

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLÓGICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA
DE MATERIAIS

DANIELLE MÜLLER FERREIRA MADEIRA

**ESTUDO DA ADESÃO ENTRE PAPEL CARTÃO E POLIETILENO EM
EMBALAGENS LONGA VIDA: INFLUÊNCIA DE ASPECTOS QUÍMICOS E
FÍSICOS**

PONTA GROSSA

2013

DANIELLE MÜLLER FERREIRA MADEIRA

**ESTUDO DA ADESÃO ENTRE PAPEL CARTÃO E POLIETILENO EM
EMBALAGENS LONGA VIDA: INFLUÊNCIA DE ASPECTOS QUÍMICOS E
FÍSICOS**

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, Área de desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho

Co-orientador: Dr. Osvaldo Vieira

PONTA GROSSA

2013

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

M181 Madeira, Danielle Müller Ferreira
Estudo da adesão entre papel cartão e polietileno em embalagens longa vida: influência de aspectos químicos e físicos/ Danielle Müller Ferreira Madeira. Ponta Grossa, 2013.
91f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais - Área de Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho.

Coorientador: Prof. Dr. Osvaldo Vieira.

1.Polietileno. 2.Papel cartão.
3.Adesão. 4.Tratamento de superfície.
5.Peel test. I.Carvalho, Benjamim de Melo.
II. Vieira, Osvaldo. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais. IV. T.

CDD: 676.3

DANIELLE MÜLLER FERREIRA MADEIRA

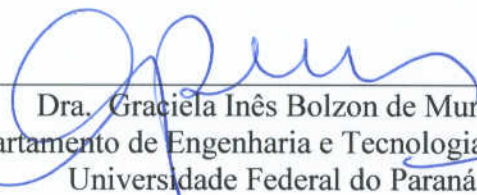
**ESTUDO DA ADESÃO ENTRE PAPEL CARTÃO E POLIETILENO EM
EMBALAGENS LONGA VIDA: INFLUÊNCIA DE ASPECTOS QUÍMICOS E
FÍSICOS**

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre na Universidade Estadual de Ponta Grossa no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Área de desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

Ponta Grossa, 27 de fevereiro de 2013



Dr. Benjamim de Melo Carvalho – Orientador
Departamento de Engenharia de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Dra. Graciela Inês Bolzon de Muniz
Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal
Universidade Federal do Paraná



Dr. Luis Antonio Pinheiro
Departamento de Engenharia de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa

**Dedico este trabalho com muito amor e carinho aos meus pais, Samuel e Eclea e ao
meu irmão Roberto.**

**Ao meu esposo Silvio e aos meus filhos: Vinícius e Giovanna, tesouros da minha
vida.**

Ao Sr. Guaracy por acreditar em mim e pelo apoio.

Ao meu grande DEUS.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço ao Senhor da minha vida, meu grande Deus, pois Ele é o meu socorro, a minha fortaleza, a luz que ilumina a minha vida.

Ao meu esposo Silvio César, pela sua incomparável compreensão, dedicação e apoio. Por ser um super pai aos nossos filhos durante a minha ausência. E principalmente pelo seu amor por nós. Pelo apoio neste projeto da minha vida, pois abriu mão do seu projeto de vida por mim.

Aos meus filhos, Vinicius e Giovanna. Eles são a minha razão de existir.

Aos meus pais Samuel e Eclea, sou o que sou graças a eles. Quase perdi meu pai em 2011 nos dias em que estava para apresentar a Qualificação do Mestrado, mas o Senhor meu Deus o fez renascer.

Ao meu irmão Roberto que é um exemplo de vida, de motivação, de que não existe limites para alcançarmos os nossos sonhos, basta sempre estarmos motivados e fazermos com amor o nosso trabalho.

Ao Sr. Guaracy Guayanazes de Azevedo, a minha gratidão é enorme, consegui realizar este sonho porque ele acreditou em mim. Ele é um exemplo de vida para mim.

Ao meu Orientador Professor Dr. Benjamim, obrigada Mestre. Agradeço pela oportunidade de ter sido sua orientada, foi um aprendizado para sempre na minha vida.

Ao meu Coordenador na Klabin e Co-Orientador da dissertação: Dr. Osvaldo Vieira, não esquecerei que ele sugeriu o tema da minha dissertação. Tenho por ele uma admiração muito grande e carinho.

Ao Professor Dr. Luiz Pinheiro, agradeço a compreensão, ajuda, incentivo e ensinamentos na área de polímeros plásticos, uma área totalmente diferente da minha atuação que é celulose e papel, mas que aprendi a gostar muito graças as excelentes aulas ministradas por ele.

À empresa Klabin pela liberação concedida para eu poder cursar o Mestrado, este foi um grande incentivo.

Ao meu Gerente Flavio Deganutti, que é um exemplo de credibilidade e de que a nossa vida profissional deve ser um crescimento todos os dias.

Aos amigos e colegas que encontrei no Mestrado e juntos caminhamos rumo ao nosso objetivo.

