

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas –
Mestrado Profissional

Cíntya Tiradentes da Silva

CARACTERIZAÇÃO DE FILME COMERCIAL CONSTITUÍDO POR
BIOPOLÍMERO BIODEGRADÁVEL COMPOSTÁVEL COM IMPRESSÃO
FLEXOGRÁFICA

Belo Horizonte

2024

Cíntya Tiradentes da Silva

**CARACTERIZAÇÃO DE FILME COMERCIAL CONSTITUÍDO POR
BIOPOLÍMERO BIODEGRADÁVEL COMPOSTÁVEL COM IMPRESSÃO
FLEXOGRÁFICA**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas (Mestrado Profissional) da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Área de concentração: Engenharia de Materiais / Materiais Cerâmicos, Poliméricos, Compósitos e Recobrimentos

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Henrique Martins Nunes

Belo Horizonte

2024

S586c	Silva, Cíntya Tiradentes da. Caracterização de filme comercial constituído por biopolímero biodegradável compostável com impressão flexográfica [recurso eletrônico] / Cíntya Tiradentes da Silva. -2024. 1 recurso online (80 f. : il., color.) : pdf. Orientador: Eduardo Henrique Martins Nunes. Dissertação (mestrado profissional) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia. Bibliografia: f. 71-80. 1. Materiais - Teses. 2. Ciência dos materiais - Teses. 3. Embalagens biodegradáveis - Teses. 4. Amido - Teses. 5. Biopolímeros - Teses. I. Nunes, Eduardo Henrique Martins. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título. CDU: 620(043)
-------	--



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica,
Materiais e de Minas da UFMG - Mestrado Profissional

UF **m** G

CARACTERIZAÇÃO DE FILME COMERCIAL CONSTITUÍDO POR BIOPOLÍMERO BIODEGRADÁVEL COMPOSTÁVEL COM IMPRESSÃO FLEXOGRÁFICA

CINTYA TIRADENTES DA SILVA

Dissertação de mestrado submetida à comissão examinadora designada pelo Colegiado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da UFMG – Mestrado Profissional da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Aprovada em 06 de dezembro de 2024, por:

Documento assinado digitalmente
gov.br **EDUARDO HENRIQUE MARTINS NUNES**
Data: 09/12/2024 15:45:53-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Eduardo Henrique Martins Nunes (UFMG)
Orientador

Documento assinado digitalmente
gov.br **LEANDRO DE ARRUDA SANTOS**
Data: 10/12/2024 12:26:51-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Leandro de Arruda Santos (UFMG)

Documento assinado digitalmente
gov.br **MARIANA GOVONI BRONDI WOLF**
Data: 09/12/2024 15:20:53-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr.^a Mariana Govoni Brondi Wolf (UFMG)

À minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus pela oportunidade de realizar mais este sonho. Esta dissertação é resultado de uma trajetória repleta de desafios, aprendizado e crescimento que só foi possível com o apoio de pessoas especiais as quais gostaria de agradecer.

Aos meus pais e irmã, cuja base sólida de valores, amor incondicional e incentivo constante foram alicerces indispensáveis para cada conquista da minha vida. Vocês são minha maior motivação e razão de orgulho.

Ao meu orientador, professor Dr. Eduardo Henrique Martins Nunes, sou imensamente grata pela paciência, dedicação e valiosos ensinamentos compartilhados durante todo o processo. Ao professor Dr. Vicente Tadeu Lopes Bueno, pela contribuição na orientação inicial deste estudo. A experiência e olhar crítico de vocês foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho, bem como para meu crescimento acadêmico e pessoal.

“O sucesso é a soma de pequenos esforços repetidos dia após dia.”
(Robert Collier)

RESUMO

O crescimento populacional e o consumismo das últimas décadas impulsionam um aumento da poluição e o acúmulo de resíduos, ameaçando a saúde do planeta e o bem-estar das futuras gerações. Os resíduos plásticos representam um grande desafio para os ecossistemas devido o descarte inapropriado por falhas na educação ambiental da sociedade. O uso de materiais biodegradáveis, que têm recebido bastante atenção nos últimos anos, apresenta-se como uma alternativa viável para esse problema. Nesse contexto, filmes biopoliméricos biodegradáveis e compostáveis, que visam ser degradados após um período de tempo, tornando-se subprodutos favoráveis ao solo, têm sido estudados. No entanto, tais materiais apresentam o grande desafio de variabilidade entre lotes, já que são de fontes renováveis, como o milho, cuja qualidade depende da safra. Isso dificulta sua caracterização e o estabelecimento de procedimentos industriais em larga escala. Este estudo teve como objetivo caracterizar um filme biopolimérico comercial biodegradável e compostável de fonte renovável (milho), impresso com tinta à base de solvente em flexografia. A finalidade é auxiliar na solução de um problema que ocorre nos filmes após o embobinamento, onde a arte impressa é replicada nas camadas do filme, tornando o produto não conforme e inviabilizando seu uso. Este desvio já causou vários prejuízos financeiros e técnicos à empresa fornecedora, justificando a realização deste estudo. Neste trabalho, foram analisadas amostras do filme biodegradável, bem como de filmes comerciais mais comuns no mercado, para fins comparativos. Buscou-se compreender as propriedades do material, como polaridade, molhabilidade e ângulo de contato, fatores que podem influenciar diretamente a impressão dos filmes, além de propor soluções para o problema identificado.

Palavras-chave: biopolímeros biodegradáveis; amido; impressão flexográfica; embalagens; propriedades de superfície.

ABSTRACT

Population growth and consumerism in recent decades have led to increased pollution and waste accumulation, threatening the health of the planet and the well-being of future generations. Plastic waste represents a major challenge for ecosystems due to inappropriate disposal due to failures in society's environmental education. The use of biodegradable materials, which have received considerable attention in recent years, is a viable alternative to this problem. In this context, biodegradable and compostable biopolymeric films, which aim to be degraded after a period of time, becoming soil-friendly by-products, have been studied. However, such materials present the major challenge of batch-to-batch variability, since they are from renewable sources, such as corn, whose quality depends on the harvest. This makes their characterization and the establishment of large-scale industrial procedures difficult. This study aimed to characterize a commercial biodegradable and compostable biopolymer film from a renewable source (corn), printed with solvent-based ink in flexography. The purpose is to help solve a problem that occurs in films after winding, where the printed art is replicated in the layers of the film, making the product non-compliant and making it unusable. This deviation has already caused several financial and technical losses to the supplier company, justifying the performance of this study. In this work, samples of the biodegradable film were analyzed, as well as of more common commercial films on the market, for comparative purposes. The aim was to understand the properties of the material, such as polarity, wettability and contact angle, factors that can directly influence the printing of the films, in addition to proposing solutions to the identified problem.

Keywords: biodegradable biopolymers; starch; flexographic printing; packaging; surface properties.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Reação simplificada de polimerização do etileno.	20
Figura 2: Diferenças estruturais entre o PEAD, PELBD e PEBD.	22
Figura 3: Classificação dos polímeros biodegradáveis.	23
Figura 4: Estrutura da amilose (a) e amilopectina (b).	26
Figura 5: Esquema do comportamento de blendas de polipropileno/amido.	26
Figura 6: Molécula do ácido láctico, monômero do PLA.	27
Figura 7: Configurações isoméricas da molécula de PLA.	27
Figura 8: Representação da estrutura do PBAT.	30
Figura 9: Processo de geração de resíduos e ambientes de compostagem.	33
Figura 10: Esquema simplificado de um processo de extrusão de filme plástico, evidenciando as principais etapas desde a fusão do polímero até o enrolamento do filme final.	36
Figura 11: Esquema do tratamento corona.	41
Figura 12: Efeito do tratamento corona sobre superfície polimérica.	41
Figura 13: Fotografia de clichê flexográfico.	43
Figura 14: Representação do processo de impressão por flexografia.	43
Figura 15: Teste de aderência de tinta com fita.	43
Figura 16: Definição do ângulo de contato entre uma gota líquida e uma superfície plana e horizontal. Fonte: Bairral (2012).	44
Figura 17: Relação entre o ângulo de contato e a molhabilidade de uma superfície. ...	45
Figura 18: Influência da topografia da superfície no ângulo de contato.	46
Figura 19: Material biodegradável no formato de grãos (<i>pellets</i>) utilizado nesse trabalho.	48
Figura 20: Material biodegradável em filme com desvio. A figura evidencia a repetição da imagem impressa em material biodegradável após seis meses de armazenamento. As setas evidenciam as áreas onde a imagem se repete de forma irregular.	52
Figura 21: Espectros de FTIR das amostras utilizadas nesse estudo.	53
Figura 22: Espectros de FTIR dos materiais biodegradáveis utilizadas, evidenciando as bandas de absorção do PLA. Fonte: Autor (2024).	53

Figura 23: Espectros de FTIR dos materiais biodegradáveis utilizadas, evidenciando as bandas de absorção do PBAT. Fonte: Autor (2024).....	54
Figura 24: Espectros de FTIR dos materiais biodegradáveis utilizados, evidenciando as bandas do amido. Fonte: Autor (2024).....	54
Figura 25: Ângulo de contato mensurado para os materiais investigados.	56
Figura 26: Ângulo de contato medido para os materiais biodegradáveis.	56
Figura 27: Amostra de material biodegradável após teste de resistência à tração.	58
Figura 28: Amostras de PE e material biodegradável após teste de resistência à tração.	59
Figura 29: Curvas tensão vs. deformação obtidos para o PE convencional.....	59
Figura 30: Curvas tensão vs. deformação obtidos para material biodegradável.....	59
Figura 31: Imagens das amostras após o teste de tensão superficial (ASTM D2578), utilizando o método do ângulo de contato dinâmico.....	61
Figura 32: Comparação das energias e das distâncias de ligação.	64
Figura 33: Esquema hipotético do desvio.	65
Figura 34: Esquema hipotético de causa.	66
Figura 35: Esquema hipotético de solução.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades típicas do polietileno.....	20
Tabela 2: Proporções de amilose em diferentes fontes de amido.....	26
Tabela 3: Propriedades físicas do ácido polilático.	29
Tabela 4: Definições de biodegradação segundo diferentes normas e entidades.	31
Tabela 5: Definições para processos de compostagem simulada.	34
Tabela 6: Tensão superficial medida para vários polímeros.	38
Tabela 7: Concentrações de formamida e etil glicol utilizadas em ensaios de medida de tensão superficial	39
Tabela 8: Identificação das amostras utilizadas nesse estudo.	49
Tabela 9: Escala de classificação da aderência da tinta após o teste de fita Scotch 3M.	50
Tabela 10: Parâmetros obtidos para o PE convencional em ensaio de tração.....	60
Tabela 11: Parâmetros obtidos para o filme biodegradável em ensaio de tração.....	60
Tabela 12: Resultado de aderência das tintas examinadas.	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ATp: amido termoplástico
- BOPP: polipropileno biorientado
- PBAT: poli(butileno adipato co-tereftalato)
- PCL: policaprolactona
- PCR: resina reciclada pós-consumo
- PE: polietileno
- PEAD: polietileno de alta densidade
- PEBD: polietileno de baixa densidade
- PELBD: polietileno linear de baixa densidade
- PET: polietileno tereftalato
- PLA: ácido polilático
- PP: polipropileno
- PS: poliestireno

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1. POLÍMEROS	19
3.2. POLIETILENO	19
3.3. BIOPOLÍMEROS.....	23
3.4. AMIDO.....	24
3.5. PLA.....	26
3.6. PBAT	30
3.7. BIODEGRADAÇÃO	31
3.8. COMPOSTAGEM	32
3.9. EXTRUSÃO	34
3.10. TENSÃO SUPERFICIAL	37
3.11. TRATAMENTO CORONA.....	40
3.12. IMPRESSÃO FLEXOGRÁFICA	41
3.13. POLARIDADE.....	44
3.14. ÂNGULO DE CONTATO.....	44
3.15. HIDROFOBIZAÇÃO DE MATERIAIS HIDROFÍLICOS.....	46
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
4.1. MATERIAIS	48
4.2. CARACTERIZAÇÕES	49
- ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	49
- ÂNGULO DE CONTATO	49
- ENSAIO MECÂNICO	49
- TENSÃO SUPERFICIAL	50
- ADERÊNCIA DE TINTAS.....	50
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	51

5.1.	FTIR	52
5.2.	ÂNGULO DE CONTATO.....	54
5.3.	ENSAIOS MECÂNICOS.....	57
5.4.	TENSÃO SUPERFICIAL	60
5.5.	ADERÊNCIA DE TINTAS	61
6	CONCLUSÕES	69
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	70
	REFERÊNCIAS.....	71

1. INTRODUÇÃO

O aumento da população global atrelado à intensificação das atividades econômicas, provocou impactos ambientais significativos, como a exploração descontrolada de recursos naturais, poluição atmosférica, degradação ambiental, aquecimento global e o acúmulo excessivo de resíduos, entre outros. De acordo com Eduardo (2022), essas alterações econômicas e sociais resultaram em padrões de consumo e descarte insustentáveis, levando à produção de uma quantidade desmedida de resíduos, descartados de forma inadequada. Dentre esses resíduos, destaca-se o plástico, cuja decomposição pode levar cerca de 200 anos, representando um desafio crítico para a preservação dos ecossistemas.

Nesse contexto, a busca por soluções alternativas e sustentáveis se torna cada vez mais urgente. Uma das promessas mais promissoras reside na utilização de materiais biodegradáveis, que têm recebido considerável atenção nos últimos anos. Os biopolímeros, em particular, oferecem uma alternativa viável aos polímeros derivados do petróleo, que causam impactos ambientais significativos durante seus processos de extração, refino e descarte (KOH; ZHANG; HE, 2018).

Polímeros são macromoléculas compostas por dezenas ou centenas de milhares de unidades de repetição, denominadas meros, unidas por ligações covalentes. Sua produção envolve a polimerização de monômeros em diferentes processos industriais (MANO; MENDES, 2004). No entanto, os processos de extração e refino utilizados na produção de polímeros derivados do petróleo geram grandes impactos ambientais. A escassez de petróleo e o aumento de seu preço são alguns dos fatores que contribuem para o crescente interesse em biopolímeros (BRITO *et al.*, 2011).

Biopolímeros são materiais poliméricos classificados estruturalmente como polissacarídeos, poliésteres ou poliamidas. Sua matéria-prima é derivada de fontes renováveis de carbono, geralmente carboidratos provenientes de culturas comerciais em larga escala, como cana-de-açúcar, milho, batata, trigo e beterraba (PRADELLA, 2006). Diferentemente de outros polímeros, os biopolímeros possuem uma degradação mais rápida e são mais amigáveis ao meio ambiente, contribuindo para a manutenção do equilíbrio de ecossistemas (ROSA; PANTANO FILHO, 2003). Todavia, os biopolímeros possuem algumas limitações técnicas que dificultam sua processabilidade. Para superar essas limitações, materiais compósitos têm sido estudados

com o objetivo de melhorar propriedades como processabilidade, resistência térmica, comportamento mecânico e reológico (BRITO *et al.*, 2011).

Entre os materiais biodegradáveis, o ácido polilático (PLA) se destaca como um dos polímeros mais promissores. O PLA é um poliéster alifático que se decompõe em espécies de menor peso molecular e, subsequentemente, em dióxido de carbono, água e pequenas moléculas orgânicas por meio de hidrólise na presença de certos microrganismos presentes no solo (TOKIWA *et al.*, 2009). Além de ser biodegradável, o PLA é também biobaseado, ou seja, derivado de fontes biológicas, e, portanto, renovável. Seus monômeros, os ácidos lácticos, são obtidos a partir da fermentação de carboidratos por bactérias do gênero *Lactobacillus* (LU *et al.*, 2009). Isso reforça ainda mais o aspecto ambiental do PLA, posicionando-o como uma alternativa sustentável. O método convencional para síntese do PLA de alto peso molecular se inicia a partir de ácidos lácticos, passando por ácido láctico oligomérico intermediário e lactídeos, culminando na obtenção de PLA de alto peso molecular (GARLOTTA, 2001). Segundo Garlotta (2001), o PLA pode ser obtido através da polimerização por condensação dos ácidos lácticos ou polimerização por abertura de anel dos lactídeos.

O PLA possui propriedades mecânicas atraentes para várias aplicações. Sua rigidez e resistência são comparáveis às de polímeros sintéticos convencionais derivados do petróleo, como o polietileno tereftalato (PET) e o poliestireno (PS), tornando o PLA um material promissor. No entanto, o PLA apresenta limitações. Em primeiro lugar, seu custo de produção é mais elevado em comparação aos polímeros derivados do petróleo. Em segundo lugar, o PLA é inerentemente frágil, apesar da possibilidade de ajustar sua tacticidade, microestrutura e propriedades mecânicas. Essas desvantagens têm impedido o uso do PLA em uma ampla gama de aplicações de curta duração (KOH *et al.*, 2018). Aplicações de curta duração incluem embalagens descartáveis, onde o período de uso é curto. Para tornar o PLA uma substituição mais atrativa para polímeros convencionais derivados do petróleo, ele pode ser misturado com outro componente mais econômico. O amido surge como uma opção atraente devido ao seu baixo custo. Além disso, o amido é completamente biodegradável e renovável, proveniente de colheitas anuais (LU *et al.*, 2009).

Para explorar as aplicações de filmes biopoliméricos em indústrias como a de embalagens, é crucial entender como esses materiais interagem com diferentes processos de impressão. A flexografia é um dos processos de impressão mais utilizados para materiais flexíveis e tem

relevância significativa nesse contexto. Este método de impressão em relevo utiliza um clichê flexível como matriz para transferir tinta para o substrato desejado. É frequentemente usado para imprimir em materiais como plásticos, papéis, tecidos e alumínio. A flexografia é amplamente empregada na indústria de embalagens, especialmente para produzir rótulos, etiquetas, sacos, caixas e filmes plásticos. É considerada uma das técnicas de impressão mais amigáveis ao meio ambiente devido à utilização de tintas à base de água e solventes à base de etanol (MACIEL; NASCIMENTO, 2020). Assim como um carimbo, a tinta à base de solvente é depositada no clichê e, em seguida, transferida para o substrato. Em filmes de polietileno (PE), a tinta adere rapidamente e seca em segundos. No entanto, em filmes biopoliméricos, há evidências de que a tinta pode se transferir entre as camadas dos filmes em bobinas após certo tempo, causando a replicação da imagem impressa e gerando defeitos no produto final.

O objetivo desse estudo foi investigar processos que ocorrem nos materiais envolvidos no problema de repetição de imagens impressas em locais incorretos em filmes biodegradáveis à base de amido. Esse problema impacta negativamente a visualização da arte e pode levar à inutilização do produto gerado. A repetição de imagens pode estar relacionada ao tempo de embobinamento do material, onde o fenômeno não é detectado durante o processo de impressão, mas ocorre posteriormente, quando o produto é encaminhado ao cliente na forma de bobina. Portanto, é importante compreender os fenômenos envolvidos nesse problema para propor soluções e melhorar a qualidade do produto final. Para a empresa envolvida, o principal impacto está na redução do percentual de devoluções do produto, o que representa uma economia significativa em relação aos custos com desenvolvimento. Este produto é inovador e exclusivo no mercado de filmes para empacotamento automático, e a redução do número de devoluções resultará em uma significativa economia de custos para a empresa. É importante ressaltar que a responsabilidade pelos custos relacionados ao processo de devolução é inteiramente suportada pela empresa fabricante das embalagens. Além disso, a utilização desse material inovador pode trazer outros benefícios para a empresa, como a possibilidade de oferecer soluções mais sustentáveis para outros clientes e setores. O conhecimento gerado pode ser compartilhado com outras empresas e resultar em novas oportunidades de negócios. Outro aspecto a se destacar é o valor agregado do produto, que é substancialmente superior aos produtos tradicionais do segmento de embalagens plásticas flexíveis derivadas do petróleo. Isso pode resultar em uma maior lucratividade para a empresa, além de reforçar a sua imagem de inovação e sustentabilidade no mercado.

