; OTTAIANO, L.; ROMANO, I.; DURÌ, L. G.; PEPE, O.; MORI, M. Biodegradable mulching vs traditional polyethylene film for sustainable solarization: Chemical properties and microbial community response to soil management. **Applied Soil Ecology**, v. 163, p. 103921, 2021.

MORGANI, M. S.; JALALI DIL, E.; AJJI, A. Effect of processing condition and antioxidants on visual properties of multilayer post-consumer recycled high density polyethylene films. **Waste Management**, v. 126, p. 239–246, maio 2021.

MUDZI, P.; WU, R.; FIROUZI, D.; CHING, C. Y.; FARNCOMBE, T. H.; RAVI SELVAGANAPATHY, P. Use of patterned thermoplastic hot film to create flexible ballistic composite laminates from UHMWPE fabric. **Materials & Design**, v. 214, p. 110403, 2022.

NOCITA, D.; CRITCHLOW, G.; HAWORTH, B.; FORTE, G.; HOLLINGBERY, L.; KAY, C. Novel super-hydrophilic coatings with enhanced adhesion on polyolefin substrate obtained by gravure deposition of true amphiphilic block co-polymer water dispersions. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 112, p. 103032, 2022.

ONU BRASIL. **Sobre o nosso trabalho para alcançar os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável no Brasil.** Brasil: ONU Brasil, 2022. Disponível em: <<https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>>. Acesso em: 23 nov. 2022.

PASCUAL, M.; SANCHIS, R.; SÁNCHEZ, L.; GARCÍA, D.; BALART, R. Surface Modification of Low Density Polyethylene (LDPE) Film Using Corona Discharge Plasma for Technological Applications. **Journal of Adhesion Science and**

Technology, v. 22, n. 13, p. 1425-1442, 2 jan. 2008.

PAUER, E.; TACKER, M.; GABRIEL, V.; KRAUTER, V. Sustainability of flexible multilayer packaging: Environmental impacts and recyclability of packaging for bacon in block. **Cleaner Environmental Systems**, v. 1, p. 100001, 2020.

PELAGADE, S. M.; SINGH, N. L.; QURESHI, A.; RANE, R. S.; MUKHERJEE, S.; DESHPANDE, U. P.; GANESAN, V.; SHRIPATHI, T. Investigation of surface properties of Ar-plasma treated polyethylene terephthalate (PET) films. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 289, p. 34-38, 2012.

PENG, X.; LIU, S.; HUANG, Y.; SANG, L. Investigation of joining of continuous glass fibre reinforced polypropylene laminates via fusion bonding and hotmelt adhesive film. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 100, p. 102615, 2020.

PEREIRA, A. P. dos S.; SILVA, M. H. P. Da; LIMA JÚNIOR, É. P.; PAULA, A. dos S.; TOMMASINI, F. J. Processing and Characterization of PET Composites Reinforced With Geopolymer Concrete Waste. **Materials Research**, v. 20, n. suppl 2, p. 411-420, 2017.

PINTO, G. V. V. V.; ABREU, C. A. M.; KNOECHELMANN, A.; ALMEIDA, Y. M. B. Caracterização físico-química da superfície de filmes de poli(tereftalato de etileno). **Polímeros**, v. 9, n. 4, p. 184-188, 1999.

PIVA, A. C. **Caracterização de aditivos em filmes flexíveis de polietileno**. Orientador: Luciano da Silva. 2014. Dissertação (Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma/SC, 2014. Disponível em: <http://repositorio.unesc.net/bitstream/1/3464/1/Alex%20Cardoso%20Piva.pdf> f. Acesso em: 26 nov. 2022.

POPELKA, A.; NOVÁK, I.; AL-MAADEED, M. A. S. A.; OUEDERNI, M.; KRUPA, I. Effect of corona treatment on adhesion enhancement of LLDPE. **Surface and Coatings Technology**, v. 335, p. 118-125, 2018.

RICHARD, M. **Coding onto PE and PP plastics**. 2016. Disponível em: <<https://www.linxglobal.com/en-gb/blog/posts/2016/may/coding-onto-pe-and-pp-plastics/>>. Acesso em: 25 ago. 2022.

ROBERT, L.; VERGNES, B.; DEMAY, Y. Flow birefringence study of the stick-slip instability during extrusion of high-density polyethylenes. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 112, n. 1, p. 27-42, 2003.

RODRIGUES, V. C.; DINIZ, M. F.; MATTOS, E. da C.; DUTRA, R. de C. L. Separação e identificação de aditivos em tinta por TLC-IR/ UATR e extração seletiva. **Polímeros**, v. 26, n. spe, p. 68-74, 2016.

RUIZ, J. I. R. .; ESPERIDIÃO, M. C. A. ESTUDO DE ÂNGULO DE CONTATO DINÂMICO EM SUPERFÍCIES POLIMÉRICAS. In: **ANAIS DO 8º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS**, 2006.