A todos os professores e funcionários do Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais da UEPG pela ajuda e seus ensinamentos.

Ao meu Pastor José Carlos Valentim pelas orações e carinho para minha família. *Soli Deo Gloria!*

Ao meu tio Jose Augusto Ferreira Neres (*in memoriam*) que infelizmente não pode ver eu concluir este curso, mas que tinha o maior orgulho de mim, e eu dele. Ele foi um exemplo de ALEGRIA. Agradeço a Deus por ter me dado o presente da convivência com ele. Oh Glória!!!

À minha prima Rosali (*in memoriam*), ela foi minha amiga e irmã, enfim sou grata a Deus por ter me dado à oportunidade de conviver com ela. À sua família: Juliana, Alexandre, Victor, Mary, pelo apoio, ajuda, carinho e amizade. Eu os amo demais.

Ao Sr. Alex Coleti da empresa Arotec que me ajudou muito com este trabalho através do microscópio confocal a laser. Este equipamento foi fundamental para conclusão da minha dissertação.

Às amigas Bruna e Leila pela ajuda, dedicação em análises de energia superficial que realizei na empresa Henkel.

À empresa Tetra Pak por permitir e ajudar neste trabalho de dissertação. Ao Sr. Mauro Moraes pelas explicações sobre o processo de Laminação. Aos Técnicos de Laboratório Martim e Letícia, pois me ajudaram muito.

Ao meu sempre amigo Roberto Zapotoczny pela ajuda nas análises de extrusão que realizei na empresa Technocoat; Ao amigo Valdenei Shimith, agradeço a dedicação e ajuda neste trabalho.

À empresa Technocoat onde fiz o trabalho de extrusão para avaliar o processo de tratamento de superfície e adesão de polietileno.

Aos fornecedores da Klabin que me ajudaram com este trabalho: Oscar Volpini (BASF), Guilherme (OMYA), Julio Natalense (Styron), Rômulo (Corn PRODUCTS) e Vitor (Cargill).

À querida Josiane (QUIMPEL) pela ajuda na interpretação dos espectros de IR;

À empresa BRASKEM que me explicou o processo de produção do polietileno, permitiu visita à empresa e através do Sr. Giancarlo me transmitiu muito conhecimento sobre o polietileno;

À minha amiga Ericka, agradeço a super ajuda para que este sonho se concretizasse. Ela sabe que não foi fácil, mas afinal, não existe vitória sem luta!

À minha amiga Monica, sei o quanto torceu e acreditou em mim. Ela também é um exemplo de alto astral, alegria, perseverança e tem o “bom dia” mais empolgante que já vivenciei;

À minha amiga Patricia Polly, agradeço as orações, incentivo, carinho e amizade.

À minha amiga Ligia, através dela enxerguei que tudo é possível, basta acreditarmos. Em 2012 ela realizou o sonho de ser mãe e isto me mostrou que é possível para mulher gerenciar a vida profissional e com sucesso, sem abrir mão de uma das coisas mais lindas da vida: SER MÃE.

À amiga Cybelle Deganutti, ela é um exemplo de agilidade, credibilidade e muito inteligente. Obrigada pela ajuda neste trabalho.

À amiga Danielle Garcia, agradeço pela ajuda em coating e demais tópicos desta dissertação.

Ao amigo Adriano Borges pela ajuda nas análises de IR por ATR.

Aos colegas e amigos de trabalho da empresa Klabin. Sei o quanto todos torceram por mim.

Aos meus amigos Josilei e Genessy agradeço pela ajuda, amizade e incentivo. E acima de tudo pelo exemplo de vida que são para mim.

À minha amada vizinha Nena: obrigada pela sua torcida.

À D. Elita, babá dos meus filhos, obrigada pela dedicação, ajuda. Não sei o que seriam deles sem ela.