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo principal caracterizar um filme biopolimérico comercial existente no mercado de embalagens flexíveis, sendo este definido pelo fornecedor como biodegradável e compostável, à base de amido de milho, impresso utilizando tinta à base de solvente em um processo de impressão flexográfica. Os objetivos específicos incluem:

- Caracterizar os filmes biodegradáveis à base de amido, determinando suas propriedades físico-químicas.
- Analisar os parâmetros de impressão flexográfica e sua influência na qualidade da imagem impressa no filme.
- Investigar as causas e o mecanismo da repetição de imagens durante o processo de embobinamento do filme impresso.
- Desenvolver e testar soluções para minimizar a repetição de imagens.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Polímeros

Os polímeros são macromoléculas constituídas por múltiplas unidades químicas repetidas, denominadas meros, que estão ligadas covalentemente ao longo da cadeia. O monômero é a matéria-prima fundamental na produção de um polímero. Estas macromoléculas são distintas por seu tamanho, estrutura química e pelas interações intramoleculares e intermoleculares (MANO; MENDES, 2004; CANEVAROLO JÚNIOR, 2006). A estrutura química dos meros desempenha papel crucial na determinação das características do polímero. A natureza da ligação química entre os átomos, a presença de grupos funcionais e a disposição espacial dos meros na cadeia exercem influência direta em propriedades como rigidez, flexibilidade, resistência química, temperatura de fusão e solubilidade. Além disso, as interações intramoleculares e intermoleculares também são de suma importância na definição do comportamento dos polímeros. As ligações covalentes entre os meros na cadeia principal conferem força e coesão à macromolécula. Por outro lado, as interações intermoleculares, tais como as forças de Van der Waals e as pontes de hidrogênio, podem ocorrer entre diferentes cadeias, afetando a densidade, a cristalinidade e as propriedades mecânicas do material.

Polímeros podem ser classificados como naturais ou sintéticos. Os polímeros naturais são encontrados na natureza e incluem substâncias como proteínas, polissacarídeos, ácidos nucleicos, amido e látex. Por outro lado, os polímeros sintéticos são derivados de fontes não naturais, como os combustíveis fósseis, particularmente o petróleo (MANO; MENDES, 2004). Entre os polímeros sintéticos, os mais comuns são o polietileno (PE), o polipropileno e seus copolímeros, que são conhecidos como poliolefinas. O PE se destaca nesse grupo, sendo um polímero parcialmente cristalino e flexível. Suas propriedades são significativamente influenciadas pela proporção relativa das fases amorfa e cristalina. Devido à sua versatilidade e desempenho, o PE é amplamente utilizado na indústria, conferindo-lhe grande importância comercial (MANRICH, 2005).

3.2. Polietileno

O PE é obtido por meio de um processo de polimerização por adição do etileno, como esquematizado na Figura 1. Tradicionalmente, a maior parte do etileno é derivada do petróleo,

sendo obtida através do craqueamento da nafta, um subproduto do processo de refinação do petróleo. No entanto, também é possível obter etileno a partir de outras fontes, como gás natural, gás de petróleo ou, de forma mais sustentável, através de fontes renováveis, como o etanol (CANEVAROLO, 2006).

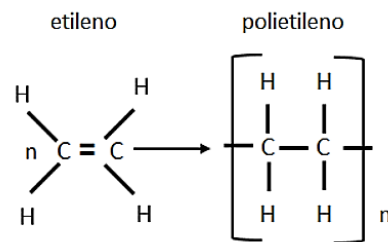


Figura 1: Reação simplificada de polimerização do etileno.

Fonte: Adaptado de Callister (2012).

O PE é um termoplástico flexível e de baixa reatividade química, caracterizado por uma estrutura molecular simples, regular e estável (COUTINHO *et al.*, 2003). Os diferentes tipos de PE se distinguem pela presença de ramificações na cadeia polimérica. Estas ramificações podem surgir por diferentes mecanismos, sendo o catalisador utilizado um fator crucial que controla o teor de monômeros, o tipo e a distribuição das ramificações. Estas características influenciam diretamente a densidade, a cristalinidade e, conseqüentemente, as propriedades desses polímeros. A tabela 1 apresenta as propriedades típicas dos quatro principais tipos de polietilenos comercializados. A Figura 2 apresenta esquematicamente as diferenças estruturais entre o polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno linear de baixa densidade (PEBD) e o polietileno de baixa densidade (PEBD).

Tabela 1: Propriedades típicas do polietileno.

PEAD: polietileno de alta densidade, PEBDL: polietileno linear de baixa densidade;

PEBD: polietileno de baixa densidade; PEUAPM: polietileno de ultra-alto peso molecular.

Propriedades	Propriedades típicas do polietileno			
	PEBDL	PEBD	PEAD	PEUAPM
Densidade (g/cm ³)	0,91 a 0,94	0,91 a 0,94	0,94 a 0,97	0,93 a 0,94
Massa molar numérica	20.000 a	30.000 a	50.000 a	2.000.000 a
média (g/mol)	50.000	50.000	250.000	6.000.000

Cristalinidade (%)	50 a 70	40 a 60	60 a 90	40 a 50
Temperatura de fusão (°C)	110 a 125	106 a 112	130 a 133	132 a 135
Temperatura de transição vítrea (°C)	-120	-100	-100 a -125	-100 a -125
Temperatura de deflexão térmica (0,45MPa)	51 a 62	38 a 44	79 a 91	80 a 82
Resistência à tração (MPa)	14 a 21	7 a 17	14 a 25	20 a 41
Módulo de elasticidade (MPa)	96 a 240	96 a 240	400 a 1240	820 a 960
Alongamento na ruptura (%)	200 a 1200	100 a 700	100 a 1000	300 a 500
Resistência ao Impacto Izod (J/m)	-	0,67 a 21	27 a 160	Não falha
Resistência química	Boa	Boa	Boa	Muito elevada
Dureza (shore D)	41 a 53	45 a 60	60 a 70	64
Processabilidade	Alta	Alta	Alta	Baixa
Características	Baixo teor de ramificações curtas e ausência de ramificações longas	2 tipos de ramificações: longas (cadeia principal) e curtas (n-butila; etila e n-hexila)	Cadeia essencialmente linear e ausência de ramificações	Longa cadeia molecular, alta densidade e ausência de ramificações

Fonte: Adaptado de Coutinho *et al.* (2003).

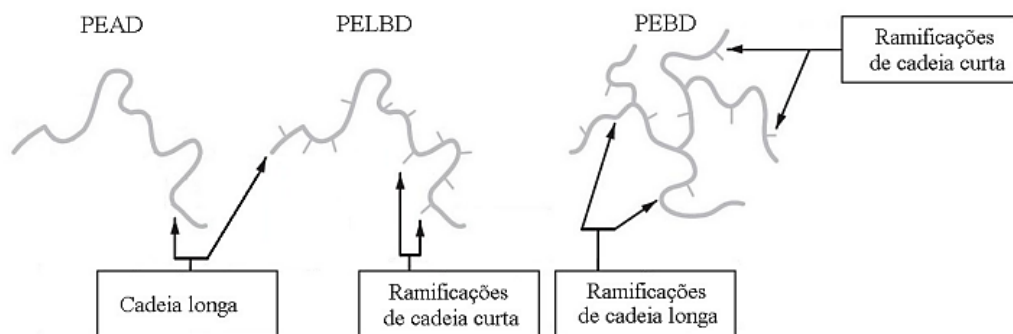


Figura 2: Diferenças estruturais entre o PEAD, PELBD e PEBD.

Fonte: Adaptado de Coutinho *et al.* (2003).

O PEBD é produzido por meio da polimerização do etileno em alta pressão. Em temperatura ambiente, não é quimicamente reativo, embora possa ser gradualmente atacado por agentes oxidantes fortes e alguns solventes, resultando em amolecimento ou inchaço. Devido ao seu grau de cristalinidade, o PEBD exhibe propriedades como opacidade, resistência à tração, rigidez e resistência química (SEN e RAUT, 2015). Além disso, o PEBD é conhecido por sua alta resistência à degradação, conferindo-lhe uma longa durabilidade (GULMINE *et al.*, 2003). Os filmes produzidos a partir de PEBD são atrativos para a indústria devido à sua facilidade de uso, leveza e baixo custo. Possuem transparência, boa ductibilidade, baixa permeabilidade à água e capacidade de vedação a quente. Além disso, são livres de odor e toxicidade, tornando-os ideais para uso em embalagens alimentícias (ADELHAFIDI *et al.*, 2015 e SEN e RAUT, 2015).

De acordo com Pistor, Chiesa e Zattera (2010), as características viscoelásticas e térmicas do polietileno de baixa densidade reciclado avaliadas, indicam que o material mantém sua estabilidade térmica mesmo após múltiplos reprocessamentos. Isso demonstra o potencial do PEBD para ser reciclado e reutilizado em diversas aplicações industriais.

Para que um filme seja adequado para confecção de embalagens flexíveis, é essencial que ele possa ancorar a tinta no processo de impressão e o adesivo no processo de laminação. No entanto, devido à sua natureza apolar, o PE apresenta dificuldades para ancoragem de tintas e adesivos (KNACK, 2016). Essa característica é conhecida como tensão superficial, energia superficial ou tensão de umectação. É possível modificar a tensão superficial do filme por meio de tratamentos superficiais, visando alcançar a molhabilidade e adesividade necessárias para a conversão (TEIXEIRA *et al.*, 2017).

3.3. Biopolímeros

Segundo Rudin e Choi (2016), os biopolímeros podem ser produzidos a partir de fontes naturais ou recursos renováveis. No entanto, para competir com os derivados fósseis, esses materiais precisam exibir propriedades mecânicas e de barreira compatíveis com as de seus precursores (MIRI et. al., 2015; WOGGUN et. al., 2014; VERSINO & GARCIA, 2014). A Figura 3 apresenta diagrama que ilustra a classificação dos polímeros biodegradáveis de acordo com sua origem, com foco nos polímeros obtidos a partir de fontes agrícolas, microbianas e biotecnológicas, além de derivados do petróleo.

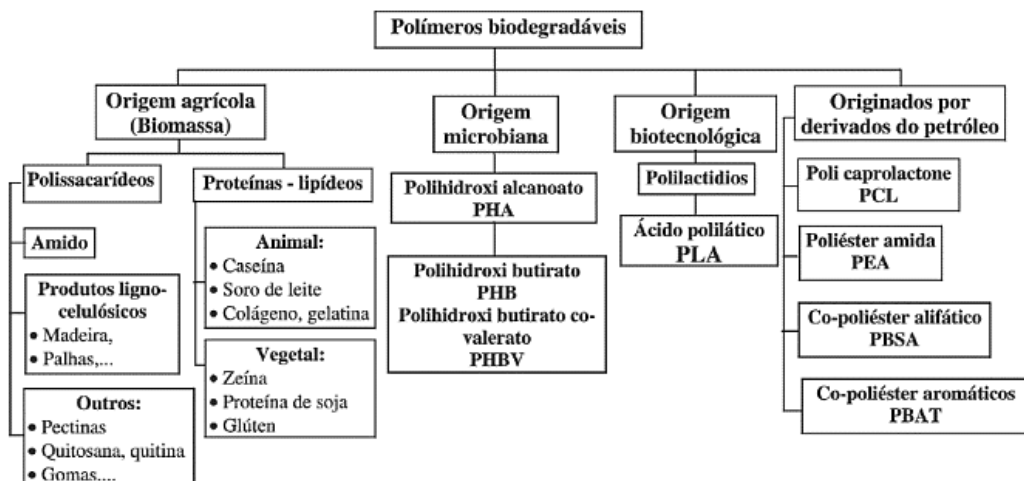


Figura 3: Classificação dos polímeros biodegradáveis.

Fonte: Avérous e Boquillon (2004).

Conforme destacado por Rosa, Franco e Calil (2001), os polímeros compostos por hidrocarbonetos são resistentes ao ataque químico e biológico, o que garante sua longevidade e a manutenção de outras propriedades ao longo do tempo. No entanto, o descarte inadequado desses materiais no meio ambiente dificulta a degradação da matéria orgânica. Nesse contexto, o uso de polímeros biodegradáveis surge como uma possível solução para os impactos ambientais gerados pelo descarte inadequado dos polímeros convencionais.

A indústria de embalagens, com o objetivo de desenvolver novos materiais provenientes de fontes renováveis, impulsiona pesquisas visando melhorar a qualidade dos produtos e do meio ambiente, em consonância com a crescente busca por sustentabilidade. Nesse contexto, os biopolímeros têm sido amplamente explorados como um diferencial. Busca-se novas

metodologias que sejam realizáveis e economicamente viáveis, garantindo não apenas a integridade do produto, mas também sua qualidade e segurança (OUATTARA *et al.*, 2000). Nesse contexto, a utilização de polímeros naturais na fabricação de embalagens flexíveis, com o intuito de garantir sua sustentabilidade, tem sido objeto de intensa pesquisa em todo o mundo, com o objetivo de substituir total ou parcialmente os polímeros sintéticos, especialmente devido ao problema ambiental do acúmulo de lixo de difícil degradação (AIDER, 2010). No entanto, as bioembalagens são geralmente mais dispendiosas do que as embalagens convencionais, além de apresentarem menor flexibilidade e resistência à umidade. Para superar essas limitações, são necessários tratamentos especiais, como a adição de fibras, plastificantes e outros aditivos, para conferir resistência à tração, flexibilidade e resistência ao contato com a água (SALGADO *et al.*, 2008).

3.4. Amido

O amido tem sido alvo de diversas pesquisas com o objetivo de substituir polímeros convencionais por polímeros biodegradáveis. Ele é extraído de vários alimentos comuns em nosso dia a dia, como mandioca, milho, batata e arroz, entre outros. Seu uso na indústria de polímeros é vantajoso, pois esses alimentos são produzidos em larga escala, tornando a obtenção do amido barata (OLIVEIRA, 2007). De acordo com Liu *et al.* (2009) e Olivato *et al.* (2013), o amido é um biopolímero amplamente estudado no desenvolvimento de materiais biodegradáveis devido ao seu baixo custo e abundância. Embora o amido não seja um termoplástico verdadeiro, na presença de agentes plastificantes, calor e cisalhamento, ele perde sua estrutura semicristalina, formando o amido termoplástico (ATp), um material amorfo com características semelhantes às dos polímeros sintéticos. Materiais produzidos exclusivamente com ATp apresentam propriedades mecânicas e barreira ao vapor de água inadequadas para produção e aplicação em escala comercial (BRANDELERO; YAMASHITA; GROSSMANN, 2010). Esses materiais apresentam algumas limitações, como solubilidade em água, baixa resistência mecânica, propriedades de barreira reduzidas e alta absorção de umidade, o que pode causar aderência na superfície e limitar suas aplicações (DANG & YOKSAN, 2015).

A estrutura do amido é composta por dois polissacarídeos: amilose e amilopectina. A amilose possui uma estrutura linear formada por unidades de anidroglicose unidas por ligações α -1,4-glucano. Já a amilopectina é altamente ramificada, com cadeias de 20 a 25 unidades de α -D-glucanopiranosose unidas por ligações α -1,6-glucano, que representam cerca de 5% das ligações

na molécula do amido (JOBLING, 2004). Segundo Johnson *et al.* (2003), os arranjos ordenados de amilose e amilopectina formam estruturas semicristalinas estáveis conhecidas como grânulos. A proporção de amilose e amilopectina pode variar dependendo da fonte vegetal, da idade do amido e do processo de extração, influenciando o tamanho, formato e propriedades físico-químicas dos grânulos (Tabela 2). Durante a cocção, a amilopectina absorve água, sendo a principal responsável pela expansão dos grânulos de amido. Grânulos ricos em amilopectina dissolvem-se mais facilmente em água a 95 °C do que aqueles com alto teor de amilose. Devido à expansão esférica, as moléculas de amilopectina têm um elevado poder de retenção de água e não tendem a recrystalizar (CHEFTEL; CHEFTEL, 1992). Corradini *et al.* (2005) observaram diferenças na estrutura cristalina de dois tipos de amido derivados do milho (amido regular com aproximadamente 72% de amilopectina e amido ceroso com cerca de 100% de amilopectina) após duas e seis semanas de armazenamento, quando plastificados com glicerol.

A presença de grupos hidroxila (-OH) na estrutura do amido confere um comportamento hidrofílico aos grânulos, permitindo interações fortes com a água por meio de ligações de hidrogênio (JOHNSON *et al.*, 2003; BEMILLER e WHISTLER, 2009; JANSSEN e MOSCICKI, 2009). Apesar de suas qualidades promissoras, o amido ainda enfrenta limitações devido à sua fragilidade e alta suscetibilidade à água, que causa inchamento (conforme mencionado anteriormente). Para otimizar as propriedades do amido, uma abordagem eficaz na produção industrial é a combinação do amido com outros polímeros, formando blendas poliméricas (YU; DEAN; LI, 2006). A cristalinidade dos grânulos de amido é atribuída principalmente à amilopectina, enquanto a amilose, embora linear, possui uma conformação que dificulta sua associação regular com outras cadeias (CORRADINI *et al.*, 2005). Segundo Martins (2015), aumentar a compatibilidade entre as fases é essencial para evitar a perda de propriedades. Agentes compatibilizantes são usados para reduzir a energia interfacial e melhorar a homogeneização do amido polar na matriz do polímero sintético, conforme ilustrado na Figura 5.

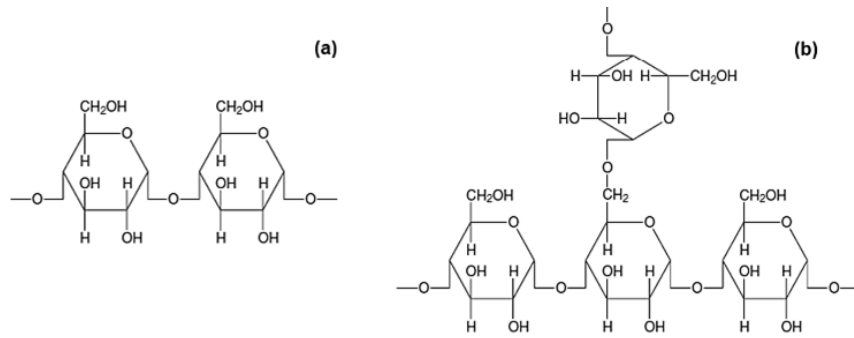


Figura 4: Estrutura da amilose (a) e amilopectina (b).

Fonte: Adaptado de Johnson *et al.* (2003).

Tabela 2: Proporções de amilose em diferentes fontes de amido.

Fonte	Amilose (%)
Batata	25,4
Batata doce	19,1
Mandioquinha -salsa	23,0
Milho	24,5
Milho ceroso	1,10
Mandioca	18,6

Fonte: Silva *et al.* (2006).

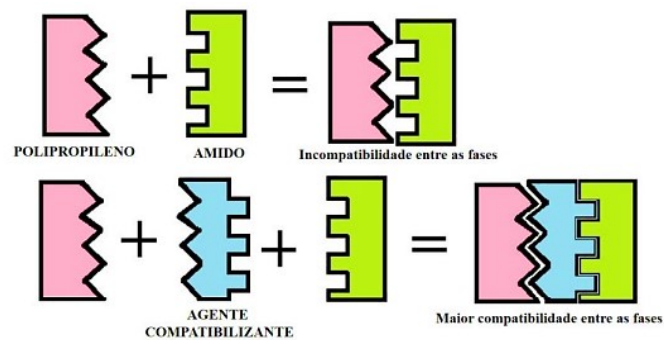


Figura 5: Esquema do comportamento de blendas de polipropileno/amido.

Fonte: Martins (2015).

3.5. PLA

O ácido láctico (Figura 6) é o monômero do PLA e pode ser produzido sinteticamente a partir de diversas fontes naturais, como etileno, etanol, acetaldeído e acetileno, sendo a principal fonte a fermentação de carboidratos. O ácido láctico é uma molécula orgânica contendo dois grupos

funcionais: um grupo álcool e um grupo ácido carboxílico (AURAS; HARTE; SELKE, 2004). A disposição desses grupos funcionais confere ao PLA duas configurações isoméricas distintas: a dextrógira (D ou +), conhecida como poli(D-lactídeo) ou PDLA, e a levógira (L ou -), chamada poli(L-lactídeo) ou PLLA (Figura 7) (DOMENEK; COURGNEAU; DUCRUET, 2011).