SAMADAM, A.; VALLEPALLI, R.; NEERAJ KUMAR, K.; SREEKANTH, M.; RAMAN GOUD, R. Mechanical properties evaluation and behaviour of cellulose-HDPE composite. **Materials Today: Proceedings**, 2022.

SANTANA, R. M. C.; ROCHA, L. ESTUDOS DA INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE TRATAMENTO POR DESCARGA CORONA EM FILMES PLANOS DE POLIPROPILENO E POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE LINEAR. In: XXIV SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA 2012, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.

SANTANA, P. L.; PRESTES, S. M. D.; MANCINI, S. D.; RANGEL, R. de C. C.; BORTOLETO, J. R. R.; CRUZ, N. C. Da; RANGEL, E. C.; DURRANT, S. F. Análise comparativa entre o grau de molhabilidade dos polímeros reciclados PVC e PET tratados por imersão ou deposição de filmes orgânicos em plasmas fluorados. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 37, n. 3, 2018.

SANTOS, R. P. **Gestão de Resíduos Sólidos em uma Indústria Alimentícia: Oportunidades de Melhoria para o Desperdício de Alimentos.** Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental), Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Francisco Beltão/PR, 2022.

SANTOS, T. P. DOS; GARCIA, H. V. S.; LOPES, T. A.; SANTOS, C. A. DOS; FURTINI, A. C. C.; MENDES, L. M.; GUIMARÃES JUNIOR, J. B. Potencial de utilização do resíduo de soja como carga em polietileno de baixa densidade (PEBD). **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 26, n. 4, 2021.

SEGER, F. A.; ECKHARDT, F. T. A Importância da Comunicação das Organizações. **Revista Eletrônica de Iniciação Científica dos Cursos de Administração e de Ciências Contábeis**, v. 1, n. 01, 2011, p. 22-31.

SCHWINGEL, E. **Princípios Básicos de XAS e XPS.** 2003. Universidade Estadual de Campinas, 2003.

SELKE, S. E. M.; CULTER, J. D.; AURAS, R. A.; RABNAWAZ, M. Converting, Lamination and Coating. In: **Plastics Packaging.** München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2021. p. 253-263.

SELLIN, N. **Análise da superfície de polímeros pós-tratamento corona.** 2002. Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 2002.

SENADO FEDERAL. **Lei nº 8.137, de 27 de dezembro de 1990.** Define crimes contra a ordem tributária, econômica e contra as relações de consumo. Brasília/DF, 1990.

SERIBELI, F. L. **Caracterização das Interações Moleculares em Blendas Ternárias Etanol/Biodiesel/Óleo de soja na região de miscibilidade por Espectroscopia de Impedância e Infravermelho.** 2013. Universidade Estadual Paulista - UNESP, 2013.

SILVA, M. de L. **Condições de Comercialização de Produtos Alimentícios na Cidade de Chapadinha-MA.** Monografia (Bacharelado em Biologia), Universidade Federal do Maranhão, Chapadinha/MA, 2017.

SILVA, D. J. **Aplicação de espectroscopias vibracionais e métodos quimiométricos avançados no controle de qualidade de blendas poliméricas recicladas de PEBD/PEAD**. 2020. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

SILVA, E. R. A. ODS – Metas Nacionais dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável Proposta de adequação. **Ipea**, v. 1, 2018.

SILVA, E.; FEDEL, M.; DEFLORIAN, F.; COTTING, F.; LINS, V. Properties of Post-Consumer Polyethylene Terephthalate Coating Mechanically Deposited on Mild Steels. **Coatings**, v. 9, n. 1, p. 28, 2019.

SILVEIRA, M. R. da S. **Funcionalização do polietileno linear de baixa densidade para promover adesão**. 2012. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 2012.

SOARES, C. T. de M.; EK, M.; ÖSTMARK, E.; GÄLLSTEDT, M.; KARLSSON, S. Recycling of multi-material multilayer plastic packaging: Current trends and future scenarios. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 176, p. 105905, 2022.

STUART, B. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications**. 2004. p. 72–78.

SUN, W. Desorption corona beam ionization. In: **Ambient Ionization Mass Spectrometry in Life Sciences**. [s.l.] : Elsevier, 2020. p. 77-105.

SUNDRIYAL, P.; PANDEY, M.; BHATTACHARYA, S. Plasma-assisted surface alteration of industrial polymers for improved adhesive bonding. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 101, p. 102626, 2020.

TAJEDDIN, B.; ARABKHEDRI, M. Polymers and food packaging. In: **Polymer Science and Innovative Applications**. [s.l.] : Elsevier, 2020. p. 525-543.

TAMAI, T.; WATANABE, M.; KOBAYASHI, Y.; KOBATA, J.; NAKAHARA, Y.; YAJIMA, S. Surface modification of polyethylene naphthalate substrates by ultraviolet light-irradiation and assembling multilayers and their application in electroless deposition: The chemical and physical properties of the stratified structure. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 575, p. 230-236, 2019.