À minha família inteira que torceu por mim, não posso citar todos os nomes, mas estão no meu coração.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi estudar a adesão de polietileno à superfície do papel cartão utilizado na produção da embalagem Longa Vida. Através de técnicas de caracterização de superfície foram verificadas as interações químicas e físicas existentes entre o papel cartão e o polietileno. Amostras de papel cartão foram laminadas com polietileno de baixa densidade em uma extrusora para avaliar a força de adesão nas seguintes amostras: 1) “coating” do papel cartão com diferentes látex na composição da tinta de revestimento. 2) base do papel cartão (lado marrom) com colagem superficial com amido. 3) base do papel cartão (lado marrom) sem colagem superficial com amido. Nas amostras extrusadas também foi avaliada a adesão de polietileno quando a superfície do papel cartão foi tratada com chama. Análise do ângulo de contato para obtenção da energia superficial, microscopia confocal a laser, para verificar efeitos na rugosidade superficial, e análise de infravermelho (ATR – reflectância total atenuada), para avaliar diferenças dos grupos funcionais, foram também utilizadas para a caracterização da superfície do papel cartão. O resultado da caracterização foi correlacionado com aumento das forças de adesão de polietileno à superfície do papel cartão. Para os casos estudados, observou-se que o tratamento de superfície feito com chama no papel cartão aumentou a energia superficial, elevando assim a força de adesão ao polietileno. O uso de látex estireno-acrílico, que apresenta grupos polares na composição, também propiciou melhor adesão de polietileno na cobertura (lado branco do papel cartão) comparado ao látex estireno-butadieno. Para a base do papel cartão (lado marrom) sem a colagem superficial, a adesão de polietileno se mostrou superior à condição com colagem, pois esta gera maior nivelamento da superfície, deixando a base do papel cartão mais lisa, dificultando assim a adesão de polietileno. Os tratamentos de superfície com chama podem ter causado a oxidação da superfície do papel cartão, gerando assim um aumento de grupos polares na superfície, aumentando a energia superficial da mesma e, conseqüentemente, melhorado a adesão de polietileno. A energia superficial pode ser vista como um excelente indicativo para adesão de polietileno, pois se verificou uma correlação linear onde quanto maior a energia superficial do papel cartão, maior a força de adesão ao polietileno. Por outro lado, a rugosidade superficial não mostrou diferenças entre as amostras estudadas. A técnica de infravermelho (ATR) não foi sensível para detectar diferenças químicas entre os tratamentos com e sem chama. No entanto, esta técnica pode ser utilizada para verificar a composição, quanto ao tipo de látex, usado na tinta de revestimento do papel cartão. O método Peel Test em 180°, usado para avaliar a força de adesão, apresenta resultados mais confiáveis do que somente a avaliação através da delaminação manual, que depende muito do analista e sua percepção.

Palavras-chave: polietileno, papel cartão, adesão, tratamento de superfície, peel test;

ABSTRACT

The objective of this work was to study the surface adhesion of polyethylene on the liquid paper board. By using surface characterization, the chemical and physical interactions between the paper board and polyethylene were studied. Paper board samples were laminated with low density polyethylene with an extruder, in order to evaluate the adhesion forces of the following samples: 1) Paper board coating with different latex composition; 2) paper board bottom layer (brown side) with surface sizing (starch) and, 3) paper board bottom layer (brown side) without surface sizing (starch). It was also evaluated in the extruded samples treated with flame the polyethylene adhesion. The following analyses were used in other to characterize the paper board surface: 1) Contact angle analysis for surface energy determination, 2) Confocal laser scanning microscopy for surface roughness analysis and, 3) FTIR spectroscopy Attenuated Total Reflectance (ATR) to evaluate differences in the functional groups. The characterization results were correlated with the increase of polyethylene adhesion forces on the paper board surface. It was observed that flame treatment on the paper board surface increased the surface tension, thus increasing the adhesion forces of the polyethylene. In comparison to the styrene-butadiene latex, the styrene acrylic latex, which contains polar groups in its composition, improved the adhesion forces of the polyethylene with the paper board top layer (white side). For the paper board bottom layer (brown side) with no surface sizing, the polyethylene adhesion was superior when compared to the sized paper board. It can be explained by the increase on the surface smoothness of the paper which may interfere on the polyethylene adhesion. The flame treatment may have caused the oxidation of functional groups on the surface of the paper board, resulting in the surface tension increase and, consequently, increasing the polyethylene adhesion. The surface tension has shown to be an excellent indicator for polyethylene adhesion due to its linear correlation with polyethylene adhesion forces. On the other hand, it has not been observed difference on surface roughness on the studied samples. The FTIR-ATR technique has not been sensitive for the detection of chemical differences among the samples treated with and without flame. However, this technique can be used to verify the latex composition in the paper board coating. The Peel Test Method (180°) which is used to evaluate the adhesion force, presents more reliable results than the manual delamination test that depends on the analyst.

Keywords: Polyethylene, paper board, adhesion, surface treatment, peel test.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Estrutura da embalagem Longa Vida.....	18
Figura 2.2 – Esquema do sistema de impressão Flexografica.....	19
Figura 2.3 – Rolo Anilox.....	20
Figura 2.4 – Clichê de impressão	20
Figura 2.5 – Esquema da Laminação.....	22
Figura 2.6 – Representação da bobina de papel cartão laminada.....	23
Figura 2.7 – Esquema do papel cartão da Klabin.....	24
Figura 2.8 – Estrutura da fibra da madeira	25
Figura 2.9 – Estrutura da celulose	26
Figura 2.10 – Estrutura da cadeia da celulose	26
Figura 2.11 – Representação da estrutura da fibra celulosica	27
Figura 2.12 – Disco de refinação.....	28
Figura 2.13 – Equipamento refinador.....	28
Figura 2.14 – Refinação externa.....	29
Figura 2.15 – Efeitos da refinação sobre a fibra celulosica.....	29
Figura 2.16 – Máquina de papel	30
Figura 2.17 - Fluxograma do Processo de produção de papel.....	31
Figura 2.18 - Equipamento que aplica tinta couché pré e amido superficial.....	32
Figura 2.19 - Equipamento para aplicação da tinta couché meio e top	32
Figura 2.20 - Espaço CIELab	33
Figura 2.21 - Pigmentos para tinta de revestimento	34
Figura 2.22 - Formato partículas de Latex	35
Figura 2.23 - Composição dos látexes.....	36
Figura 2.24 - Formação do Filme do Latex	36
Figura 2.25 - Estrutura do reticulante	38
Figura 2.26 - Representação de absorção de papeis colados e não colados.	39
Figura 2.27 - Processo de formação do amido	40
Figura 2.28 - Estrutura da molécula de celulose e amido.....	41
Figura 2.29 - Estrutura química do amido.....	41
Figura 2.30 - Estrutura do amido regular e modificado.	42
Figura 2.31 - Estrutura de um polímero	43
Figura 2.32 - Modelo representando a estrutura da molécula do polietileno, onde as esferas escuras são átomos de carbono, e as esferas claras são átomos de hidrogênio.	44
Figura 2.33 - Representação esquemática das cadeias de alguns tipos de polietilenos	45