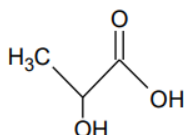


Figura 6: Molécula do ácido láctico, monômero do PLA.

Fonte: Auras; Harte; Selke (2004).

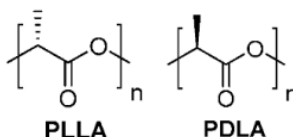


Figura 7: Configurações isoméricas da molécula de PLA.

Fonte: Domenek; Courgneau; Ducruet (2011).

Entre os materiais biodegradáveis, o PLA se destaca como um dos polímeros mais promissores, sendo amplamente utilizado em diversas aplicações devido às suas propriedades. O PLA é um poliéster alifático que se decompõe em moléculas de menor peso molecular, convertendo-se eventualmente em dióxido de carbono, água e pequenas moléculas orgânicas por meio de hidrólise no ambiente (TOKIWA *et al.*, 2009). Segundo Polidar, Metzsch-Zilligen e Pfaendner (2022), a hidrólise do PLA ocorre através da quebra das ligações éster, sendo acelerada na presença de fosfitos baseados em pentaeritritol e agentes sequestradores de ácido e pode ser influenciada por temperatura e umidade, sendo acelerada em condições de compostagem industrial. Além de ser biodegradável, o PLA é um polímero de origem biológica e, portanto, renovável. Seus monômeros, os ácidos lácticos, são obtidos por fermentação de carboidratos realizada por bactérias do gênero *Lactobacillus* (LU; XIAO; XU, 2009).

A biodegradação do PLA ocorre por meio da quebra de ligações hidroliticamente instáveis, comuns em polímeros biodegradáveis, como ésteres, anidridos, ortoésteres e amidas (KHAN *et al.*, 2011). O mecanismo predominante de degradação é a hidrólise. Embora o PLA seja insolúvel em água quando possui um peso molecular suficientemente alto (tabela 3), a água

penetra no material e inicia a ruptura das ligações éster. O processo de degradação começa pela fase amorfa, menos coesa (GUPTA; KUMAR, 2007). O PLA tem uma meia-vida relativamente longa em comparação com outros polímeros biodegradáveis devido aos efeitos estéricos que impedem o ataque pela água. No entanto, sua degradação após a eliminação no meio ambiente é complexa, pois o PLA é resistente a ataques por microrganismos em condições de solo ou esgoto (FARAH; ANDERSON; LANGER, 2016). Por isso, sua degradação deve ser realizada em locais adequados. O polímero deve ser hidrolisado a temperaturas superiores a 60 °C para reduzir o peso molecular antes que a biodegradação possa começar. Quando o peso molecular atinge aproximadamente 10 kDa (10 kg/mol), microrganismos presentes no solo começam a digerir o PLA. A taxa de hidrólise pode ser acelerada na presença de ácidos ou bases e depende do conteúdo de umidade e da temperatura (FARAH; ANDERSON; LANGER, 2016). Em condições típicas de uso, o PLA é muito estável, resistente a bactérias e fungos, e mantém suas propriedades físicas por anos, permitindo seu uso em aplicações como embalagens de alimentos e saneamento (FARAH; ANDERSON; LANGER, 2016).

As propriedades mecânicas do PLA incluem resistência à tração e módulo superiores aos de outros poliésteres. No entanto, o PLA apresenta baixa tenacidade e um alongamento na ruptura inferior a 10%, o que limita suas aplicações (PANG *et. al.*, 2010). Essas propriedades e o comportamento durante a cristalização são altamente dependentes da massa molar e da estereoquímica da cadeia principal. Tais características podem ser ajustadas por meio da polimerização com L-lactídeo, D-lactídeo, D,L-lactídeo ou meso-lactídeo, resultando em copolímeros randômicos ou em blocos (GARLOTTA, 2001). O PLA comercial é frequentemente uma blenda de PLLA e PDLA ou um copolímero PDLLA, obtido pela polimerização de L-lactídeo e D-lactídeo, respectivamente. No entanto, suas propriedades, como estabilidade térmica e resistência ao impacto, ainda são inferiores às dos polímeros termoplásticos convencionais (AURAS, 2010). A solubilidade dos polímeros baseados em ácido láctico depende fortemente da massa molar, grau de cristalinidade e unidade de comonômero presente na molécula (tabela 3). Segundo Gupta e Kumar (2007), os enantiômeros puros do poli(ácido láctico) são solúveis em solventes orgânicos clorados ou fluorados, dioxano, dioxolano e furano. Já o poli(rac-lactídeo) e o poli(meso-lactídeo), além dos solventes mencionados, são solúveis em muitos outros solventes orgânicos, como acetona, piridina, lactato de etila, tetrahidrofurano, xileno, acetato de etila e dimetilsulfóxido (STOLT, 2001).

Tabela 3: Propriedades físicas do ácido polilático.

Propriedade	Valores
Gravidade Específica	1–1,5
Temperatura de fusão (°C)	140–210
Peso molecular (Daltons)	Aprox. $1,6 \times 10^5$
Índice de fluxo de fusão (g/10 min)	4–22
Cristalinidade (%)	5–35
Temperatura de transição vítrea (°C)	50–75
Parâmetros de solubilidade ($J^{0,5}/cm^{1,5}$)	21

Fonte: Pantani, Volpe e Titomanlio (2006).

Apesar de suas qualidades, o PLA apresenta algumas limitações. Seu custo de produção é mais elevado em comparação com polímeros não biodegradáveis derivados do petróleo. Além disso, apesar de suas propriedades mecânicas ajustáveis, o PLA é inerentemente frágil, o que limita sua utilização em uma ampla gama de aplicações de curto prazo (KOH; ZHANG; HE, 2018). Para tornar o PLA uma alternativa mais atraente aos polímeros convencionais à base de petróleo, ele pode ser combinado com outros componentes mais econômicos. O amido, por exemplo, é uma escolha promissora devido ao seu baixo custo e sua natureza completamente biodegradável e renovável, derivada de colheitas anuais (LU; XIAO; XU, 2009).

O PLA/amido e o PLA/quitosana são candidatos promissores para misturas de polímeros biodegradáveis. No entanto, o PLA é hidrofóbico e o amido ou a quitosana são hidrofílicos, resultando em sistemas termodinamicamente imiscíveis e levando a uma baixa adesão entre os componentes. Vários compatibilizantes e aditivos foram investigados para melhorar as interações interfaciais dessas misturas. O difenilmetano diisocianato, o maleato de dioctilo, o poli (álcool vinílico) e o poli (hidroxiesteréter) têm sido utilizados com sucesso como compatibilizantes entre o amido e o PLA (YU; DEAN; LI, 2006). Quando o amido é diretamente misturado com o PLA, a adesão interfacial é muito fraca, resultando em compósitos quebradiços, especialmente em altas concentrações de amido (MAO *et al.*, 2019). As diferenças nas características de interação entre o amido e o PLA, sendo o amido hidrofílico e o PLA hidrofóbico, afetam a performance das misturas. Embora o amido seja suscetível à água, ele pode ser protegido do contato direto com a água se a fase de amido dispersa estiver incorporada na matriz hidrofóbica do PLA na mistura PLA/amido. Além disso, o poliéster hidrofóbico (menos polar) pode formar uma camada externa para reduzir a tensão superficial do material,

melhorando a resistência à água da mistura (AVEROUS et al., 2000). Blendas podem ser miscíveis quando apresentam uma fase única em um determinado intervalo de temperatura, pressão e composição, podendo ser termodinamicamente estáveis ou metaestáveis, exibindo uma única temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão (T_m). No entanto, a maioria das blendas poliméricas é imiscível e/ou incompatível. Devido à diferença de polaridade entre as moléculas do sistema e à alta tensão interfacial entre os constituintes, a adesão interfacial é baixa, o que dificulta a obtenção de propriedades sinérgicas (BOUDENNE et al., 2011).

3.6. PBAT

Biopolímeros sintéticos derivados de fontes fósseis, como o petróleo, podem também ser biodegradáveis. Esses polímeros possuem funções hidrolisáveis em suas estruturas, como ésteres, amidas e ureianos, que os tornam suscetíveis ao ataque de microrganismos sob condições específicas. Exemplos dessa categoria incluem poliésteres alifáticos, como a policaprolactona (PCL), e poliésteres aromáticos, como o poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) (VROMAN; TIGHZERT, 2009). O PBAT é obtido por policondensação entre 1,4-butanodiol e uma mistura de ácidos adípico e tereftálico (VROMAN; TIGHZERT, 2009). Sua estrutura é composta por uma parte alifática e uma parte aromática, resultando em um material biodegradável que apresenta propriedades físicas e mecânicas satisfatórias (JIAN; XIANGBIN; XIANBO, 2020). A Figura 8 ilustra a estrutura do PBAT. As propriedades do PBAT são similares às do polietileno de baixa densidade (PEBD), devido à sua elevada massa molar e à estrutura de cadeia longa e ramificada (JIAN; XIANGBIN; XIANBO, 2020). Zhao et al. (2010) desenvolveram blendas de PBAT e PLA e observaram que, em comparação com filmes produzidos exclusivamente com PBAT, as blendas contendo PLA exibiram maior tensão de ruptura e módulo de elasticidade, embora apresentassem menor alongação máxima.

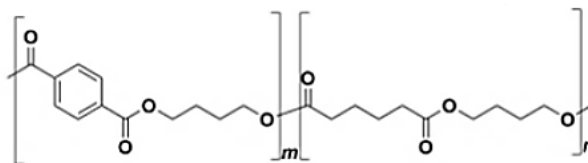


Figura 8: Representação da estrutura do PBAT.

Fonte: Zhang (2015).

3.7. Biodegradação

Para enfrentar os desafios ambientais associados ao descarte de resíduos sólidos poliméricos, tem-se investido significativamente no desenvolvimento de novos polímeros biodegradáveis. Em resposta a essa necessidade, instituições internacionais de normatização têm publicado definições específicas para polímeros biodegradáveis. Essas definições ajudam a padronizar a compreensão e a avaliação da biodegradabilidade desses materiais, facilitando sua implementação e controle. A Tabela 4 apresenta uma visão geral das definições de biodegradação conforme estabelecido por várias normas internacionais. Cada definição destaca diferentes aspectos do processo de biodegradação, refletindo a diversidade de critérios e metodologias utilizadas para avaliar a capacidade dos polímeros de se degradarem em condições naturais.

Tabela 4: Definições de biodegradação segundo diferentes normas e entidades.

Normas	Definição de biodegradação
ISO 472: 2013	Plásticos biodegradáveis são os que sofrem uma mudança significativa nas suas estruturas químicas, sob condições ambientais determinadas, resultando na perda de algumas propriedades a serem medidas por normas apropriadas para plásticos, e aplicadas em um período de tempo determinado para sua classificação. As mudanças nas estruturas químicas resultam da ação natural de microrganismos.
DIN 103.2 – 1995	Biodegradação é um processo que resulta em metabólitos naturais e produtos. Processo em que bactérias, fungos e suas enzimas consomem as substâncias como fonte de alimento. É um processo relativamente rápido, dependendo do tipo de mistura polimérica, temperatura e quantidade de oxigênio.
ASTM D20 – 1996	Plásticos degradáveis são materiais plásticos que são transformados em compostos de massa molar menor, na presença de organismos de ocorrência natural.
Sociedade Japonesa de plásticos	Polímero biodegradável é aquele no qual ao menos um dos processos de degradação ocorre na presença de organismos naturais, gerando materiais de baixa massa molar.

biodegradáveis – 1996	
ASTM D6400 – 2019	No plástico biodegradável, a degradação é resultante da ação de microrganismos tais como bactérias, fungos e algas.
ISO 16929:2021	Degradação causada pela atividade biológica, especialmente pela ação enzimática, levando a uma significativa mudança na estrutura química de um material.

3.8. Compostagem

Embora os polímeros sejam geralmente quimicamente estáveis, eles sofrem degradação ao longo do tempo. A taxa de degradação, que se refere ao tempo necessário para que um polímero se degrade, é fundamental para distinguir entre polímeros “não degradáveis” (como PET, PP e nylon) e polímeros biodegradáveis. A classificação de um polímero como biodegradável depende da taxa de degradação em condições específicas. Os ciclos de compostagem, que são processos bio-oxidativos controlados e aeróbios que degradam resíduos heterogêneos por ação de uma flora bacteriana variada sob condições adequadas de umidade e pH, são atualmente utilizados como padrões para medir as taxas de degradação (INNOCENTINI-MEI; MARIANI, 2005).

Narayan *et al.* (2007) realizaram ensaios de biodegradação do poli(ácido láctico) (PLA), comparando os resultados obtidos em simulações laboratoriais, de acordo com normas ASTM e ISO, com os resultados de ensaios em condições reais de compostagem. Constatou-se que as normas limitam os testes a condições e características específicas, cujas limitações podem não refletir os sistemas reais. O grande desafio é testar a biodegradabilidade de um material de forma precisa, confiável e reprodutível em ambientes reais de compostagem. Isso ocorre porque os ambientes onde a biodegradação acontece variam amplamente em termos de composição microbiana, pH, temperatura e umidade, comparados aos ambientes controlados de laboratório. Portanto, a criação de ambientes de compostagem mais representativos da disposição real de resíduos biodegradáveis é essencial para um gerenciamento eficaz dos resíduos sólidos (NARAYAN; PETTIGREW, 1999). A Figura 9 ilustra as relações entre o processo de geração de resíduos e a necessidade de criar ambientes de compostagem como uma alternativa sustentável para a gestão dos resíduos gerados.

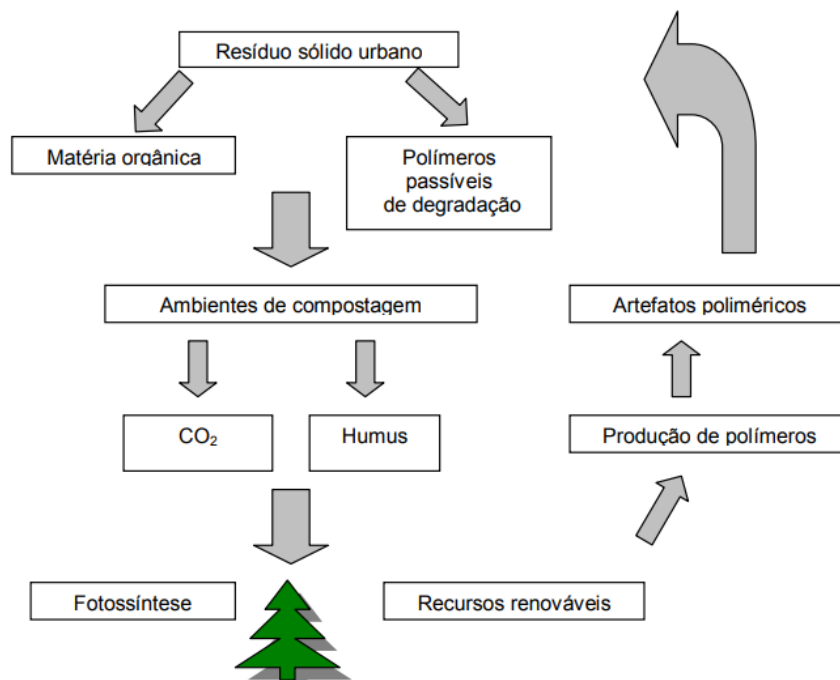


Figura 9: Processo de geração de resíduos e ambientes de compostagem.

Fonte: Narayan; Pettigrew (1999) adaptada por Brandalise (2008).

Os principais fatores que influenciam a degradação da matéria orgânica por compostagem incluem a aeração, os nutrientes, a umidade, o pH e a composição do material a ser degradado. A temperatura também desempenha um papel crucial, pois está associada à duração do processo de biodegradação. Os nutrientes, como carbono, nitrogênio, oxigênio, fósforo e enxofre, são essenciais para o crescimento das bactérias responsáveis pela compostagem (MOTA *et al.*, 2002). O carbono atua como a principal fonte de energia, enquanto o nitrogênio é necessário para a síntese celular. Ambientes como áreas marinhas, solo, esgoto, lodos, aterros sanitários e solo compostado representam complexos ecossistemas biológicos, onde uma grande diversidade de microrganismos de diferentes espécies e gêneros está presente (BRANDALISE, 2008).

De acordo com as normas internacionais, a compostagem é um processo aeróbio projetado para transformar resíduos biodegradáveis em composto. A Tabela 5 apresenta as definições de compostagem segundo diferentes normas. Conforme a ISO 17088:2021, a compostagem envolve a degradação biológica dos plásticos compostáveis, que devem se decompor sem deixar resíduos visíveis, distinguíveis ou tóxicos, resultando em CO₂, água, compostos inorgânicos e biomassa. A ISO 16929:2021 descreve a compostagem como um processo aeróbio para

produzir composto, enquanto a ASTM D6400:2019 detalha o processo gerenciado que controla a decomposição biológica dos materiais biodegradáveis, resultando em uma substância semelhante ao húmus, composta por dióxido de carbono, água, minerais e matéria orgânica estabilizada.

Tabela 5: Definições para processos de compostagem simulada.

Normas	Compostagem
ISO 17088:2021	Compostagem: processo aeróbio projetado para produzir composto a partir de resíduos biodegradáveis. Plástico compostável: plástico que se degrada por processos biológicos durante a compostagem, resultando na produção de dióxido de carbono, água, compostos inorgânicos e biomassa. Este processo deve ocorrer a uma taxa compatível com outros materiais compostáveis conhecidos, sem deixar resíduos visíveis, distinguíveis ou tóxicos.
ISO 16929:2021	Compostagem: processo aeróbio projetado para transformar resíduos biodegradáveis em composto. Composto: condicionador de solo orgânico resultante da biodegradação de uma mistura, predominantemente composta por resíduos vegetais e, ocasionalmente, outros materiais orgânicos, com um conteúdo mineral limitado.
ASTM D6400 – 2019	Compostagem: processo gerenciado que controla a decomposição biológica e a transformação de materiais biodegradáveis em uma substância semelhante ao húmus, chamada composto. Esse processo inclui a degradação aeróbica mesófila e termofílica da matéria orgânica, realizada através de um processo controlado de biooxidação. O resultado é a produção de dióxido de carbono, água, minerais e matéria orgânica estabilizada (composto ou húmus).

3.9. Extrusão

Os principais métodos industriais para o processamento de materiais poliméricos incluem extrusão, injeção, sopro e calandragem. Dentre esses, a extrusão é particularmente importante

para materiais termoplásticos (QUELHO, 2018). Esse processo é definido como a moldagem por injeção de um termoplástico viscoso através de uma matriz com extremidade aberta (CALLISTER, 2012). No processo de extrusão, grãos (*pellets*) são submetidos a zonas de calor para fluidificá-los e, em seguida, moldá-los. O objetivo é converter um material sólido em um fluido através da aplicação de calor e pressão. O esforço mecânico é realizado por um parafuso, que, ao girar, empurra o material na direção da matriz, transformando-o em uma massa uniforme (GALDÁMEZ, 2002; QUELHO, 2018; YANG, 2018).

A extrusora é composta por vários componentes essenciais (Figura 10). O sistema de alimentação fornece energia mecânica para transportar e bombear o polímero fundido até a matriz. O sistema redutor reduz a alta rotação do motor do sistema de alimentação para evitar o aquecimento excessivo do polímero e uma pressão muito alta no canhão. O sistema de alimentação inclui o funil e a boca de alimentação, enquanto o barril e a rosca são considerados as partes mais importantes da extrusora (CANTOR, 2006). A rosca desempenha funções críticas, incluindo a fusão, homogeneização e transporte do polímero. Devido à sua multifuncionalidade, que inclui o fornecimento de energia por cisalhamento do polímero e o consequente aquecimento, a rosca deve ser projetada com uma geometria que maximize a eficiência, a vazão contínua, a plastificação e a homogeneização, sem danificar o plástico (ABDEL-BARY, 2003). A matriz é responsável por moldar o filme, e sua estrutura, limpeza, fluxo e controle de temperatura devem estar em perfeitas condições para garantir que o produto final atenda às especificações desejadas (MANRICH, 2005). A geometria do balão é crucial, pois controla a orientação molecular e a estrutura cristalina do filme, impactando diretamente suas propriedades mecânicas e ópticas (CANTOR, 2006).