TIKKER, P.; NIKITIN, D.; PREIS, S. Oxidation of aqueous bisphenols A and S by pulsed corona discharge: Impacts of process control parameters and oxidation products identification. **Chemical Engineering Journal**, v. 438, p. 135602, 2022.

VIEIRA, J. V. de MORAES. **Influência do tratamento superficial em filmes de polipropileno aplicados à impressão flexográfica**. 2022. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, 2022.

VIDEOJET. **Notas de aplicação - Tintas de jato de tinta para plásticos**, 2022. Disponível em: <<https://global.videojet.com/wpcontent/uploads/dam/pdf/Brazil%20%20Portuguese/Application-Notes/an-inkjet-inks-for-plastics-pt-br.pdf>>. Acesso em 26 de

novembro de 2022.

WANG, F.; WANG, L.; ZHANG, X.; MA, S.; ZHAO, Z. Study on the barrier properties and antibacterial properties of cellulose-based multilayer coated paperboard used for fast food packaging. **Food Bioscience**, v. 46, p. 101398, 2022.

WANG, G.; FU, G.; GAO, T.; KUANG, H.; WANG, R.; YANG, F.; JIAO, W.; HAO, L.; LIU, W. Preparation and characterization of novel film adhesives based on cyanate ester resin for bonding advanced radome. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 68, p. 80-86, 2016.

WANG, H.; WANG, W.; LU, W.; OSA, M.; KANG, N.-G.; HONG, K.; MAYS, J. Effect of microstructure on chain flexibility and glass transition temperature of polybenzofulvene. **Polymer**, v. 212, p. 123276, 2021.

WANG, L.; CHEN, C.; WANG, J.; GARDNER, D. J.; TAJVIDI, M. Cellulose nanofibrils versus cellulose nanocrystals: Comparison of performance in flexible multilayer films for packaging applications. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 23, p. 100464, 2020.

WATTS, J. **An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES**. 2003.

WELLEN, R. M. R. Effect of polystyrene on poly(ethylene terephthalate) crystallization. **Materials Research**, v. 17, n. 6, p. 1620-1627, 2014.

WHEELER, J. S. R.; REYNOLDS, S. W.; LANCASTER, S.; ROMANGUERA, V. S.; YEATES, S. G. Polymer degradation during continuous ink-jet printing. **Polymer Degradation and Stability**, v. 105, p. 116-121, 2014.

WILLBERG-KEYRILÄINEN, P.; ROPPONEN, J.; ALAKOMI, H.-L.; VARTIAINEN, J. Cellulose fatty acid ester coated papers for stand-up pouch applications. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 48, p. 46936, 20 dez. 2018.

YEATES, S. G.; XU, D.; MADEC, M.; CARAS-QUINTERO, D.; ALAMRY, K. A.; MALANDRAKI, A.; SANCHEZ-ROMAGUERA, V. Fluids for Inkjet Printing. In: **Inkjet Technology for Digital Fabrication**. [s.l.] : Wiley, 2012. p. 87-112.

ZAMBANINI, M. E.; BRESCIAN, L. P.; PEREIRA, R. DA S.; SOUZA, D. A. DE;

ZANET, A. de; SALVO, M.; CASALEGNO, V. Surface modification of SiC to improve joint strength via a Corona plasma treatment. **Ceramics International**, 2022.

ZHANG, W.; RHIM, J.-W. Recent progress in konjac glucomannan-based active food packaging films and property enhancement strategies. **Food Hydrocolloids**, v. 128, p. 107572, 2022.

ZHANG, X.; XU, Y.; ZHANG, X.; WU, H.; SHEN, J.; CHEN, R.; XIONG, Y.; LI, J.; GUO, S. Progress on the layer-by-layer assembly of multilayered polymer composites: Strategy, structural control and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 89, p. 76-107, 2019.



Termo de Autorização para Publicação de Teses e Dissertações

Na qualidade de titular dos direitos de autor da publicação, autorizo a Universidade da Região de Joinville (UNIVILLE) a disponibilizar em ambiente digital institucional, Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/IBICT) e/ou outras bases de dados científicas, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o texto integral da obra abaixo citada, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data 15/06/2023.

1. Identificação do material bibliográfico: () Tese (x) Dissertação () Relatório Técnico

2. Identificação da Tese ou Dissertação:

Autor: Kelin Carvalho Hau

Orientador: Profa. Dra. Noeli Sellin

Coorientador: Prof. Dr. Matheus Vinicius Gregory Zimmermann

Data de Defesa: 19/04/2023

Título: Estudo da Adesão de Tintas Ink Jet em Embalagens Multicamadas para Ração Animal: Comparação entre Embalagens Produzidas com Misturas de PEBD Petroquímico e PEBD Verde e com PET na Camada Externa.

Instituição de Defesa: Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE

3. Informação de acesso ao documento:

Pode ser liberado para publicação integral (x) Sim () Não

Havendo concordância com a publicação eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese, dissertação ou relatório técnico.

Joinville, 15 de junho de 2023

Assinatura do autor