Figura 2.34 - Representação esquemática da estrutura do Polietileno de Baixa densidade	46
Figura 2.35 - Representação da adesão.	49
Figura 2.36 - Representação da coesão	49
Figura 2.37 - Mecanismos que contribuem para adesão	51
Figura 2.38 - Adesão mecânica formada quando um polímero ainda liquido molha a superfície rugosa de um sólido rugoso	51
Figura 2.39 - Rugosidade do papel cartão e adesão do PE.....	52
Figura 2.40 - Adesão formada por emaranhamento molecular	52
Figura 2.41 - Atração eletrostática	53
Figura 2.42 - Ângulo de contato θ entre um liquido e um sólido, onde γ_{SA} é a tensão superficial entre o sólido e o ar, γ_{LA} entre liquido e ar e γ_{SL} entre o sólido e o liquido.....	54
Figura 2.43 - As tensões superficiais do líquido, do sólido e a sua tensão interfacial (δ_L , δ_S e δ_{SL}) determinam a estabilidade do filme liquido sobre a superfície	55
Figura 2.44 - Representação do ângulo de contato com superfícies com baixa e alta energia superficial.....	56
Figura 2.45 - Tratamento com chama.....	59
Figura 3.1 - Extrusora da Technocoat	62
Figura 3.2 - a) Equipamento Multi Test; b) Princípio do teste.....	64
Figura 3.3 - Microscópio confocal a laser	65
Figura 3.4 - Revolver porta-objetivas do microscópio confocal a laser	66
Figura 3.5 - Tipos de análises pelo microscópio confocal a laser	66
Figura 3.6 - Molhabilidade em relação ao ângulo de contato	68
Figura 3.7 - Princípio da medição do ângulo de contato	68
Figura 3.8 - Esquema da ATR.....	69
Figura 3.9 - Equipamento espectroscopia de IR por ATR	70
Gráfico 4.1 - Gráfico BOX PLOT da energia superficial da cobertura.....	72
Gráfico 4.2 - Gráfico BOX PLOT do ângulo de contato com a base.....	73
Figura 4.1 - Microscopia confocal a laser da cobertura.	74
Figura 4.2 - Microscopia confocal a laser da base	75
Figura 4.3 - Espectros na região do infravermelho da cobertura.....	77
Figura 4.4 - Espectros na região do infravermelho da base.....	79
Gráfico 4.3 - Gráfico Box Plot valores da força de adesão: cobertura do papel cartão	82
Gráfico 4.4 - Gráfico Box Plot valores da força de adesão: base do papel cartão	83
Gráfico 4.5 - Força de adesão x energia superficial (com chama) – cobertura do papel cartão.....	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 -	Propriedades do polietileno de baixa densidade.....	47
Tabela 4.1 -	Valores comparativos da rugosidade da cobertura do papel cartão	75
Tabela 4.2 -	Valores comparativos da rugosidade da base do papel cartão	76
Tabela 4.3 -	Espectros da cobertura do papel cartão com látex estireno acrílico	77
Tabela 4.4 -	Espectros da cobertura do papel cartão com látex estireno butadieno	79

LISTA DE SIGLAS

<: menor

>: maior

µm: micra – unidade da microrugosidade do papel cartão

AL: Alumínio

ATR: Reflectância Total Atenuada

CIELab: Coordenadas de cor: Luminosidade, cor a* e cor b*.

cm: centímetro

cm⁻¹: número de onda

cm³: CENTÍMETRO CÚBICO

COATING: REVESTIMENTO DO PAPEL CARTÃO REALIZADO COM TINTA.