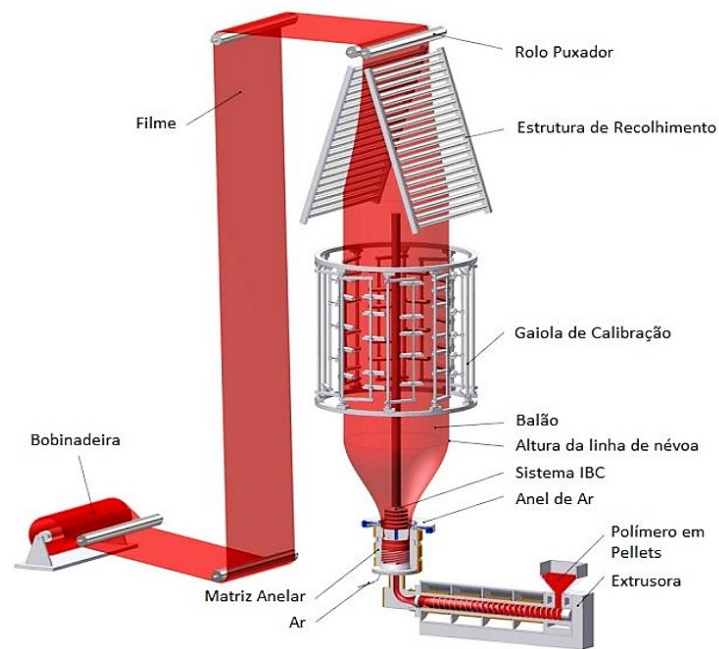


Figura 10: Esquema simplificado de um processo de extrusão de filme plástico, evidenciando as principais etapas desde a fusão do polímero até o enrolamento do filme final.

Fonte: Kolarik (2012).

Durante a extrusão, o ar atmosférico é adicionado ao polímero ao sair da matriz, inflando-o e dando-lhe o formato de um balão. O ar também ajuda a esticar o filme na direção transversal, e a pressão interna deve ser mantida constante ao longo da produção (CANTOR, 2006). Para melhorar a produtividade e a qualidade do filme, pode-se usar um sistema chamado IBC (Internal Bubble Cooling), que aumenta a eficiência da refrigeração do balão fornecendo constantemente ar resfriado e removendo o ar quente, permitindo assim uma maior velocidade de produção (CANTOR, 2006). O anel de ar, em conjunto com o sistema IBC, fornece ar para a área externa do balão, permitindo a troca de calor e o resfriamento externo (CANTOR, 2006). A gaiola de calibração estabiliza o balão para reduzir variações causadas por movimentos laterais (CANTOR, 2006). A estrutura de recolhimento transforma o balão tubular em um filme plano (CANTOR, 2006). O rolo puxador impede que o ar interno do balão escape e cria a força necessária para puxar o filme da matriz (CANTOR, 2006). Por fim, a bobinadeira é utilizada para enrolar o filme em bobinas, aplicando uma tensão constante (CANTO, 2006). Quando o polímero sintético é impresso, pode ser necessário um tratamento para garantir a ancoragem da tinta no filme. Alguns biopolímeros, devido à sua alta tensão superficial, não requerem tratamento adicional. Entre as técnicas de tratamento disponíveis, a descarga corona é a mais utilizada na indústria de filmes, devido ao seu baixo custo e alta eficiência em elevadas velocidades (CÁCERES *et al.*, 2012).

3.10. Tensão superficial

A tensão superficial é um fenômeno físico que ocorre em qualquer interface devido à descontinuidade de fases. As moléculas na superfície de um líquido ou sólido são influenciadas por forças moleculares desbalanceadas, resultando em energia adicional em comparação com as moléculas no interior do líquido ou sólido. Essa energia livre adicional na superfície, ou na interface entre duas fases condensadas, é conhecida como energia interfacial (NETO e PARDINI, 2006). Nos líquidos, essa tensão é causada pelas forças de coesão entre moléculas semelhantes, fazendo com que a interface se comporte como uma membrana elástica. Essa membrana elástica possui duas características principais: o ângulo de contato e o módulo da tensão, que são dependentes do líquido e da superfície sólida com a qual o líquido interage (SANFELICE; PAVINATTO; CORRÊA, 2022). De acordo com Klima *et al.* (2022), filmes poliméricos não apresentam condições favoráveis à adesão de outros substratos/revestimentos, uma vez que as suas superfícies são quimicamente inertes, não porosas e têm baixa energia livre de superfície. Por isso, esses materiais frequentemente passam por diversas técnicas de tratamento para modificar suas propriedades de superfície, favorecendo a interação com outras substâncias (SELLIN, 2002).

A tensão superficial em líquidos é a força necessária para que o líquido se espalhe em um filme, medida em dinas/cm (dinas por centímetro) ou mN/m (milinewtons por metro). Ela está relacionada à força coesiva, ou seja, à união entre as moléculas do líquido (KLIMA *et al.*, 2022). Durante o processo de deposição, a energia superficial do substrato influencia significativamente a dispersão das tintas na superfície. Para garantir uma boa molhabilidade do substrato, é essencial que a tensão superficial da tinta e a energia superficial do substrato estejam equilibradas, resultando em um baixo ângulo de contato. A energia superficial crítica é a tensão superficial máxima que um líquido deve ter para molhar completamente a superfície do substrato (SANFELICE; PAVINATTO; CORRÊA, 2022). No caso do escoamento da tinta, a formação de um menisco entre o substrato e as ferramentas de deposição é um efeito importante da tensão superficial. O balanço de forças que resulta nesse menisco afeta o perfil do escoamento e, conseqüentemente, a uniformidade do filme depositado (SANFELICE; PAVINATTO; CORRÊA, 2022).

Para obter uma boa aderência, a energia superficial do filme deve ser maior do que a tensão superficial da solução (líquido) aplicada sobre ele. Tintas à base de água possuem maior energia superficial do que tintas à base de solventes, e, portanto, exigem um nível mais alto de energia superficial do filme para um desempenho ótimo (WITMANN, 2010). A tensão superficial de tintas líquidas a base de solventes é de cerca de 36 a 38 dinas/cm e a energia superficial do filme deve ser 7 a 10 dinas/cm superior à tensão superficial da tinta (ARAÚJO, 2011).

Tabela 6: Tensão superficial medida para vários polímeros.

Polímeros	Tensão superficial (dinas/cm)
Poliétileno	31
Polipropileno	32
Poliestireno	33
Poli (cloreto de vinila)	39
Poli (tereftalato de etileno)	43
Nylon	46

Fonte: Carneiro (2001).

A avaliação da tensão superficial de filmes é realizada segundo a metodologia ASTM D2578, que consiste em verificar a molhabilidade da superfície dos materiais sólidos por meio de soluções de formamida e etil glicol, com tensões superficiais conhecidas. O líquido molhará a superfície do material sólido se sua tensão superficial for menor ou igual à do sólido. Segundo essa norma, a capacidade dos filmes de polietileno de reter tintas, revestimentos, adesivos, etc., depende principalmente das características de suas superfícies e pode ser melhorada por meio de diversas técnicas de tratamento de superfície. Verificou-se que essas técnicas aumentam a tensão de umedecimento de uma superfície de película de polietileno ou polipropileno em contato com misturas de formamida e etil glicol na presença de ar. Portanto, é possível relacionar a tensão de molhamento de uma superfície de filme de polietileno ou polipropileno com sua capacidade de aceitar e reter tintas, revestimentos, adesivos, etc. A tensão de molhamento medida de uma superfície de filme específica só pode ser relacionada à tinta, revestimento aceitável ou retenção adesiva através da experiência.

Segundo a norma ASTM D2578, uma tensão de molhamento de 35 dinas/cm ou superior revela um grau de tratamento normalmente considerado aceitável para filme tubular feito de

polietileno e destinado à impressão flexográfica comercial. As misturas de formamida (HCONH_2) e etil glicol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) são preparadas nas proporções mostradas na Tabela 7 para os valores integrais da tensão de molhamento na faixa em que as medições devem ser realizadas. Misturas para a determinação de valores fracionários de tensão de molhamento podem ser preparadas interpolando as concentrações mostradas na Tabela 7.

Tabela 7: Concentrações de formamida e etil glicol utilizadas em ensaios de medida de tensão superficial

Formamida (% em volume)	Etil glicol (% em volume)	Tensão de molhamento (dinas/cm)
0	100,0	30
2,5	97,5	31
10,5	89,5	32
19,0	81,0	33
26,5	73,5	34
35,0	65,0	35
42,5	57,5	36
48,5	51,5	37
54,0	46,0	38
59,0	41,0	39
63,5	36,5	40
67,5	32,5	41
71,5	28,5	42
74,7	25,3	43
78,0	22,0	44
80,3	19,7	45
83,0	17,0	46
87,0	13,0	48
90,7	9,3	50
93,7	6,3	52
96,5	3,5	54
99,0	1,0	56

Fonte: ASTM D2578 (2023).

3.11. Tratamento corona

Os tratamentos superficiais podem alterar a natureza química da superfície, aumentando a rugosidade e a energia superficial do substrato, o que facilita a ancoragem de tintas e adesivos (SELLIN, 2002). Os tratamentos superficiais mais indicados para a modificação de superfícies em filmes poliméricos são o tratamento com plasma, a chama e a descarga corona, sendo este último o mais recomendado para filmes poliméricos (BRONZE, 2010). A descarga corona é uma descarga elétrica contínua que ocorre quando uma diferença de potencial suficientemente alta é aplicada entre dois eletrodos: um altamente pontiagudo e outro constituído por uma superfície plana, como uma placa ou cilindro (SUN et al., 1999). Devido ao alto campo elétrico próximo ao eletrodo de emissão, o ar é ionizado e os íons resultantes são conduzidos ao eletrodo de menor potencial, no qual o filme a ser tratado está apoiado (SUN et al., 1999).

O tratamento corona é um processo oxidativo que promove o aumento da adesão ao incrementar a energia superficial. Através da aplicação de uma diferença de potencial, o tratamento corona gera modificações químicas e topográficas na superfície do material (LYYTIKÄINEN *et al.*, 2018). Com o aumento da tensão superficial, torna-se viável a impressão. Durante o tratamento, o filme passa por um cilindro metálico aterrado e é submetido a uma descarga elétrica de alta tensão (10 kV a 40 kV) e baixa frequência (10 kHz a 20 kHz) na superfície do filme (KNACK, 2016). Durante a descarga corona, são geradas espécies ativas, como íons, elétrons e moléculas excitadas de oxigênio (por exemplo, O_2 , O^+), além de outras formas de radiação, que podem reagir com a superfície do polímero. Isso resulta na quebra de cadeias poliméricas e formação de radicais, criando grupos polares na superfície e, consequentemente, aumentando a energia livre superficial e as propriedades de adesão (SELLIN, 2002). O processo de descarga corona também produz ozônio e óxidos de nitrogênio, oxidantes fortes que, ao entrarem em contato com a superfície do substrato, a tornam polarizada pela formação de radicais orgânicos, que são altamente compatíveis com tintas e adesivos (ROMAN, 1997). Esta descarga resulta em um aumento da tensão superficial (ROBERTSON, 2013). A Figura 11 exibe esquema do tratamento corona, enquanto a Figura 12 apresenta o efeito desse processo sobre o molhamento de filme polimérico. Nota-se que a porção tratada dá origem a marca de tinta contínua, revelando seu molhamento completo.

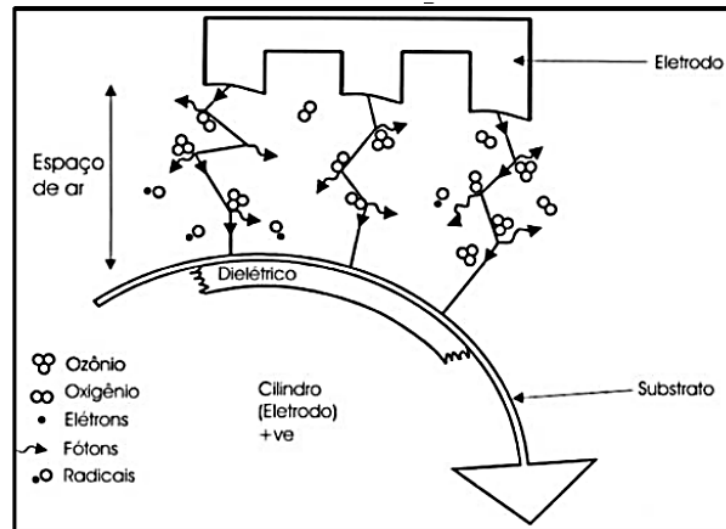


Figura 11: Esquema do tratamento corona.

Fonte: Knack (2016).



Figura 12: Efeito do tratamento corona sobre superfície polimérica.

Fonte: Arcotest (2023).

3.12. Impressão flexográfica

Existem vários tipos de impressão para filmes plásticos flexíveis, como rotogravura, flexografia e impressão digital (MARCON, 2019). A impressão flexográfica, comumente conhecida como flexo, é um dos processos de impressão mais utilizados na indústria de rótulos e embalagens. Este método utiliza uma chapa flexível que, ao receber a tinta, transfere a imagem gravada para o material (MUMBY, 2012). O termo flexografia deriva da característica flexível da matriz de impressão, composta pelo material no qual a imagem é gravada, podendo ser cilindros de borracha ou fotopolímeros elásticos (clichês). A tinta é transferida através de um dispositivo denominado *Doctor Blade*, composto por uma câmara de tinta e lâminas de raspagem, para um cilindro de transferência de tinta chamado *Anilox* (PANÁK, 2011). As Figuras 13 e 14 mostram,

respectivamente, fotografia de clichê flexográfico e representação do processo de impressão por flexografia.

A tinta utilizada no processo é à base de solvente, o que exige que o operador da máquina verifique continuamente a viscosidade da tinta, pois se estiver fora do especificado, podem ocorrer erros no processo de impressão (MARCON, 2019). Outro ponto a ser avaliado frequentemente é a secagem, que, devido ao processo de impressão flexográfica ser rápido, deve acompanhar a velocidade da máquina. A tinta empregada no processo de impressão influencia diretamente o resultado final do produto. Em geral, as tintas para impressão flexográfica são compostas por pigmentos, resinas e solventes. No entanto, a tinta também pode ser classificada de acordo com o sistema de secagem empregado, seja por evaporação de solventes ou por cura ultravioleta (UV) (SCARPETA, 2007). Os pigmentos são partículas sólidas cristalinas e insolúveis, que conferem cor, opacidade, resistência, durabilidade e consistência, além de algumas propriedades anticorrosivas (MATOS, 2017). As resinas são a parte não volátil da tinta, que serve para aglomerar as partículas de pigmentos. Elas conferem cor, opacidade, resistência e outros efeitos (FAZENDA, 2009). O solvente é um veículo volátil com baixo ponto de ebulição, incolor e com odor característico. Ele é utilizado no processo para solubilizar as resinas, formando uma mistura homogênea, facilitando a aplicação sobre o substrato e sua aderência (MATOS, 2017). Os álcoois são os solventes mais comuns em tintas líquidas. O etanol (álcool etílico) solubiliza parcialmente as resinas sem ser tóxico. O álcool isopropílico ou propanol possui baixo poder de solvência e é utilizado junto com o etanol para controlar a secagem (ABTG, 2016). Aditivos são ingredientes que raramente excedem 5% da composição de uma tinta. Eles proporcionam características especiais ou melhoram as propriedades do sistema ao qual são incorporados (FAZENDA, 2009). Uma das características mais importantes das tintas é sua aderência ao substrato. Se a tinta não tem aderência satisfatória ao substrato, seu desempenho estará comprometido, podendo se destacar prematuramente (FAZENDA, 2009). Segundo Matos (2013), um dos métodos mais comuns para análise de aderência da tinta em processos flexográficos é o uso de fitas adesivas.

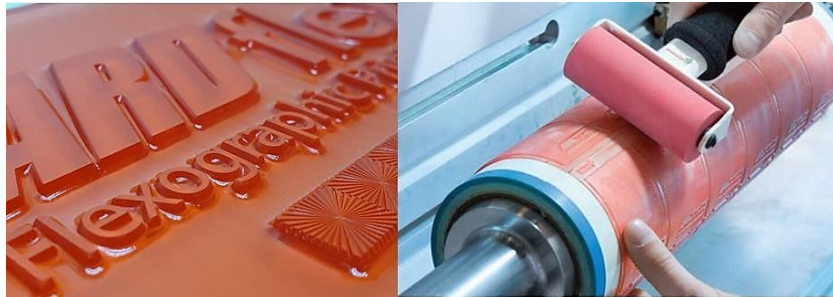


Figura 13: Fotografia de clichê flexográfico.

Fonte: ProjetoPack (2023).

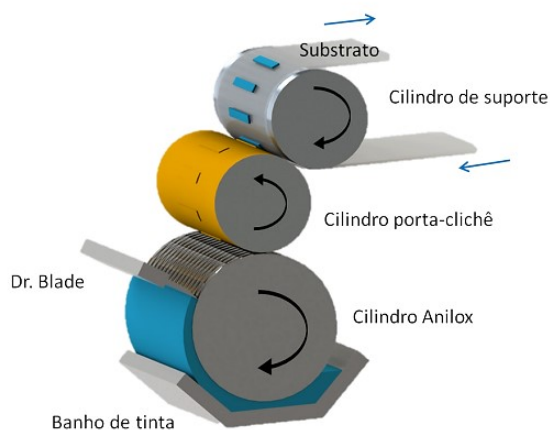


Figura 14: Representação do processo de impressão por flexografia.

Fonte: Sanfelice, Pavinatto e Corrêa (2022).

O ensaio de aderência, demonstrado na Figura 15, consiste em aplicar e remover uma fita adesiva da superfície com tinta para quantificar a aderência da tinta ao substrato. Esse método é fundamental na impressão flexográfica, pois a adesão adequada é pré-requisito para o desempenho do produto final. A avaliação da adesão permite identificar falhas na aplicação, como a utilização de tintas incompatíveis com o substrato ou a formação de filmes de tinta com baixa coesão. A remoção significativa de tinta indica uma adesão inadequada, comprometendo a durabilidade da impressão. Por outro lado, uma boa adesão assegura a integridade da camada de tinta, resistindo a fatores como atrito, umidade e agentes químicos.

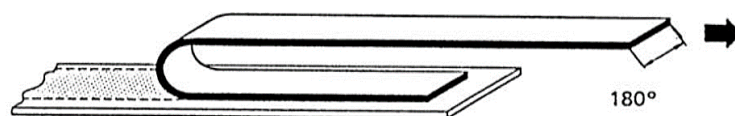


Figura 15: Teste de aderência de tinta com fita.

Fonte: FINAT (2009).

3.13. Polaridade

A natureza não polar do polietileno (PE), devido às unidades repetitivas de metileno hidrofóbico em sua cadeia longa, limita parcialmente suas aplicações em adesivos e tintas. Essas limitações podem ser mitigadas através da copolimerização de olefinas funcionais com etileno. A incorporação de grupos funcionais na cadeia do PE pode melhorar significativamente suas propriedades e expandir suas aplicações (FRANSSEN e REEK, 2013). Ademais, aditivos incorporados em blendas poliméricas com características polares distintas podem superar essas limitações. Segundo Barros (2021), aditivos antiestáticos internos se combinam com o substrato orgânico e migram para a superfície do plástico, onde a parte polar do antiestático se destaca. A umidade, atraída pelas funcionalidades polares, forma uma fina camada de água na superfície do plástico, capaz de dissipar cargas eletrostáticas para o aditivo. Quando aditivos polares estão presentes no volume do filme, eles tendem a migrar para a superfície, reduzindo a energia superficial. Vários estudos demonstraram que aditivos deslizantes, como erucamida e oleamida, afetam o tratamento corona, diminuindo a molhabilidade do filme com o tempo (SELLIN, 2002). Além disso, estudos indicam que, para uma mesma potência de tratamento, uma maior concentração de aditivo deslizante na composição do filme resulta em uma maior quantidade de aditivo migrando para a superfície, o que, por sua vez, reduz a tensão superficial (SELLIN, 2002).