Cos θ: Coseno do ângulo de contato

CTMP: Chemtermomechanical pulp – Polpa produzida utilizando o processo mecânico, com adição de uma pequena quantidade de produto químico.

g: grama

HDPE: Polietileno de alta densidade

IR: Radiação Infravermelha

LLDPE: polietileno linear de baixa densidade

m²: metro quadrado

min: minuto

mm: milímetro

mN: Mili Nilton

N: força em Nilton

Na OH: Hidróxido de sódio

Na₂S: Sulfeto de sódio

nm: Nanômetro

°C: Graus Celsius

°SR: Grau Schopper Riegler – grau de refinação da polpa celulósica

PE: Polietileno

PEBD e LDPE: Polietileno de baixa densidade

Peel test: Teste de delaminação

Ra: parâmetro de rugosidade

X – ampliação (vezes)

XLPE: Polietileno reticulado

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.2 OBJETIVOS DO TRABALHO	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 EMBALAGEM LONGA VIDA	18
2.1.1.1 IMPRESSÃO E VINCAGEM	19
2.1.1.2 LAMINAÇÃO	20
2.2 O PAPEL CARTÃO	24
2.2.1 Produção da celulose	24
2.2.2 Produção do papel cartão (máquina de papel)	30
2.2.3 Revestimento do papel cartão	31
2.2.4 Colagem superficial – na base do papel cartão (lado marrom)	39
2.3 O POLIETILENO	43
2.3.1 Produção do polietileno	44
2.3.2 Propriedades do polietileno de baixa densidade (PEBD)	47
2.3.3 Aplicações do polietileno de baixa densidade	48
2.4 FATORES QUE INFLUENCIAM A ADESÃO	49
2.4.1 Mecanismos que contribuem para adesão	51
2.5 TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE	58
3 MATERIAIS E MÉTODOS	61
3.1 MATERIAIS	61
3.2 MÉTODOS	61
3.2.1 CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE ADESÃO	63
3.2.1.1 PEEL TEST	63
3.2.1.2 MICROSCOPIA CONFOCAL A LASER	65
3.2.1.3 TENSÃO SUPERFICIAL	67
3.2.1.4 ESPECTROSCOPIA DE IR POR ATR	69
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	71
4.1 ENERGIA SUPERFICIAL	71
4.2 MICROSCOPIA CONFOCAL A LASER	74
4.3 IR por ATR	77
4.4 PEEL TEST (Força de adesão de PE)	81
4 CONCLUSÕES	85
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

1. INTRODUÇÃO

A cada dia a embalagem esta assumindo valores e funções diferenciadas. No inicio de sua criação tinha apenas a função de proteger e transportar produtos, mas esta se tornando cada vez mais importante, incorporando comunicações e aumentando o tempo de vida do produto. Além de que, a embalagem pode ser decisiva para a competitividade do produto e/ou empresa, pois é vista pelo consumidor final como a própria imagem da empresa, ou seja, a venda de um determinado produto/serviço depende significativamente de como a embalagem se mostra para o consumidor.

A Indústria de embalagens busca constantemente melhorar as propriedades das mesmas de modo a atender exigências de diferentes produtos. Desta forma, passou a combinar diferentes materiais. As embalagens compostas apresentam características e propriedades encontradas em cada uma das matérias-primas utilizadas. É o caso da embalagem Longa Vida, que é feita mediante a combinação de diferentes materiais para combinar as propriedades de cada substrato e atender assim as exigências de conservação, de proteção, visual e custo [1, 2].

Os materiais usados para produção da embalagem Longa Vida devem apresentar uma boa combinação de propriedades importantes para o bom desempenho da embalagem, tais como resistência da embalagem combinadas com propriedades de barreiras [3, 4].

As fábricas que produzem a embalagem Longa Vida utilizam uma tecnologia de laminação especial para combinar o cartão, alumínio e plástico em camadas e com isso se obtém estrutura à embalagem. Cada material adiciona uma propriedade diferente à embalagem: o cartão confere resistência e rigidez, o alumínio funciona como barreira contra o oxigênio, odores e a luz, e o plástico atua como barreira à umidade e funciona também como adesivo entre as camadas [5].

Uma seleção adequada de materiais para garantir que não haja qualquer vazamento do alimento embalado, rigidez da embalagem, resistência à ruptura e integridade do produto estão entre os requisitos-chave do segmento da embalagem Longa Vida. Sendo que um dos fatores chaves mais importantes para o desempenho desta embalagem esta na boa performance da estrutura laminada. Para que as matérias-primas que compõe a embalagem Longa Vida permaneçam unidas, são importantes as características de adesão entre estas camadas, devido à adesão ser um grande problema enfrentado pelos fabricantes deste tipo de embalagem [6, 7]. O plástico (polietileno) é o elemento que serve de adesão entre os materiais

presentes na estrutura fazendo que as camadas permaneçam unidas durante o envase do produto, transporte, manuseio e utilização pelo cliente final [8].

Os mecanismos de adesão são estudados há anos e muitas teorias foram propostas com o intuito de se explicar o fenômeno da adesão neste tipo de embalagem. Mas nenhuma teoria consegue sozinha explicar a adesão de uma forma geral e abrangente [9]. Desta forma este trabalho é motivado em melhorar o entendimento sobre as características superficiais do papel cartão, bem como o efeito dos tratamentos de superfície que interferem na adesão do polietileno.

Existem essencialmente dois aspectos relevantes no estudo da adesão neste tipo de embalagem: a escolha do método de avaliação da adesão e o entendimento dos fatores que a afetam. A escolha do método de avaliação da adesão é determinante, pois atualmente na indústria a avaliação pode ser feita através de equipamento, ou, mais comumente, por meio de medição manual/visual, sendo esta última uma avaliação perceptiva. Este resultado influenciará em alterações tanto no processo de fabricação do papel cartão como no processo de produção da embalagem. Por este motivo a determinação da melhor metodologia para avaliação da adesão entre pape cartão/polietileno se torna extremamente importante.

1.2. OBJETIVOS DO TRABALHO

- Estudar a influência de características químicas (tipo de látex) e morfológicas (rugosidade superficial) do papel cartão que interferem na adesão do polietileno ao papel cartão em embalagens longa vida para alimentos líquidos;
- Estudar o efeito da colagem superficial na adesão do Polietileno. Esta colagem superficial é feita com amido aplicado na base do papel cartão (lado marrom);
- Estudar o efeito do tratamento de superfície com chama sobre a energia superficial do papel cartão e a adesão ao polietileno.
- Estudar a melhor metodologia para avaliar a adesão entre o polietileno e o papel cartão: método manual/visual ou medido através de equipamento específico.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. EMBALAGEM LONGA VIDA

A embalagem cartonada longa vida foi lançada no Brasil no início dos anos 70 pela empresa Tetra Pak. A função desta embalagem é envasar alimentos líquidos tais como: leites, sucos, chás, molhos de tomate, maionese, etc. [10].

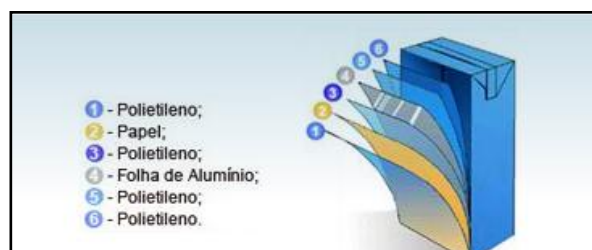
A empresa Tetra Pak é uma organização que trabalha na produção de sistemas integrados para processamento, envase e distribuição de embalagens cartonadas para acondicionar alimentos líquidos. Esta empresa foi fundada pelo sueco Dr. Ruben Rausing. A embalagem foi idealizada em 1951. Um ano depois, em 1952, a empresa já comercializava sua primeira máquina de embalagens cartonadas [5].

A embalagem cartonada longa vida é uma embalagem que contém em sua composição três materiais diferentes: 75% de papel cartão, 20% de polietileno e 5% de alumínio, que juntos proporcionam segurança e leveza à embalagem. Esse formato permite uma maior higiene e retenção de nutrientes. A embalagem pode ser armazenada por até seis meses sem refrigeração ou conservantes. Desta forma, a estrutura da embalagem longa vida permite que o alimento acondicionado seja 100% natural [8].

A descrição das funções das matérias-primas que compõe a embalagem longa vida é: o papel cartão confere resistência à embalagem, o plástico evita o contato do papel cartão com a umidade e evita que o alumínio entre em contato com alimento, servindo também como elemento de adesão entre os materiais presentes na estrutura. O alumínio evita a passagem do oxigênio, luz e microorganismos. Estes materiais unidos formam uma barreira que impede a entrada de luz, ar, umidade e microorganismos. E também não permitem que o aroma dos alimentos atravesse a embalagem [8, 10].

As matérias primas que formam a embalagem longa vida são distribuídas em 6 (seis) camadas, conforme FIGURA 2.1:

Figura 2.1 Estrutura embalagem Longa Vida.



Fonte: (A) – Klabin S/A

2.1.1 As etapas para produção da embalagem Longa Vida são:

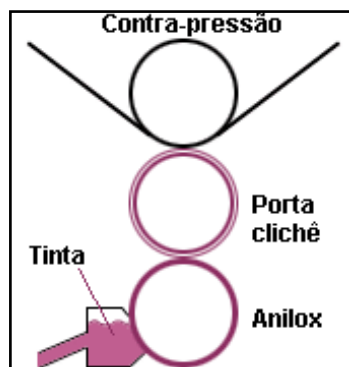
- Impressão e vincagem do papel cartão;
- Laminação.

2.1.1.1 IMPRESSÃO E VINCAGEM:

Primeiramente o papel cartão é impresso pelo processo de impressão Flexografica. Este sistema de impressão é dito como direta com formas flexíveis que utiliza tintas líquidas, podendo imprimir sobre diversos suportes [11].

O sistema de impressão Flexografica (conforme FIGURA 2.2) é um sistema de impressão direto, pois realizará a impressão através da transferência da tinta da superfície da matriz de impressão diretamente para a superfície do substrato, sem que essa tinta passe por outras etapas antes de atingir o substrato [12].

Figura 2.2 Esquema sistema de impressão Flexografica [13].



Fonte: FILHO; A. C. P., **Tipos de impressão e defeitos**. Curso de especialização em papel e celulose. São Paulo, 2004.

As tintas são aplicadas ao clichê (matriz de impressão) por cilindros metálicos gravados chamados de rolo anilox (conforme FIGURA 2.3). O rolo Anilox é então entintado, sendo que o excesso de tinta é retirado por lâminas raspadoras. A tinta é transferida para a placa polimérica (clichê) que então transfere a tinta para o papel cartão [14].