3.14. Ângulo de contato

A medida do ângulo de contato (CA) permite avaliar a interação interfacial entre um líquido e um sólido. Conforme esquematizado na Figura 16 (BAIRRAL, 2012), o CA é definido como o ângulo formado pela tangente à gota de líquido e a superfície sólida no ponto de contato. Essa medida é influenciada pelas tensões superficiais das fases envolvidas (líquido-vapor, sólido-líquido e sólido-vapor) e fornece informações sobre a hidrofilicidade ou hidrofobicidade da superfície.



Figura 16: Definição do ângulo de contato entre uma gota líquida e uma superfície plana e horizontal.

Fonte: Bairral (2012).

Ao depositar um líquido sobre uma superfície sólida, observa-se que ele pode se espalhar ou formar uma gota esférica. Esse comportamento é quantificado pelo ângulo de contato, que representa a medida do ângulo formado entre a tangente à superfície da gota e a superfície sólida. Esse ângulo é influenciado pelas interações intermoleculares entre o líquido e o sólido, bem como pelas respectivas tensões superficiais. A molhabilidade, expressa pelo ângulo de contato, é influenciada por diversos fatores, sendo a polaridade um dos mais importantes. A água, por exemplo, um líquido polar, se espalha facilmente sobre uma superfície de vidro, também polar. Por outro lado, a água forma gotas sobre uma superfície de Teflon, que é apolar, devido à repulsão entre as moléculas polares da água e as moléculas apolares do Teflon. O formato de uma gota depende das interações entre o líquido e a superfície. A gota busca sempre o estado de menor energia, adaptando seu formato de acordo com a natureza da superfície. A Figura 17 apresenta a variação do ângulo de contato em função da molhabilidade de uma superfície.

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

Figura 17: Relação entre o ângulo de contato e a molhabilidade de uma superfície.

Fonte: Bairral (2012).

Como esquematizado na Figura 17, materiais com ângulo de contato inferior a 10° são considerados super-hidrófilos, indicando alta afinidade com o líquido. Entre 10° e 90°, a superfície é considerada hidrófila, com boa molhabilidade. Para ângulos entre 90° e 150°, a superfície é hidrofóbica, repelindo o líquido. Finalmente, materiais com ângulo de contato superior a 150° são classificados como super-hidrofóbicos, exibindo alta repulsão à água. Quando o ângulo de contato atinge 180°, o trabalho de adesão é nulo, indicando ausência completa de interação entre o líquido e a superfície (BAIRRAL, 2012). É fundamental ainda

considerar a topografia da superfície ao analisar o ângulo de contato, como demonstrado na Figura 18. A rugosidade e a microestrutura da superfície podem influenciar significativamente a interação entre a gota e o sólido, alterando o valor do ângulo de contato.

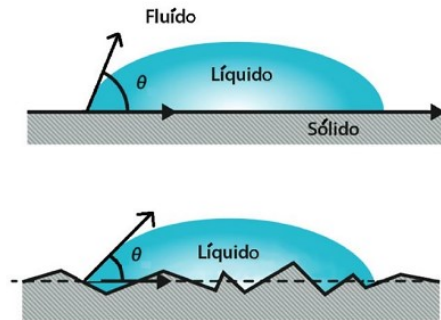


Figura 18: Influência da topografia da superfície no ângulo de contato.

Fonte: Biolin Scientific (2019).

3.15. Hidrofobização de materiais hidrofílicos

A hidrofobização de superfície é uma técnica usada para alterar as propriedades dos materiais, tornando-os mais impermeáveis à água e outras substâncias polares. Isso permite que materiais de origem renovável, que inicialmente possuem certa interação com a água, sejam tratados em suas superfícies para se comportarem de maneira semelhante a materiais com pouca afinidade com a água (PUPIO, 2020).

A hidrofobicidade de um material está relacionada à sua polaridade. Materiais polares têm afinidade com solventes polares e apresentam comportamento hidrofílico, enquanto têm pouca afinidade com solventes apolares, exibindo comportamento lipofóbico. Em contraste, materiais apolares são hidrofóbicos e lipofílicos (PUPIO, 2020). A hidrofobicidade de um material pode ser avaliada pelo ângulo de contato formado por uma gota de água ao ser depositada sobre sua superfície. Idealmente, a gota deve se espalhar até alcançar um nível de energia minimizado, conforme as características do material (SI; DONG; JIANG, 2018). Quando um material liso possui um ângulo de contato menor que 65° , a adição de estruturas hierárquicas com a mesma composição não aumenta a hidrofobicidade, mas pode incrementar a hidrofilicidade. Para melhorar a hidrofobicidade, é necessário realizar modificações químicas ou físicas na superfície, adicionando componentes hidrofóbicos aos materiais mais hidrofílicos (SI; DONG; JIANG, 2018; WANG; PIAO, 2011). Assim, a topografia da superfície é tão relevante quanto

a própria natureza química do material quando se trata de interação com a água e, consequentemente, de sua hidrofobicidade (PUPIO, 2020).

A incorporação de substâncias hidrofóbicas pode servir como uma barreira ao vapor de água em filmes de amido. Essas substâncias podem criar regiões na matriz do filme com menor polaridade que o amido, atuando como uma barreira ao reduzir a água adsorvida na superfície do filme (THE *et al.*, 2009). A eficiência da substância hidrofóbica como barreira ao vapor de água pode depender da razão entre as porções hidrofílicas e hidrofóbicas do filme e das características da substância adicionada, como polaridade, presença de insaturações ou ramificações (PELLICANO; PACHEKOSKI; AGNELLI, 2009).

Alguns trabalhos estudam a possibilidade de aumentar a hidrofobicidade de materiais à base de amido, através de diferentes modificações químicas na superfície dos filmes, que podem ser realizadas para adaptar a estrutura molecular do amido (CASTANHO, 2020). Os polímeros hidrofílicos modificados hidrofobicamente apresentam características únicas e de elevado interesse para muitas aplicações como para impressão com tintas, laminação com adesivos, etc.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

O material em estudo é composto por amido de milho e ácido polilático (PLA), ambos derivados de matérias-primas renováveis e PBAT. Segundo o fornecedor, esse material não necessita da adição de outros componentes como aditivos durante o processamento. Foram coletadas amostras de filmes biodegradáveis comerciais fabricados por extrusão na empresa que relatou a duplicação de imagens impressas após o período de embobinamento. A Figura 19 exibe fotografia do material utilizado nesse trabalho em formato de *pellets* que serão transformados em filmes pelo processo de extrusão conforme item 3.9.



Figura 19: Material biodegradável no formato de grãos (*pellets*) utilizado nesse trabalho.

Fonte: Autor (2023).

Este material apresenta transferência de tinta entre as películas quando embobinado por um período de aproximadamente 180 dias, o que é um problema considerado grave já que resulta em devoluções deste material ao fornecedor, condena o material ao descarte, pois não tem como retirar a impressão transferida.

As amostras coletadas foram identificadas com números conforme Tabela 8 que contempla também sua composição, espessura e situação da amostra entre com transferência de tinta e sem transferência de tinta sobre as películas.

Tabela 8: Identificação das amostras utilizadas nesse estudo.

Amostra	Materiais dos filmes	Espessura (μ)	Com transferência de tinta?
01	Biodegradável	40	Sim
02	Biodegradável	70	Não
03	PEBD	40	Não
04	BOPP (polipropileno biorientado)	20	Não
05	PET	12	Não
06	PCR (resina reciclada pós consumo)	45	Não
07	PEBD Delaminado	55	Não
08	PET metalizado delaminado	14	Não
09	PET Metalizado	12	Não
10	Biodegradável impresso – Parte branca	40	Sim
11	Biodegradável impresso – Tinta verde	40	Sim

Fonte: Autor (2023).

4.2. Caracterizações

- Espectroscopia no infravermelho por transformada de fourier (FTIR)

O FTIR permite a caracterização de polímeros e blendas poliméricas, detectando grupos funcionais e identificando interações moleculares, como ligações de hidrogênio, interações dipolares e complexação (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRIL, 1974). Os ensaios foram realizados com o equipamento Bruker Alpha, utilizando um acessório de refletância total atenuada (ATR). Os testes foram conduzidos com uma resolução de 4 cm^{-1} e 128 varreduras.

- Ângulo de contato

O ângulo de contato entre a superfície do filme biopolimérico e a tinta empregada no processo de flexografia foi avaliado por meio de um goniômetro Pixelink DGD Inst DI. Gotas sésseis com volume de $3\text{ }\mu\text{L}$ cada foram aplicadas e foram realizadas 10 medições para obter uma média dos resultados.

- Ensaio mecânico

O comportamento mecânico das amostras foi avaliado por meio de ensaio de tração utilizando um equipamento de tensão à ruptura, modelo Kratos, no modo Tension Film. Os corpos de

prova tinham dimensões de 150 mm x 30 mm e cada amostra foi analisada em triplicata, sob temperatura ambiente e com uma taxa de deformação de 0,01 mm/s. Para garantir a precisão dos ensaios mecânicos, as amostras foram previamente medidas quanto à espessura utilizando um micrômetro, e os resultados obtidos foram normalizados com base nessas medições.

- Tensão superficial

Para a medição da tensão de molhamento das amostras, foi aplicado o método de teste padrão conforme ASTM D2578, utilizado para filmes, em duplicata. Com o auxílio de algodão, as soluções de formamida e etanol glicol foram aplicadas no filme biodegradável, em concentrações de 32, 34, 36, 38, 40 e 42 dinas/cm.

- Aderência de tintas

Para a análise de aderência da tinta, foi utilizada fita Scotch 3M conforme método descrito por FINAT (2009). Em uma amostra recém-impressa, aplicou-se aproximadamente 20 cm de fita sobre a área impressa, pressionando para garantir boa aderência e ausência de bolhas. Após cerca de 1 minuto, fixou-se a amostra com uma mão e, com a outra, retirou-se a fita, destacando-a com um ângulo de 180°, conforme ilustrado na Figura 15. Os testes foram realizados com duas amostras logo após a impressão e também após 1 e 24 horas para as amostras listadas na Tabela 8, excluindo as amostras delaminadas, que já estavam sem tinta. A avaliação consistiu em dividir a fita em 10 quadrados iguais de 2 cm e verificar visualmente se havia desprendimento de tinta em cada quadrado. Com esse procedimento, foi possível quantificar a porcentagem de tinta removida em cada amostra, de acordo com os critérios da Tabela 9.

Tabela 9: Escala de classificação da aderência da tinta após o teste de fita Scotch 3M.

Grau	Remoção de tinta	Porcentagem (%)	Quantidade de quadrados
01	Sem remoção	0	0
02	Leve	< 10	1
03	Moderada	10 - 30	1 - 3
04	Severa	30 - 60	3 - 6
05	Quase completa	> 60	6 - 10

Fonte: Adaptado de Finat (2009).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em condições normais, a impressão flexográfica consiste em uma secagem de tinta muito rápida devido à alta volatilidade dos solventes, garantindo que a imagem gravada no clichê seja totalmente impressa no substrato e não se desprenda ou bloqueie o material embobinado. O valor de secagem varia em milésimos de segundo e depende diretamente de fatores como tipo de solvente utilizado na formulação da tinta, temperatura, velocidade da impressora e tipo de substrato.

O material biodegradável estudado, quando submetido a impressão flexográfica, apresentou defeito caracterizado pela repetição da imagem impressa, conforme ilustrado na Figura 20. Essa transferência anormal de tinta, se dá durante o material em formato de bobina, onde existe a sobreposição de películas, visualmente as repetições são exatamente a imagem da posição da película inferior aparecendo sobre a superior. Em casos de maior tempo embobinado, a transferência ocorre por mais de uma película atravessando várias e condenando cada vez mais o material. Este é um processo relativamente lento, já que foi identificado em bobinas com aproximadamente 180 dias de fabricação, porém este prazo está dentro da garantia do material fornecido ao cliente. Com isso, o material era produzido e liberado para o cliente após análises que evidenciavam a conformidade da impressão, porém o problema só se apresentava depois.

As amostras de retenções dos lotes também não apresentavam desvios, porque são arquivadas em pouca quantidade e dobradas, o que concede menor contato direto entre as películas.

Esse problema, observado após seis meses de armazenamento, torna o material inadequado para aplicações que exigem alta qualidade de impressão, como embalagens alimentícias e rótulos. A repetição da imagem, especialmente em áreas de texto, compromete a legibilidade e a funcionalidade do produto final.

Outra consequência negativa é o impacto visual. Embalagens são convidativas para a compra do consumidor final e auxiliam no processo de escolha de determinado produto. Embalagens que apresentam qualquer desvio de impressão podem sentenciar o produto a permanecer sem venda ou transmitem a falta de cuidado ou possibilidade de inconsistências quanto a informações necessárias em embalagens.



Figura 20: Material biodegradável em filme com desvio. A figura evidencia a repetição da imagem impressa em material biodegradável após seis meses de armazenamento. As setas evidenciam as áreas onde a imagem se repete de forma irregular.

Fonte: Autor (2023).

5.1 FTIR

As Figuras 21 a 24 mostram os espectros de FTIR obtidos neste estudo. O espectro do PLA possui uma forte banda de absorção em 1757 cm^{-1} , correspondente ao alongamento da ligação C=O. As bandas em 2996 cm^{-1} e 2946 cm^{-1} são atribuídas ao alongamento C-H dos grupos CH_3 . A absorção característica do alongamento do éster C=O é observada em 1187 cm^{-1} . O espectro FTIR do PLA corresponde aos espectros de FTIR relatados na literatura (Wu; Liao, 2005). As bandas características do PBAT são observadas em 1710 cm^{-1} , relacionada ao estiramento vibracional da carbonila do éster, e bandas em torno de 1100 a 1300 cm^{-1} , relativas ao estiramento vibracional da ligação C-O-C de grupos éster. As bandas observadas em 1505 , 1458 e 1017 cm^{-1} são relativas aos estiramentos vibracionais das ligações do anel aromático presente na estrutura do PBAT, conforme reportado por Zhao *et al.* (2010). Na Figura 24 é exibido o espectro de FTIR do amido. A banda em 2935 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C-H, e a banda em 1157 cm^{-1} à ligação glicosídica α -1,4 C-O-C (Silverstein; Webster; Kiemle, 2006). As bandas em 1460 , 1248 e 857 cm^{-1} estão relacionadas às vibrações de grupos CH_2 , e a banda em 1644 cm^{-1} pode ser atribuída à água ligada ao amido (Pavlovic; Brandão, 2003; Muscat *et al.*, 2014). Bandas situadas em 1157 , 1108 , 1082 e 928 cm^{-1} estão relacionadas ao alongamento C-O e C-C (Pavlovic; Brandão, 2003). De acordo com Silverstein, Webster e Kiemle (2006), o amido apresenta bandas entre 3200 e 3600 cm^{-1} , referentes à deformação axial de grupos OH. Contudo, essas bandas não foram identificadas, o que pode sinalizar alguma interação entre os polímeros, ou seja, indica que os grupos hidroxila ($-\text{OH}$) estão envolvidos em ligações de hidrogênio, não estando livres.

Castanho (2020) descreve em estudo o espectro de FTIR do amido de milho, onde uma banda larga entre 3000 e 3600 cm^{-1} é atribuída às vibrações dos grupos hidroxila livres, inter e

intramoleculares, que formam a estrutura principal do amido. A ausência de uma banda definida em 3600 cm^{-1} reforça que esses grupos estão envolvidos em ligações de hidrogênio.

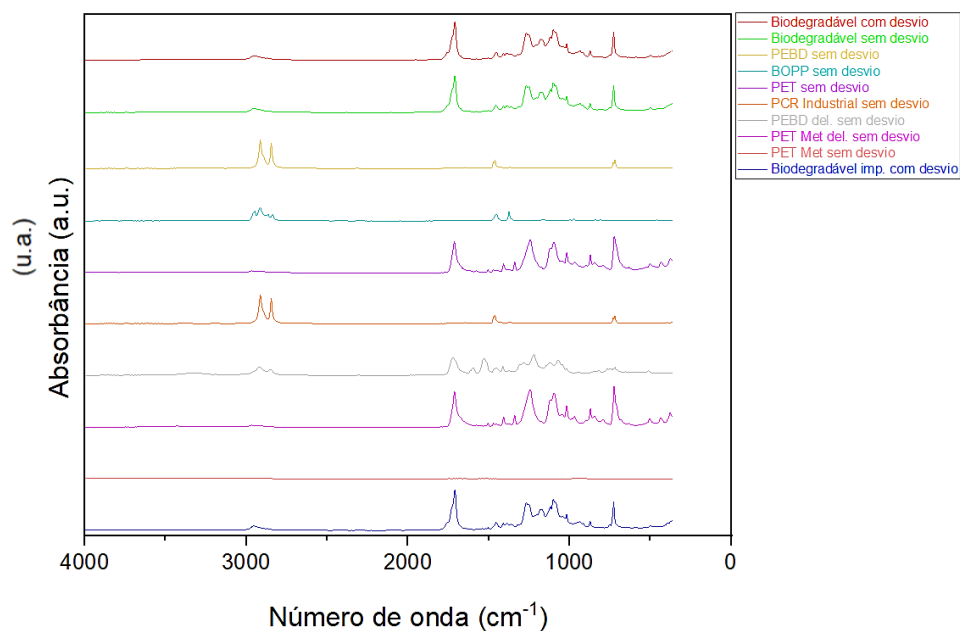


Figura 21: Espectros de FTIR das amostras utilizadas nesse estudo.

Fonte: Autor (2024).

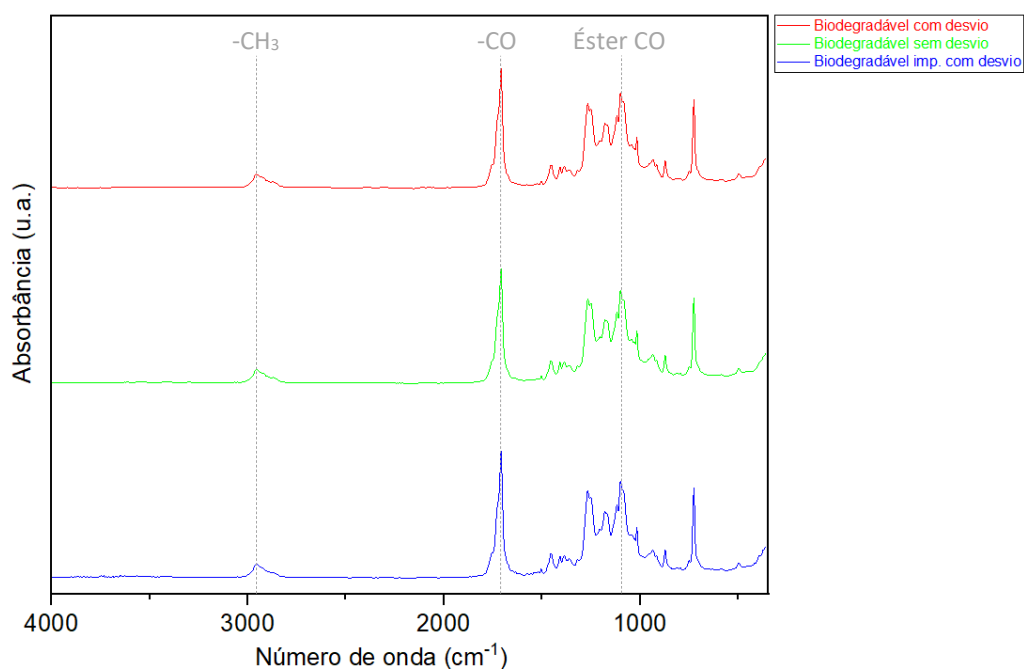


Figura 22: Espectros de FTIR dos materiais biodegradáveis utilizadas, evidenciando as bandas de absorção do PLA. Fonte: Autor (2024).