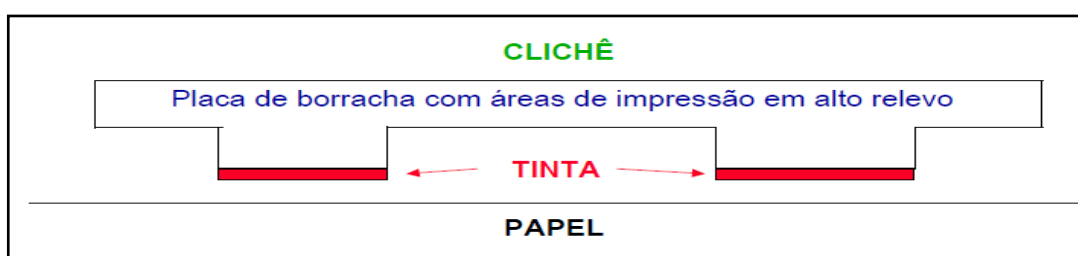
Figura 2.3: Rolo Anilox [14].



Fonte: GOLLMANN, G., **Pigmentos para revestimento e sua influência na impressão OFFSET**. III Seminário de clientes, Guaratinguetá SP, 2009.

Do rolo Anilox a tinta é transferida para o clichê - matriz de impressão (conforme FIGURA 2.4). O Clichê transfere a tinta para o papel cartão

Figura 2.4 Clichê de impressão [13].



Fonte: FILHO; A. C. P., **Tipos de impressão e defeitos**. Curso de especialização em papel e celulose. São Paulo, 2004.

Após a impressão o papel cartão é vincado através de equipamento chamado Vincador para permitir a dobra da embalagem, seguindo então para o sistema de Laminação.

2.1.1.2 LAMINAÇÃO

A laminação é o processo que combina o papel cartão, alumínio e plástico em camadas e com isso forma a estrutura da embalagem cartonada Longa Vida [15].

A máquina que realiza o processo de laminação é chamada de Laminadora. Algumas Laminadoras chegam a trabalhar em velocidade que oscila entre 600 a 650 m/min. A Laminadora pode apresentar as seguintes etapas (conforme FIGURA 2.5):

- **1º Etapa:** As superfícies do papel cartão (lado cobertura e Base) passam por queimadores (tratamento com chama), que tem a função de oxidar as fibras do papel cartão com objetivo de gerar grupos polares e assim permitir melhor adesão do polietileno ao papel cartão [16];
- **2º Etapa:** Ocorre a aplicação de polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE) na forma de fundido na cobertura do papel cartão (lado branco do papel cartão – superfície impressa). Ozônio é aplicado entre o polietileno e o papel cartão, pois o mesmo é usado para tratar a superfície do polietileno, transformando de uma superfície apolar para uma polar [17];
- **3º Etapa:** Acorre aplicação na base do papel cartão (lado marrom) do polietileno e a aplicação da camada de alumínio. Ozônio também é aplicado entre o Polietileno e o papel cartão;

Observação: o polietileno desta camada funciona como adesivo entre o papel cartão e alumínio.

- **4º Etapa:** Ocorre aplicação de duas camadas de polietileno. A camada que entra em contato com alumínio serve como adesivo entre o alumínio e o polietileno interno (que entra em contato com o alimento líquido).

Após a 4º etapa esta formada a estrutura laminada (conforme FIGURA 2.6).