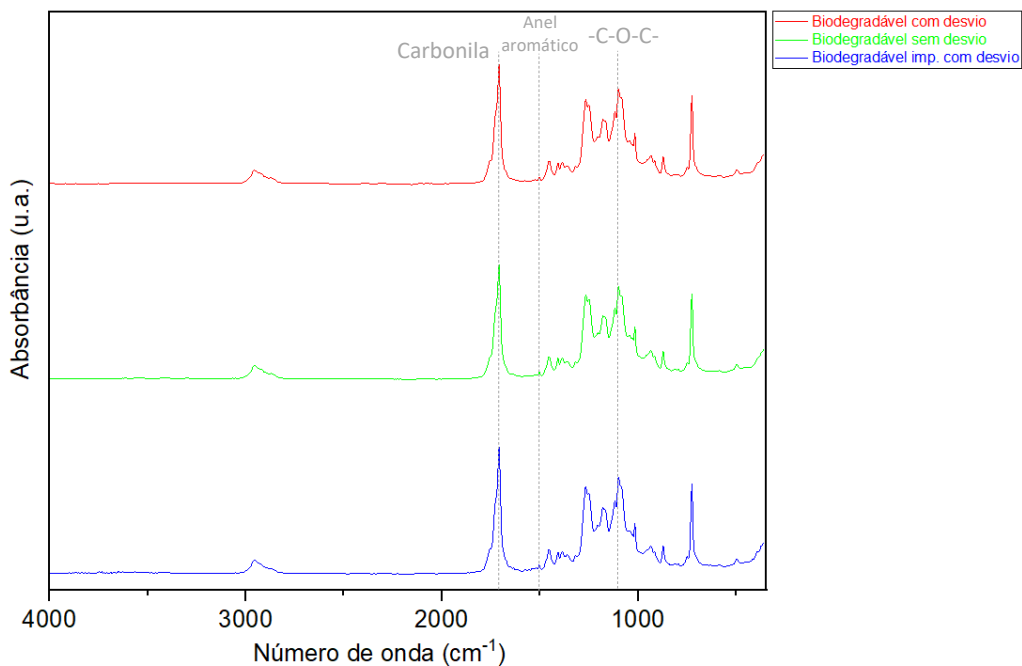


Figura 23: Espectros de FTIR dos materiais biodegradáveis utilizadas, evidenciando as bandas de absorção do PBAT. Fonte: Autor (2024).

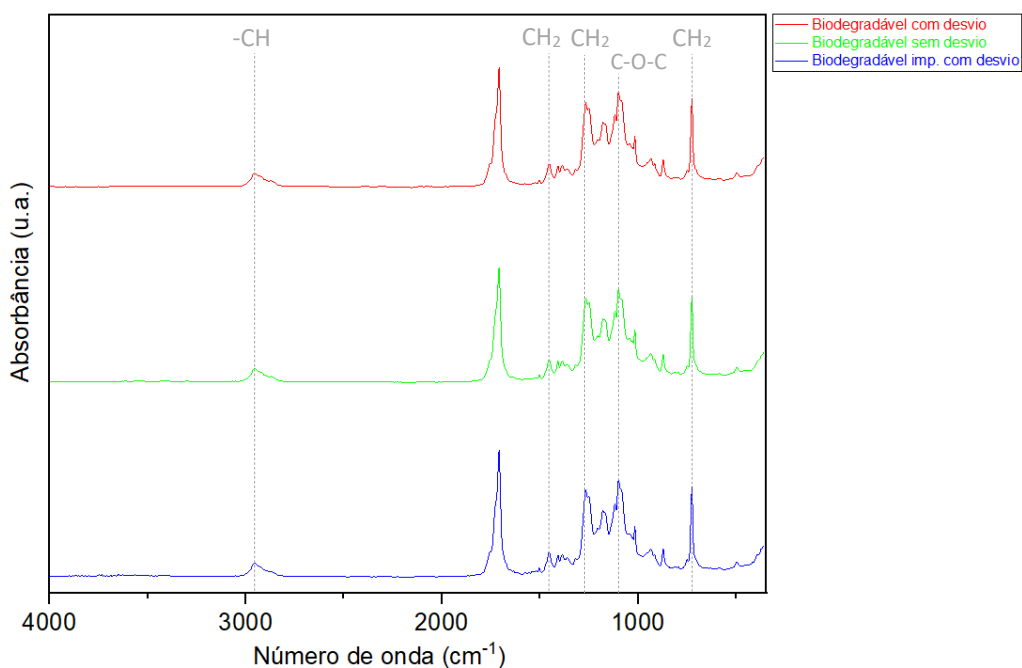


Figura 24: Espectros de FTIR dos materiais biodegradáveis utilizados, evidenciando as bandas do amido. Fonte: Autor (2024).

5.2 Ângulo de contato

As Figuras 25 e 26 apresentam os resultados do ensaio de ângulo de contato para as diferentes formulações de filmes biodegradáveis, evidenciando a influência da composição na

molhabilidade da superfície. Nesta análise foram comparados todos os materiais de estudo para identificar se havia alguma relação entre os polímeros, porém os resultados foram dispersos.

O material biodegradável do estudo é composto por PLA e PBAT, hidrofóbicos e o amido, hidrofílico. Os filmes biodegradáveis apresentaram caráter hidrofílico em duas amostras e hidrofóbico em duas amostras, com ângulos de contato próximos a 90°. Com isso, não foi possível evidenciar a hidrofilicidade apresentada na literatura, que associa materiais que possuem em sua composição o amido, a ângulos de contato inferiores a 90°. A presença de grupos hidroxila no amido promove interações com a água, favorecendo o molhamento da superfície, porém como visto no FTIR, não existem grupos hidroxila livres, o que pode ter aumentado o ângulo de contato do material.

De acordo com Castanho (2020), o amido puro possui ângulo de contato de $14,58^\circ \pm 1,05^\circ$ sendo super-hidrofílico. Este valor não foi encontrado nas análises de ângulo de contato, o que pode justificar a ausência de amido na superfície.

A formação de blendas com PLA, um polímero hidrofóbico, visa melhorar as propriedades mecânicas dos filmes biodegradáveis. Entretanto, a incompatibilidade entre os polímeros pode comprometer a eficiência das blendas. O uso de agentes de acoplamento é fundamental para promover a adesão entre as fases e melhorar a compatibilidade da matriz polimérica. Gama (2014) propõe a criação de superfícies hidrofóbicas ou super-hidrofóbicas em polímeros naturais biodegradáveis por meio da modificação da topografia superficial. Essa abordagem poderia reduzir a absorção de água, aumentando a durabilidade e a resistência dos materiais. A aplicação de um verniz hidrofóbico sobre os filmes biodegradáveis poderia mimetizar esse efeito, facilitando a aplicação de tintas e protegendo o material da umidade.

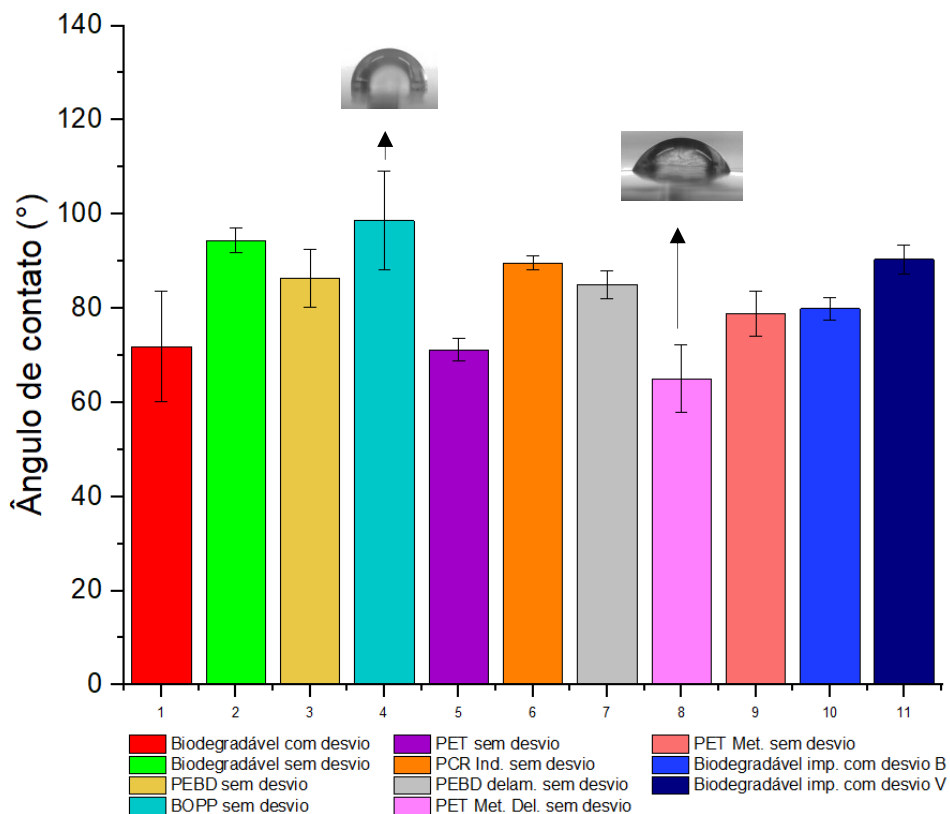


Figura 25: Ângulo de contato mensurado para os materiais investigados.

Fonte: Autor (2024).

Dentre as amostras do filme biodegradável, o material sem impressão (n° 2) é o mais hidrofílico conforme figura 26.

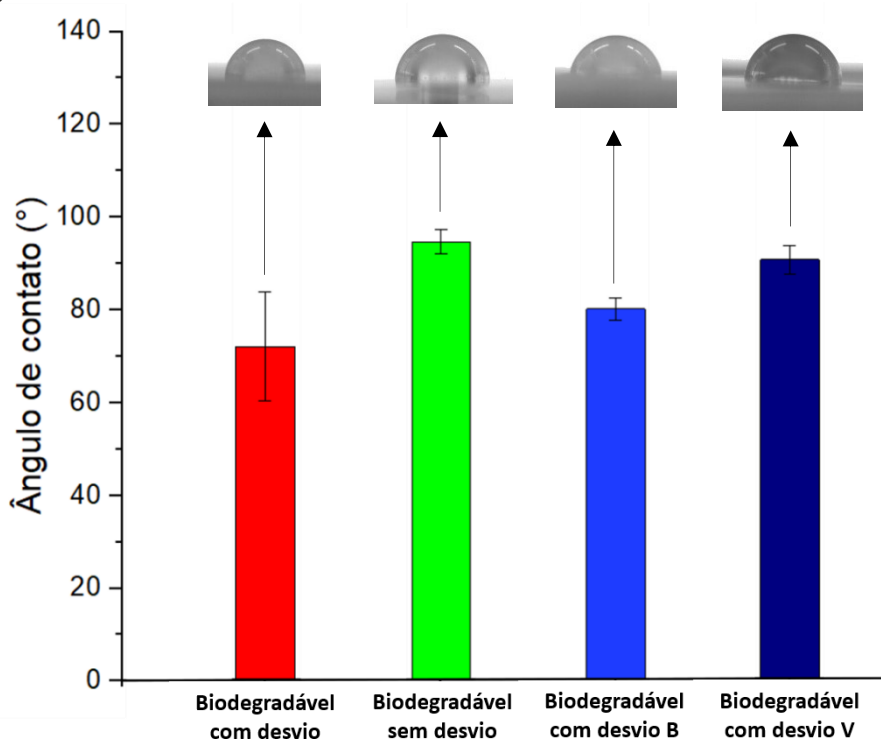


Figura 26: Ângulo de contato medido para os materiais biodegradáveis.

Fonte: Autor (2024).

5.3 Ensaaios mecânicos

Para avaliar a resistência mecânica do filme biodegradável, foi realizada uma comparação com filmes comerciais de PEBD (polietileno de baixa densidade), amplamente utilizados em embalagens devido à sua boa relação custo-benefício e resistência mecânica. O PEBD foi escolhido como referência devido à sua similaridade na aplicação e à vasta quantidade de dados disponíveis na literatura. As análises foram realizadas em um único lote de material, tanto do PE quanto do biopolímero, para minimizar a influência da variabilidade entre lotes. Os resultados indicaram que o polietileno apresentou maior resistência à tração tanto na direção da máquina quanto na direção transversal. O filme biodegradável, por sua vez, apresentou uma resistência à tração significativamente menor, com uma maior dispersão dos resultados. Essa maior dispersão pode estar relacionada à heterogeneidade do material, à presença de impurezas ou a variações no processo de fabricação. A menor resistência à tração do biopolímero pode ser atribuída à sua composição, que inclui componentes biodegradáveis com menor força intermolecular, como o PLA. As Figuras 27 e 28 apresentam fotografias das amostras utilizadas neste estudo após os ensaios de tração. As Figuras 29 e 30 mostram as curvas de tensão vs. deformação, e as Tabelas 10 e 11 resumem os resultados obtidos.

Os resultados do ensaio de tração indicaram que o PE convencional apresentou maior resistência média à tração (17.2 MPa) do que o material biodegradável (10.6 MPa). O PE convencional também apresentou maior diferença entre a resistência na direção da máquina (dm) e na direção transversal (dt) (4.8 MPa) comparado ao biodegradável. O biodegradável, por sua vez, apresentou menor dispersão nos resultados (desvio padrão médio: 0.19), indicando maior homogeneidade do material. Além disso, o biodegradável possui maior espessura (0.07 mm) comparado ao PE convencional (0.04 mm). O filme de PE convencional apresenta espessura menor devido a aplicação para embalagem de papel higiênico, com isso a capacidade de rasgar com a mão é importante, já para a mesma aplicação, o biodegradável é disponibilizado ao mercado com a espessura maior porque não apresenta estabilidade no processo de extrusão com espessuras menores a 0.07mm. Essa variação de espessura é compensada automaticamente no sistema do ensaio de tração e as espessuras são informadas no início do teste.

Apesar da menor resistência à tração, o biopolímero apresenta vantagens como a biodegradabilidade e a possibilidade de ser produzido a partir de fontes renováveis. Para a aplicação específica em embalagens de papel higiênico, a baixa resistência à tração não é um

impedimento, pois facilita a abertura da embalagem pelo consumidor. Além disso, a maior espessura do filme biodegradável compensa em parte a menor resistência, proporcionando uma embalagem com as características desejadas. É importante ressaltar que, embora o biopolímero apresente um bom desempenho para a aplicação em embalagens de papel higiênico, suas limitações em termos de resistência mecânica podem restringir seu uso em outras aplicações que exigem maior resistência, como embalagens para produtos mais pesados ou embalagens expostas a condições mais severas. Como o papel higiênico é leve mas possui muito volume, em movimentações a resistência a tração é um fator importante, pois a resistência baixa como encontrada nas análises pode romper o material em locais de venda, o que seria um problema.

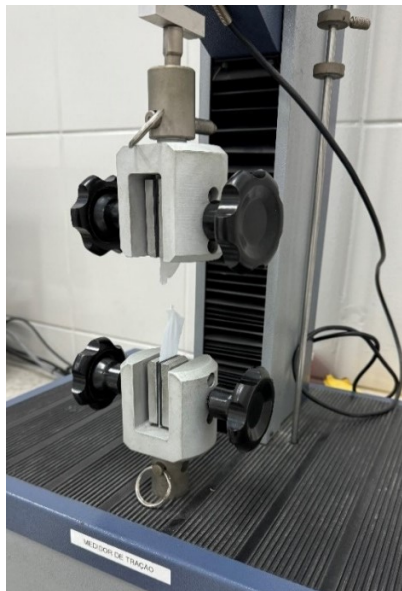


Figura 27: Amostra de material biodegradável após teste de resistência à tração.
Fonte: Autor (2023).

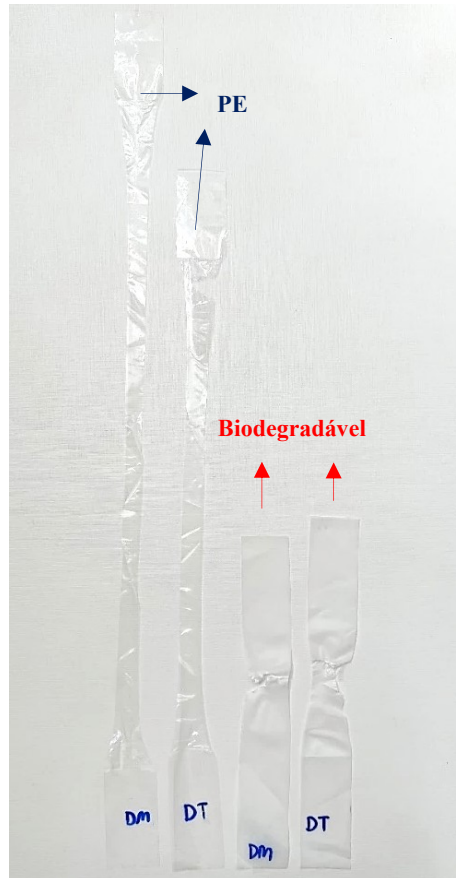


Figura 28: Amostras de PE e material biodegradável após teste de resistência à tração.
Fonte: Autor (2023).

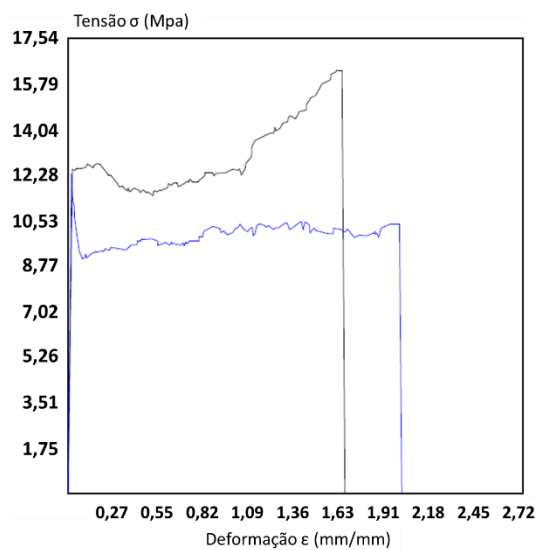


Figura 29: Curvas tensão vs. deformação obtidos para o PE convencional.
Fonte: Autor (2023).

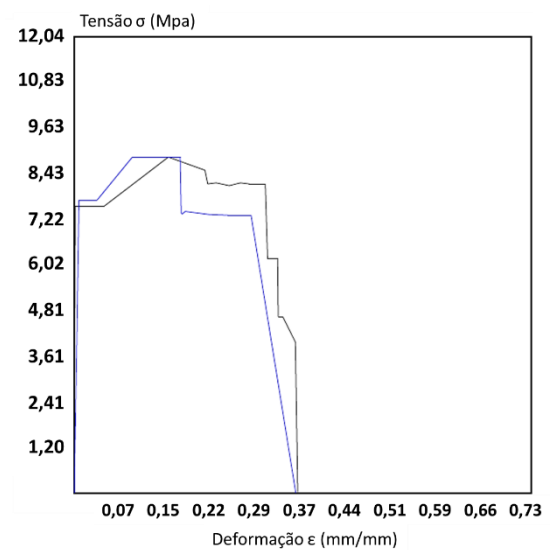


Figura 30: Curvas tensão vs. deformação obtidos para material biodegradável.
Fonte: Autor (2023).

Tabela 10: Parâmetros obtidos para o PE convencional em ensaio de tração.

Amostra	Sentido	Força máxima (N)	Limite de resistência (MPa)	Alongamento (%)	Espessura (mm)
PE convencional	■ DM	18,5937	19,5723	552,91	0,0380
	■ DT	14,0433	14,7825	666,47	0,0380
Valor médio	-	16,3185	17,1774	609,69	0,0380
Desvio padrão	-	3,2176	3,3869	80,30	0,0380

Fonte: Autor (2023).

Tabela 11: Parâmetros obtidos para o filme biodegradável em ensaio de tração.

Amostra	Sentido	Força máxima (N)	Limite de resistência (MPa)	Alongamento (%)	Espessura (mm)
Biodegradável	■ DM	19,1429	10,6349	119,62	0,0720
	■ DT	19,1233	10,6240	118,58	0,0720
Valor médio	-	19,1331	10,6295	119,10	0,0720
Desvio padrão	-	0,0139	0,0077	0,74	0,0720

Fonte: Autor (2023).

5.4 Tensão superficial

A Figura 31 mostra as imagens da amostra 1 do filme biodegradável com transferência de tinta após o teste de tensão superficial (ASTM D2578). A variação na intensidade e distribuição das manchas indica diferentes níveis de energia superficial. O filme biodegradável apresentou uma tensão superficial de 32 dynas, 9% inferior ao valor de referência para filmes de polietileno (35 dynas) com tratamentos superficiais, segundo a ASTM D2578 e 3% superior ao valor de referência para filmes de PE (31 dynas) sem tratamento superficial conforme exposto por Carneiro (2011) visto no item 3.10. Essa menor energia superficial dificulta a adesão da tinta à superfície, o que pode comprometer a qualidade da impressão. Apesar da baixa tensão superficial, a tinta não apresentou falha de adesão durante os ensaios. No entanto, após 1 hora, foi observada a migração de componentes da solução de teste para o verso da amostra, indicando que a superfície do filme pode não ser completamente homogênea.

A migração de aditivos polares para a superfície, como observado por Mazzola (2012), pode explicar a presença de gotas no verso da amostra. Essa migração ocorre devido à

formação de regiões de maior polaridade na superfície, favorecendo a adesão de componentes polares da solução. A heterogeneidade da superfície pode influenciar a adesão da tinta, uma vez que a adesão depende da interação entre a tinta e o substrato. A fraca adesão da tinta pode estar relacionada não apenas à baixa tensão superficial, mas também à presença de contaminantes na superfície do filme ou à incompatibilidade entre a tinta e o substrato. Para melhorar a adesão da tinta, podem ser utilizados tratamentos de superfície, como o tratamento corona, ou tintas com maior poder de adesão.



Figura 31: Imagens das amostras após o teste de tensão superficial (ASTM D2578), utilizando o método do ângulo de contato dinâmico.

Fonte: Autor (2023).

5.5 Aderência de tintas

A Tabela 12 apresenta resumo dos resultados de aderência das tintas examinadas. Dentre as amostras analisadas, apenas as amostras de BOPP e PET metalizado apresentaram problemas de adesão imediata da tinta, classificadas como falhas não-crônicas segundo Matos (2013). Estes materiais são utilizados para embalagens que passam pelo processo

de laminação para prevenir o desprendimento de tinta. Portanto, 22% das amostras apresentaram desvio de aderência. As demais amostras, incluindo as de filme biodegradável, não apresentaram qualquer tipo de falha de adesão após 24 horas. No entanto, é importante ressaltar que o cliente relatou problemas de adesão no filme biodegradável após 180 dias de armazenamento. Essa discrepância pode ser explicada por diversos fatores, como as condições de armazenamento das amostras analisadas, a interação do filme com outros materiais na embalagem final ou a necessidade de um período de análise mais longo para detectar problemas de adesão de longo prazo. Para investigar a causa do problema relatado pelo cliente, sugere-se a realização de testes adicionais, como testes de envelhecimento acelerado e testes de resistência a diferentes condições ambientais. Além disso, é fundamental avaliar a influência de outros fatores, como o preparo da superfície do filme, o tipo de tinta utilizado e as condições de impressão, na adesão da tinta ao filme biodegradável.

As amostras 01, 02, 10 e 11 não passaram por nenhum tipo de tratamento superficial previamente ao processo de impressão. Seus resultados imediatos, após 1h e 24h foram satisfatórios e isso justifica a liberação do material como conforme pela empresa ao cliente. Somente após 180 dias que o desvio se apresentava divergindo da característica não-crônica de películas como as de BOPP e PET.

Tabela 12: Resultado de aderência das tintas examinadas.

Amostra	Materiais dos filmes	Resultados (%)		
		Imediato	1 hora	24 horas
01	Biodegradável	0	0	0
02	Biodegradável	0	0	0
03	PEBD	0	0	0
04	BOPP	20	20	20
05	PET	0	0	0
06	PCR Industrial	0	0	0
09	PET Metalizado	20	20	10
10	Biodegradável impresso – Parte branca	0	0	0

11	Biodegradável impresso – Tinta verde	0	0	0
----	--------------------------------------	---	---	---

Fonte: Autor (2024).

O empacotamento automático permitiu que a produtividade de indústrias fosse aprimorada, tendo como objetivo transformar bobinas de filmes em sacos já aderidos aos produtos ao final do processo. Com isso perdas de produção foram reduzidas, retrabalhos diminuídos, redução de trabalhos manuais e redução de contaminação dos produtos alimentícios. Sua velocidade é alta e por isso os filmes tiveram que evoluir em conjunto.

Filmes de empacotamento automático devem apresentar a performance adequada para máquinas cada vez mais sofisticadas visando obter produtividades melhores. Para a performance ser adequada diversos parâmetros que devem ser controlados durante a produção como índice de fluidez, densidade, espessura, coeficiente de atrito, etc. Desses parâmetros, os biodegradáveis apresentam muitas divergências devido a variabilidade entre os lotes e com isso dificulta sua aplicação, já que a linha de empacotamento automático é sensível a qualquer alteração que pode gerar muitos ajustes de máquinas, reduzindo a produtividade. Sendo assim, os filmes biodegradáveis para empacotamento automático ainda são novidade no mercado de embalagens, já que não apresentam padrão e constância de parâmetros.

De acordo com Silva, Silva e Pereira (2020), a literatura de biodegradáveis possui muitas pesquisas voltadas para avaliação de novos materiais obtidos através das mais diversas origens vegetais e sua viabilidade de aplicação. Porém, estudos sobre filmes é escasso, às vezes são obtidos pequenos filmes para testes de desempenho do material, porém sem o processo de teste de impressão. Outro fator relevante é que materiais estão sendo criados a partir de resíduos até então descartados como cascas, peles, o que pode reduzir o volume de resíduos com soluções úteis ao mercado, girando cadeias produtivas.

A novidade deste estudo é a evidência que o filme biodegradável com a blenda original, não possui a tensão superficial necessária para ancoragem de tinta e que será fundamental a modificação da superfície para alterar essa deficiência para o processo de impressão. Essa modificação pode ser um verniz aplicado antes da tinta ou tratamento corona

aplicado no processo de extrusão. Ambas as alternativas possibilitam a escala industrial sem grandes perdas de produtividade.

Os impactos tecnológicos deste estudo contemplam em resultados que contradizem as características esperadas por este tipo de material. A junção da blenda de amido com PLA por terem características polares diferentes impactam na disposição da tinta até então não relacionada com esta particularidade. Os resultados deste trabalho estão relacionados a viabilidade de uso do material sem apresentar o problema de impressões repetidas entre os filmes embobinados.

A adesão surge quando os átomos ou as moléculas de uma superfície de um corpo estão suficientemente próximas dos átomos ou moléculas da superfície de outro corpo para, assim, permitir a ligação com as respectivas forças de ligação (PINTO, 2007). De acordo com da Silva (2007), existe relação entre a distância entre superfícies e energias de ligação conforme figura 32. Com isso, em um embobinamento as películas ficam extremamente próximas o que pode gerar estas energias de forma descontrolada.

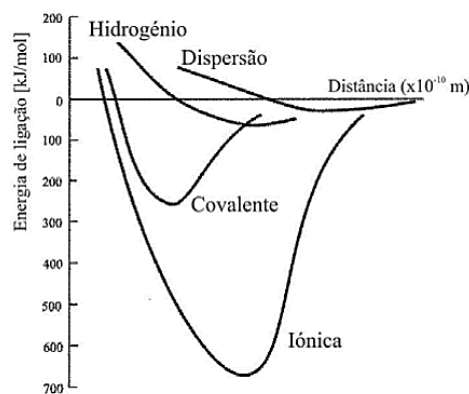


Figura 32: Comparação das energias e das distâncias de ligação.

Fonte: da Silva (2007).

Em uma mesma bobina podem estar acondicionadas milhões de camadas de películas, isso porque o peso de filmes é bem baixo. As camadas possuem o mesmo material, porém as interações podem influenciar nas forças de adesão causando propriedades divergentes do comportamento previsto, conforme figuras 33 e 34. A distância que é relacionada com a força de adesão é muito próxima e isto com o fato de que o tempo de agravar o tempo de exposição, existe a hipótese de que existem diversas forças entre os filmes, causando a repetição não controlada da impressão, problema do estudo.

Conforme visto anteriormente, Boudenne et al. (2011), expõe que devido à diferença de polaridade entre as moléculas e à alta tensão interfacial entre os constituintes de um material, a adesão interfacial é baixa, o que dificulta a obtenção de propriedades sinérgicas, principalmente devido a grande maioria das blends poliméricas terem a característica de ser imiscível e/ou incompatível.

Além disso, Averous et al. (2000) discursa sobre o PLA hidrofóbico (apolar) que pode formar uma camada externa no material, deixando o amido mais polar na parte interna. Este conceito justificaria o fato que ao passar a caneta teste de tratamento corona, a tinta não possibilita remoção do que foi depositado no material, o líquido mostra aspecto de retenção dentro do material, o que não acontece com filmes poliméricos convencionais que ao tentar remover a tinta da caneta, sairia por completa do filme. Como o filme apresentou resultados hidrofóbicos e hidrofílicos, pode ter ocorrido alguma interação entre os componentes do filme formando a camada da hipótese das figuras 33 e 34. Os materiais hidrofílicos apresentaram resultados próximos a 90° de ângulo de contato, o que pode sinalizar a modificação para hidrofóbico com a variável de tempo maior. A hipótese é que a tinta polar tende a ser atraída pelo amido polar que está entre as camadas externas apolares conforme figuras 33 e 34.

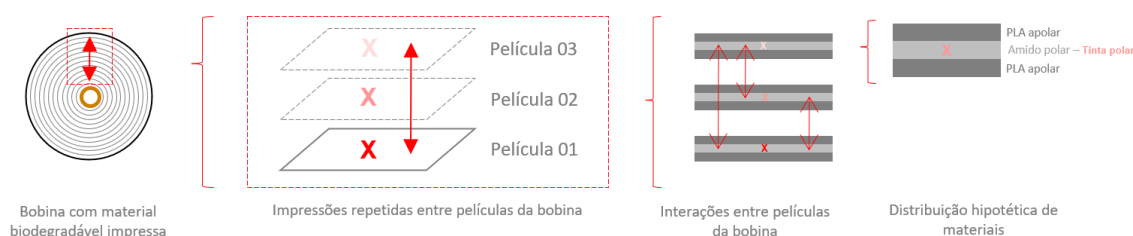


Figura 33: Esquema hipotético do desvio.

Fonte: Autor (2024).

O esquema previsto de comportamento de acordo com as propriedades previstas para o material seria a deposição da tinta pela superfície, porém o esquema apresentado pelo material é a retenção da tinta no interior da camada polar (amido).

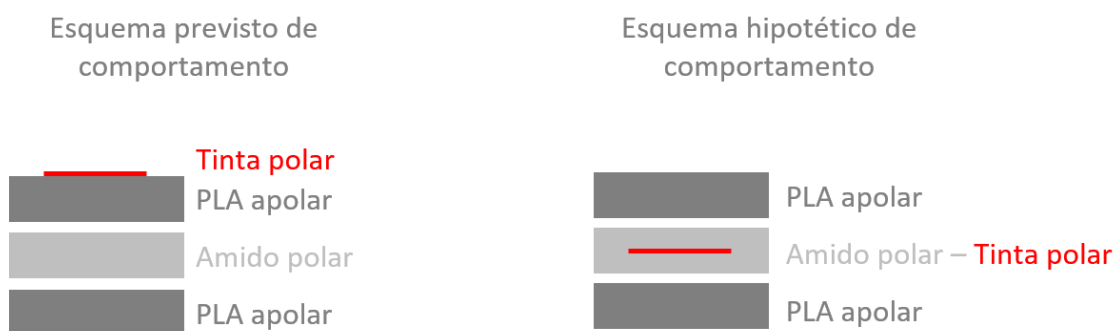


Figura 34: Esquema hipotético de causa.

Fonte: Autor (2024).

Para que a causa não impacte no conjunto, existem duas soluções imediatas para próximas produções. A primeira seria a aplicação do tratamento corona que irá aumentar a tensão superficial do filme melhorando a aderência das tintas, porém deve-se avaliar se mesmo com esta aplicação o material não irá apresentar a retenção de tinta na camada intermediária polar.

A segunda opção seria desenvolver um verniz polar e apolar, com o aspecto “detergente” onde a parte polar iria se aderir a tinta polar e a parte apolar iria aderir a camada apolar superficial (PLA). Com isso, as forças de adesão estariam complementares promovendo a correta adesão da tinta e bloqueando a transição de tinta entre películas conforme figura 35.

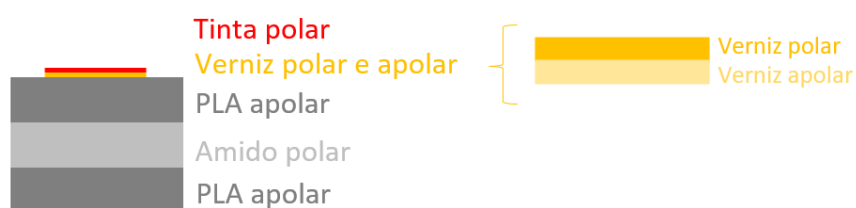


Figura 35: Esquema hipotético de solução.

Fonte: Autor (2024).

O uso de materiais biodegradáveis dificulta o estabelecimento de procedimentos industriais em larga escala devido a variabilidade dos materiais obtidos por colheitas diferentes em climas e condições diferentes. Essa variabilidade pode promover a necessidade de modificações de temperatura de máquina e formato do balão de extrusão,

por isso o estudo de propriedades destes materiais pode gerar um padrão de comportamento que justifique o problema. Processos que inibem ou reduzem os impactos desta variabilidade, possibilitam a utilização independente à suas características alteradas.

A transição para uma economia mais circular engloba o uso de materiais renováveis que são essenciais para a sustentabilidade do planeta visando atender as necessidades das gerações futuras. O Brasil é amplamente favorecido quanto a capacidade de produção agrícola, pela sua extensão territorial e qualidade do solo, desta forma pode colaborar na produção de produtos base destes materiais como milho, mandioca, etc.

A limitação de disponibilidade de materiais de fontes não renováveis como o petróleo é eliminada para materiais de fontes renováveis, isso porque apresentam possibilidade de produção a partir da necessidade e previsibilidade de demanda. A capacidade de reposição de materiais naturais na natureza depende do plantio e colheita, onde o ciclo de produção é relativamente rápido garantindo oferta contínua. Dependendo do tipo de fonte renovável existe abundância na natureza o que contribui para sua disponibilidade.

A solução para este problema de estudo possibilita a ampliação de sua aplicação em diferentes processos industriais de diversos setores do mercado como rígidos, bandejas, contrácteis (que são mais técnicos), etc. Isso porque garantindo a conformidade do material a empresa pode oferecer para um nicho maior de segmentos de clientes.

O material do estudo e similares são importados ou comprados de distribuidores o que aumenta o custo final desta matéria-prima, pois são poucas as iniciativas industriais no Brasil por se tratar de um material com custo agregado alto. O aumento do consumo destes tipos de materiais pode favorecer a criação de indústrias do segmento no país, barateando o custo do produto e o suporte técnico frente as propriedades.

Este estudo pode contribuir no entendimento deste tipo de material por possíveis novos fabricantes, sendo base para estudos futuros que aprimorem as capacidades para impressão deste material. Além disso, pelo resultado baixo de tensão superficial para os filmes biodegradáveis, os fornecedores podem desenvolver novas pesquisas e descrever em suas especificações técnicas essa particularidade para que sejam realizados os tratamentos superficiais adequados no material.

O entendimento do material pode promover pesquisas de condições de biodegradação mais eficientes, isso porque como foi visto neste trabalho existem inconstâncias entre os materiais polares e apolares que podem ser melhoradas com a inclusão de agentes compatibilizantes, que se mais adequados favorecem a uniformidade de fases para biodegradação de tempo e velocidade mais homogêneos.

6 CONCLUSÕES

O desprendimento de tinta nos filmes biodegradáveis é classificado como um problema crônico, uma vez que a tinta apresenta problemas de adesão após alguns meses, dificultando a identificação precoce do defeito. Os resultados das propriedades mecânicas evidenciaram que os filmes biodegradáveis apresentam menor resistência à tração em comparação aos filmes convencionais, além de uma menor deformação na ruptura, o que justifica o uso em aplicações de papel higiênico. As análises dos ângulos de contato demonstraram altos ângulos de contato para os filmes biodegradáveis e baixos ângulos de contato para os filmes convencionais. Esta propriedade confirmou os resultados de baixa energia superficial dos filmes biodegradáveis.

As repetições de impressão, em hipótese, acontecem devido forças de adesão entre películas do material embobinado, onde a tinta se aloja na camada polar do composto pela atração. Este fato explica comportamentos descritos ao longo do trabalho como a retenção do líquido da caneta teste de tratamento, a apolaridade externa do material que não condiz com as propriedades expostas como premissa do material.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados de molhabilidade podem ajudar a identificar soluções como o desenvolvimento de vernizes de origem polar e apolar ou tratamentos prévios ao processo de impressão. Além disso, a aplicação desses vernizes em substratos hidrofílicos pode promover características hidrofóbicas. O uso de verniz pode garantir a manutenção da biodegradabilidade dos materiais, pois não incluiria novos componentes que comprometeriam a biodegradação comprovada. Outro fator importante é que o verniz aplicado na superfície dos materiais não altera suas características hidrofílicas/hidrofóbicas, criando novas opções de aplicação para esses sistemas em diferentes segmentos e produtos.

A aplicação de tratamento corona em superfícies de materiais biodegradáveis estudados deve ser analisada para verificar se há alguma variação no comportamento de biodegradabilidade com essa modificação.

A hipótese de causa da transferência de tinta entre as películas foi a formação de camadas externas hidrofóbicas e a interna hidrofílica, com isso é importante a avaliação em trabalhos futuros da disposição destas camadas com testes de composição.

Além disso, é importante comparar filmes biodegradáveis disponíveis comercialmente para relacionar os resultados obtidos com os materiais estudados.

REFERÊNCIAS

ABDEL-BARY, E. M. **Handbook of Plastic Films**. Shrewsbury: Rapra Technology Limited, 2003.

ABTG (Associação Brasileira de Tecnologia Gráfica). **Manual De Impressão Flexográfica**, 2016.

ADELHAFIDI, A.; Babaghayou, I.; Chabira, S.; Sebaa, M. Spectroscopic Analysis of Weathering Effects on Low Density Polyethylene. **Journal of Chemical Engineering and Chemistry Research**, 2, 3, 529-535, 2015.

AIDER, M. Chitosan application for active bio-based films production and potential in the food industry. **Food Science And Technology**, V.43, P.837-842, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E96/E96M – 10**: Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. West Conshohocken: ASTM, 2022.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **D20**. ASTM, 1996.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **D6400**: Specification for Compostable Plastics. ASTM, 2019.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D2578**: Método de teste padrão para tensão de molhamento de filmes de polietileno e polipropileno. West Conshohocken: ASTM, 2023.

ARAÚJO, V. F. **Tratamento Superficial de Filmes Co-Extrusados de PE por Descarga Corona para Adesão de Tintas de Impressão Flexográfica**. 2011, p. 1-62. Monografia - Faculdade de Tecnologia da Zona Leste, São Paulo, Brasil, 2011.

ARCOTEST. **Determinação da tensão superficial**. Disponível em: <https://arcotest.info/pt-pt/determinacao-da-tensao-superficial/>. Acesso em: 04 nov. 2023.

AURAS, R., HARTE, B., SELKE, S. An Overview of Polylactides as Packaging Materials, **Macromolecular Bioscience**, 4 (9), 835-864, 2004.

AURAS, R. **Poly(lactic acid) synthesis, structures, properties, processing, and applications**. Wiley: Hoboken, N.J., 2010.

AVÉROUS, L., BOQUILLON, N. **Carbohydr. Polym.**, 56, p.122 (2004).

AVEROUS, L.; FAUCONNIER, N.; MORO, L.; FRINGANT, C. **Blends of thermoplasticstarch and polyesteramide**: processing and properties, J. Appl. Polym. Sci. 76 (2000) 1117–1128.

BAIRRAL, J. R. D. S. **Ângulo de Contato e Energia de Superfície**. 2012. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Sorocaba.

BARROS, A. B. de S. **Degradação térmica em filmes de polietileno reticulados**. 2021. 69 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2021.

BEMILLER, J. N.; WHISTLER, R. L. **Starch: Chemistry and Technology**, Ed 3, Food Science and Technology, 2009.

BRANDELERO, R. P. H.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. (2010). **Effect of the method of production of the blends on mechanical and structural properties of biodegradable starch films produced by blown extrusion**. Carbohydrate Polymers, 82(4), 1102-1109.

BIOLIN CIENTIFIC. **Influence of surface roughness on contact angle and wettability**. 2019. Disponível em: <https://www.biolinscientific.com/measurements/surface-roughness>. Acesso em: 25/04/2024.

BRANDALISE, R. N. **Avaliação da degradação biótica e abiótica da mistura polimérica de polietileno de alta densidade com o poli(álcool vinílico)**. 2008. 161 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; Mélo, T. J. A. (2011). **Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos (REMAP), 6(2), 127-139.

BRONZE, B. **Tratamento corona em filmes e peças plásticas**. CORONABRASIL, 2010.

BOUDENNE, A.; LAURENT, I.; YVES, C.; SABU, T. 2011. **Handbook of Multiphase Polymer Systems**.

CÁCERES, C. A.; MAZZOLA, N.; FRANÇA, M.; CANEVAROLO S. V. Controlling in-line the energy level applied during the corona treatment. **Polymer Testing**, v. 31, 2012, 505–511.

CALLISTER, J.; WILLIAM, D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber, 2006.

CANTOR, K. **Blown film extrusion: an introduction**. Munique: Carl Hanser Verlag, 2006.

CARNEIRO, Mayra Paravídino, **Caracterização das propriedades de superfícies de filmes de polipropileno tratados com descarga corona**. Campinas – São Paulo, 2001.

CASTANHO, Maria Natália. **Desenvolvimento e Caracterização de Filmes Poliméricos de Amido de Milho com Incorporação de Fibras de Bagaço de Cevada**. 2020. 110 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Centro de Ciências e Tecnologia para a Sustentabilidade, Sorocaba, 2020.

CHEFTEL, J.C.; CHEFTEL, H. **Introducción a la bioquímica y tecnología de los alimentos**. 2.ed. Zaragoza: Acribia, 1992. v.1.

CORRADINI, E., LOTTI, C., MEDEIROS, E. S., CARVALHO, A. J. F., CURVELO, A. A. S., MATTOSO, L. H. C. Estudo Comparativo de Amidos Termoplásticos Derivados do Milho com Diferentes Teores de Amilose. **Polímeros**, v. 15, n. 4, p. 268-273, 2005.

COUTINHO, F.; Mello, I.; Santa Maria, L. Polietileno: Principais tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 13, 1, 1-13, 2003.

da Silva, L. F. M.; de Magalhães, A. G.; de Moura, M. F. S. F. **Juntas Adesivas Estruturais**. 2007: Publindústria. 358.

DANG, K. M.; YOKSAN, R. Development of thermoplastic starch blown film by incorporating plasticized chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v.115, p. 575-581, 2015.

DOMENEK, S., COURGNEAU, C., DUCRUET, V., Characteristics and Applications of Poly(lactide), **Biopolymers**, 183-223, 2011.

Deutsches Institute für Normung – **DIN 103.2** – Terminology of Plastics, Berlin, v. C13, 1995.

EDUARDO, L. A. de P. **Educação ambiental: o impacto do plástico no meio ambiente**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2022.

FARAH, S., ANDERSON, D. G., LANGER, R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications - A comprehensive review, **Advanced Drug Delivery Reviews**, 107, 367-392, 2016.

FAZENDA, J. M. R. Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas. **Tintas: ciência e tecnologia**. 4. ed. São Paulo, SP: Blucher, 2009. xxii, 1124 p.

FINAT (Federação Internacional de Fabricantes e Transformadores de Adesivos e Termocolantes em papéis e outros suportes). **Technical Handbook**. 8º ed. 2009.

FRANSSEN, N. M. G.; REEK, J. N. H. DE B. B. **Synthesis of functional ‘polyolefins’: state of the art and remaining challenges**, Chem. Soc. Rev. 42 (2013) 5809–5832.

GALDÁMEZ, E. V. C. **Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria da qualidade de um processo de fabricação de produtos plásticos**. 2002. Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais) -Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

GAMA, R. de O. **Controle do comportamento hidrofílico/hidrofóbico de polímeros naturais biodegradáveis através da decoração de superfícies com nano e microcomponentes**. 2014. 110 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

GARLOTTA, D. (2001). A literature review of poly (lactic acid). **Journal of Polymers and the Environment**, 9, 63-84.

GULMINE, J.; Janissek, P.; Heise, H.; Akcelrud, L. Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering. **Polymer Degradation and Stability**, 79, 385-397, 2003.

GUPTA, A. P.; KUMAR, V. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers - Polylactide: A critique. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 10, p. 4053-4074, 2007. ISSN 0014-3057 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.06.045>.

INNOCENTINI-MEI, L. H.; MARIANI, P. D. S. C. Visão geral sobre polímeros ou plásticos ambientalmente degradáveis (PADs), p. 10, SP, 2005.

International Organization for Standardization – **ISO 472** – Plastics Vocabulary, 2013.

International Organization for Standardization – **ISO 16929** – Plastics, 2021.

International Organization for Standardization – **ISO 17088** – Organic recycling, 2021.

JANSSEN, L.; MOSCICKI, L. **Thermoplastic Starch - A Green Material for Various Industries**, 2009.

Japanese Society of Biodegradable Plastics – **Plastics**, Annual Book 054b, Tokyo, 1996.

JIAN, J.; XIANGBIN, Z.; XIANBO, H. **An overview on synthesis, Properties and applications of poly(butylene-adipate-co-terephthalate)–PBAT**, Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, Volume 3, Páginas 19-26, 2020.

JOBLING, S. Improving starch for food and industrial applications. **Current Opinion in Plant Biology**. v.7, n.2, 210-218, 2004.

JOHNSON, R. M.; MWAIKAMBO, L. Y.; YUCKER, N. **Biopolymers**, Rapra Review Reports, Vol. 14, N. 3, 2003.

KHAN, W.; MUTHUPANDIAN, S.; FARAH, S.; KUMAR, N.; DOMB, A. J. Biodegradable Polymers Derived From Amino Acids., **Macromolecular Bioscience**, 11 (12), 1625-1636, 2011.

KLIMA, K. C. *et al.* Avaliação da aderência de tintas brancas base solvente em diferentes substratos utilizados em rotogravura e flexografia. **Revista Vincci**, Criciúma, v. 7, n. 1, p. 249-267, jan. 2022.

KOH, J. J.; ZHANG, X.; HE, C. (2018). Fully biodegradable Poly (lactic acid)/Starch blends: A review of toughening strategies. **International Journal of biological macromolecules**, 109, 99-113.

KNACK, E. R. **Estudo da migração de deslizante em filmes de polietileno**. 2016. 99 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

KOLARIK, R. **Modeling of Film Blowing Process for Non-Newtonian Fluids by using Variational Principles**. 2012. Ph. D. Thesis – Faculty of Technology Tomas Bata University in Zlín, Zlín, Czech Republic, 2012.

LIU, H., Xie, F., Yu, L., Chen, L., & Li, L. (2009). **Thermal processing of starch-based Polymers**. Progress in Polymer Science, 34(12), 1348-1368.

LU, D. R.; XIAO, C. M.; XU, S. J. (2009). Starch-based completely biodegradable polymer materials. **Express polymer letters**, 3(6), 366-375.

LYYTIKÄINEN, J., OVASKA S. S.; SOBOLEVA, E.; RINKUNAS, R.; LOZOVSKI, T.; MALDZIUS, R.; SIDARAVICIUS, J.; JOHANSSON, L. S.; BACKFOLK, K. Optimizing electric corona treatment for hydroxypropylated starch-based coatings. **Carbohydrate Polymers**. v. 197, 2018 p. 359-365.

MACIEL, E.; NASCIMENTO, E. do. Reciclagem de clichês descartados da impressão flexográfica para produção de compósitos com aplicações para o isolamento acústico e térmico. **Matéria (Rio de Janeiro)**, [S.L.], v. 25, n. 3, p. 1-8, set. 2020. FapUNIFESP (SciELO).

MANO, E. B; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. São Paulo: Edgard Blucher, 2004.

MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes**. São Paulo: Ed. Artliber, 2005.

MAO, J., TANG, Y., ZHAO, R. *et al.* **Preparation of nanofibrillated cellulose and application in reinforced PLA/starch nanocomposite film**. J Polym Environ 27, 728–738 (2019). <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01382-6>.

MARCON, P. G. **Análise da reciclabilidade de filmes plásticos flexíveis de polietileno com nylon adicionando agente compatibilizante**. 2019. 65 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade do Sul de Santa Catarina, Tubarão, 2019.

MARTINS, A. B. Embalagens biodegradáveis de amido de milho e polipropileno: Influência do agente compatibilizante natural nas propriedades mecânicas. **Congresso de Meio Ambiente**, Porto Alegre, v. 8, n. 8, p. 1-6, jul. 2015.

MATOS, D. D. **Estudo da Adesão de Tintas na Impressão em Filmes Poliméricos**. 2013, 95p. Tese de mestrado –Faculdade de Engenharia Universidade do Porto (FEUP), Porto, Portugal, 2013.

MATOS, M. **Uma visão química das Tintas Imobiliárias e sua questão ambiental**. 2017. 28 f. Monografia (Especialização) - Curso de Química, Universidade Federal de São João Del-rei, São João Del-rei, 2017.

MAZZOLA, N. *et al.* Correlation between thermal behavior of a sealant and heat sealing of polyolefin films. **Polymer testing**, v. 31, n. 7, p. 870-875, 2012.

MIRI, N. E.; ABDELOUAHDI, K.; BARAKAT, A.; ZAHOUILY, M.; FIIHRI, A.; SOLHY, A.; ACHABY, M.E. Bio-nanocomposite films reinforced with cellulose nanocrystals: Rheology of film-forming solutions, transparency, water vapor barrier and tensile properties of films. **Carbohydrate Polymers**, v. 129, p. 156-167, 2015.

MOTA, J. P.; NETO, J. T. P.; CEBALLOS, B. S. O.; SOUZA, F. C. Contribuições para o estudo e avaliação da relação carbono nitrogênio na compostagem - **VI Simpósio Italo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, PB, 2002.

MUMBY, R. Printing for packaging. In: EMBLEM, A.; EMBLEM, H. **Packaging Technology: Fundamentals, Materials and Processes**. Sawston: Woodhead Publishing, 2012. p 441-488.

MUSCAT, D.; TOBIN, M. J.; GUO, Q.; ADHIKARI, B. **Understanding the distribution of natural wax in starch–wax films using synchrotronbased FTIR (S-FTIR)**. *Carbohydrate Polymers* 2014, 102, 125.

NARAYAN, R.; KALE, G.; AURAS, R.; SINGH, S. P. Biodegradability of polylactide bottles in real and simulated composting conditions - **Polymer Testing**, 2007.

NARAYAN, R.; PETTIGREW, C. A. **ASTM Impact of Standards Paper Contest** - Standardization News, p. 36-42, 1999.

NETO, F. L.; PARDINI, L. C. **Compósitos Estruturais Ciência e Tecnologia**. 1ª edição – 2006 editora Edgard Blucher Ltda – São Paulo.

OLIVATO, J. B.; MÜLLER, C. M. O.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E.; NOBREGA, M. M. (2013). Study of the compatibilizer effect in the properties of starch/polyester blends. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 23(3), 346-351.

OLIVEIRA, T. M. **Desenvolvimento e avaliação de filme biodegradável de PE incorporado de amido de grão-de-bico**. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, p. 1-12, 2007.

OUATTARA, B.; SIMARD, R. E.; PIETTE, G.; BEGIN, A.; HOLLEY, R. A. Diffusion of acetic and propionic acids from chitosan-based antimicrobial packaging films. **Journal of Food Science**, v. 65, p. 768-773, 2000.

PANÁK, O. **Printing techniques -what is beneath?**. In: PARRAMAN, C. (ed.). Colour coded. [Bradford: The Society of Dyers and Colourists], 2011. p. 242-255.

PANG, X.; ZHUANG, X.; TANG, Z.; CHEN, X. Polylactic acid (PLA): Research, development and industrialization. **Biotechnology Journal**, n.5, 1125-1136, 2010.

Pantani R., Volpe V., Titomanlio G. **Moldagem por injeção de espuma de poli (ácido láctico) com agentes de sopro físicos ecologicamente corretos**. J. Mater. Process. Technol. 2014; 214:3098–3107. doi: 10.1016/j.jmatprotec.2014.07.002.

PAVLOVIC, S.; BRANDÃO, P. R. G. **Adsorption of starch, amylose, amylopectin and glucose monomer and their effect on the flotation of hematite and quartz**. Minerals Engineering 2003, 16, 1117.

PELLICANO, M.; PACHEKOSKI, W.; AGNELLI, J. - **Polímeros**, 19, p.212, 2009. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282009000300009>.

PINTO, A. M. G. **Ligações adesivas entre materiais poliméricos com e sem alteração superficial dos substratos**. 2007. 372 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2007.

Pistor, V., Chiesa, A., & Zattera, A. J. (2010). Estudo do reprocessamento de polietileno de baixa densidade (PEBD) reciclado do processamento de extrusão de filmes tubulares. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 20(4), 289-295.

POLIDAR, M.; METZSCH-ZILLIGEN, E.; PFAENDNER, R. **Controlled and Accelerated Hydrolysis of Polylactide (PLA) through Pentaerythritol Phosphites with Acid Scavengers**. Polymers, v. 14, p. 4237, 2022.

PRADELLA, J. G. C. (2006). **Biopolímeros e Intermediários Químicos**. Relatório Técnico nº 84 396-205. Centro de Tecnologia de Processos e Produtos Laboratório de Biotecnologia Industrial- LBI/CTPP, São Paulo.

PROJETOPACK. **O que é flexografia?** Disponível em: <https://www.projeto-pack.com.br/o-que-e-flexografia/>. Acesso em: 04 nov. 2023.

PUPIO, P. de T. L. dos R. e S. **Produção e avaliação das propriedades de compósitos derivados de pululana e celulose bacteriana**. 2020. 138 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Biotecnologia Industrial, Universidade de São Paulo, Lorena, 2020.

QUELHO, P. E. Q. **Desenvolvimento de extrusora experimental e software para controle e supervisão das variáveis de extrusão do ABD**. 2018. Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais) - Centro Universitário de Volta Redonda -UniFOA, Volta Redonda, 2018.

ROBERTSON, G. L. **Food Packaging: principles and practice**. 3rd. ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2013. 703 p.

ROMAN, A. **Polietileno PEBD: processos de transformação**. 2.ed. São Paulo (SP): Érica, 1997.

ROSA, D. S.; FRANCO, B. L. M.; CALIL, M. R. Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 11, n. 2, p. 82-88, out. 2001.

ROSA, D. S.; PANTANO FILHO, R. (2003). **Biodegradação: Um Ensaio com Polímeros**, São Paulo: Editora Moara, 146p.

RUDIN, A.; CHOI, P. **Ciência e engenharia de polímeros**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2016.

SALGADO, P.R.; SCHMIDT, V.C.; ORTIZ, S.E.M.; MAURI, A.N.; LAURINDO, J. Biodegradable foams based on cassava starch, sunflower proteins and cellulose fibers obtained by a baking process. **Journal of Food Engineering**, Kidlington Oxford, v.85, p.435-443, 2008.

SANFELICE, R. C.; PAVINATTO, A.; CORRÊA, D. S. (org.). **Nanotecnologia Aplicada a Polímeros**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 2022.

SCARPETA, E. **Flexografia: Manual Prático**. São Paulo: Bloco Comunicação Ltda, 2007.

SELLIN, Noeli. **Análise da superfície de polímeros pós-tratamento corona**. Campinas – São Paulo, 2002.

SEN, S.; RAUT, S. Microbial degradation of low density polyethylene (LDPE): a Review. **Journal Environmental Chemical Engineering**, 3, 1, 462–473, 2015.

Silva, M. de L., Silva, W. J. dos S., & Pereira, A. K. L. S. (2019). **Aproveitamento de resíduos vegetais como alternativa na fabricação de embalagens biodegradáveis**. *Brazilian Journal of Development*, 5(7), 10012–10022.

SILVA, G.O.; TAKIZAWA, F.F.; PEDROSO, R.A.; FRANCO, C.M.L.; LEONEL, M.; SARMENTO, S.B.S.; DEMIATE, I.M. Características físico-químicas de amidos modificados de grau alimentício comercializados no Brasil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26 n. 1 p. 188-197, 2006.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. – **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, 3 ed., New York: John Wiley & Sons, Inc., 1974.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J.; **Identificação espectrofotométrica de compostos orgânicos**, 7a. ed., LTC: Rio de Janeiro, 2006.

STOLT, M. Anders Sodergard Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. *Prog. Polym. Sci.* 2001.

SUN, C.; ZHANG, D.; WADSWORTH, L. C. Corona treatment of polyolefin films—a review. **Advances in Polymer Technology: Journal of the Polymer Processing Institute**, v. 18, n. 2, p. 171-180, 1999.

TEIXEIRA, F. G.; COLTRO, L.; BORGES, D. F. *et al.* Caracterização física e dimensional. In: SARANTOPOULOS, C. I. G. L.; TEIXEIRA, F. G. (Ed.). **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades**. 2. ed. Campinas: Ital/Cetea, 2017. cap. 8, 137-188.

THE, D. P.; DEBEAUFORT, F.; VOILLEY, A.; LUU, D. - **Food Hydrocolloids**, 23, p.691, 2009.

TOKIWA, Y.; CALABIA, B. P.; UGWU, C. U.; AIBA, S. (2009). Biodegradability of plastics. **International journal of molecular sciences**, 10(9), 3722-3742.

VERSINO, F.; GARCIA, M. A. Cassava (*Manihot esculenta*) starch films reinforced with natural fibrous filler. **Industrial Crops and Products**, v. 58, p. 305-314, 2014.

VROMAN, I.; TIGHZERT, L. **Biodegradable Polymers**, Materials, Vol. 2, P. 307-344, 2009.

WOGGUM, T.; SIRIVONGPAISAL, P.; WITTAYA, T. Properties and characteristics of dual-modified rice starch based biodegradable films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 67, p. 490-502, 2014.

WITMANN, G. C. P. **Tratamento superficial de filmes plásticos**, Revista Tecnologia Gráfica, pg 60. Vol. VI 2010.

WU, C. S.; LIAO, H. T. (2005) **Polymer**, 46, 10017–29.

YANG, R. **Analytical methods for polymer characterization**. New York: CRC Press, 2018.

YU, L.; DEAN, K.; LI, L. Polymer blends and composites from renewable resources, **Progress In Polymer Science**, 31 (6), 576-602, 2006.

ZHAO, P., LIU, W. WU, Q., JIE, R. **Preparation, Mechanical, and Thermal Properties of Biodegradable Polyesters/Poly(Lactic Acid) Blends**. Journal of Nanomaterials. 2010.