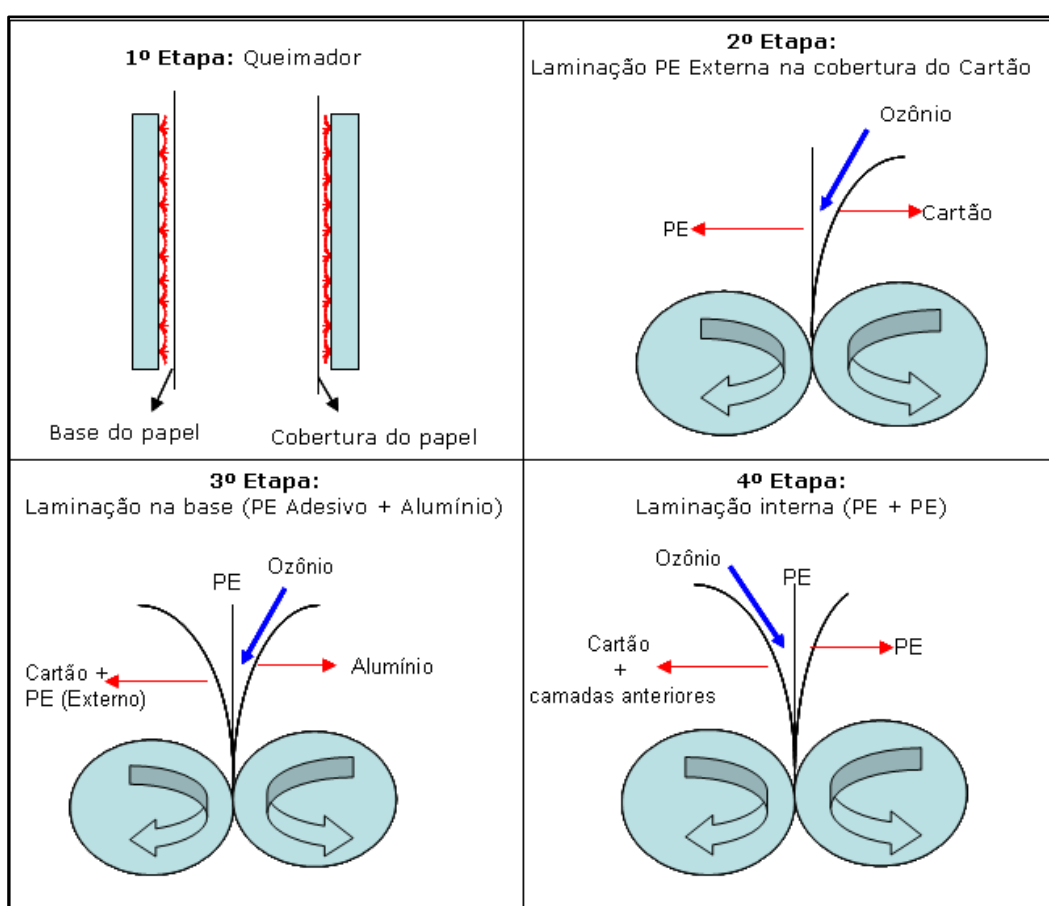
A Laminadora possui extrusoras que têm a função de transformar os pellets de polietileno (grânulos de polietileno) em material fundido. O material fundido é então transformado em uma fina película quente que é depositada sobre a superfície do papel cartão [17].

A extrusora é uma máquina que, como princípio geral, apresenta uma entrada de material chamada de funil de alimentação, vindo em seguida um corpo formado por um cilindro, dentro do qual gira um parafuso sem fim e uma cabeça que serve de suporte para a matriz de extrusão [18].

A principal função da extrusão é transportar, homogeneizar, plastificar e misturar os componentes que estão sendo processados. O principal componente da extrusora é a rosca, pois é responsável por 80% do cisalhamento necessário para fundir o material, os outros 20% é realizado por resistências elétricas que geram calor. As dimensões da rosca são de acordo com o polímero a ser processado para haver melhor homogeneização

Quando o material entra em contato com a rosca, inicialmente ele esta em forma de grãos, obtendo assim alta densidade. Com movimento da rosca e amolecimento do Material, a densidade começa a diminuir, pois elimina o ar que há entre os grãos e aproxima-os cada vez mais [19]. A utilização dos queimadores (Tratamento com chama) serve para modificar a polaridade do papel cartão e a aplicação de Ozônio servem para modificar a polaridade do polietileno. O tratamento para modificação da superfície será melhor explicado no item 2.4 – FATORES IMPORTANTES PARA ADESÃO.

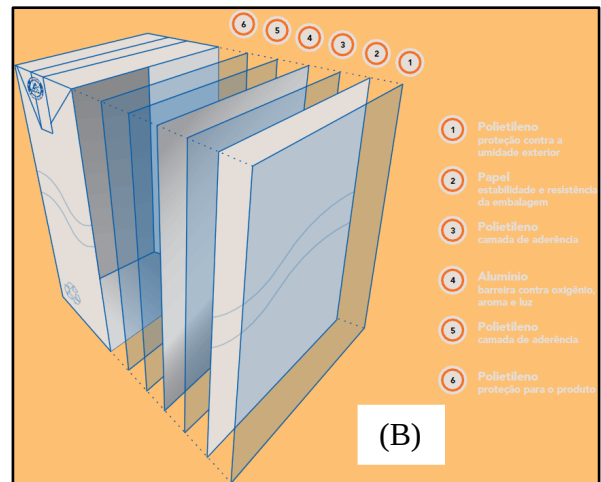
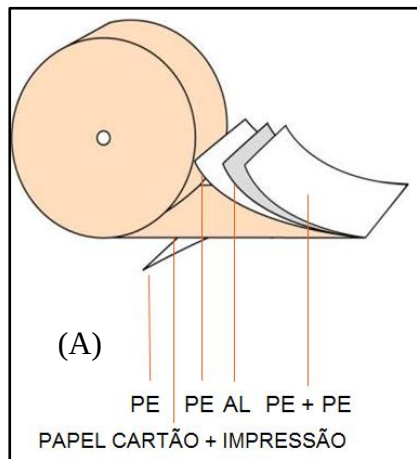
Figura 2.5 Esquema da Laminação.



Fonte: O autor.

A bobina de papel cartão já impressa, vincada e laminada fica conforme FIGURA 2.6, assim como a estrutura da embalagem:

Figura 2.6: (A) Representação da bobina de papel cartão já laminada, (B) estrutura da embalagem longa vida (KLABIN), [20]



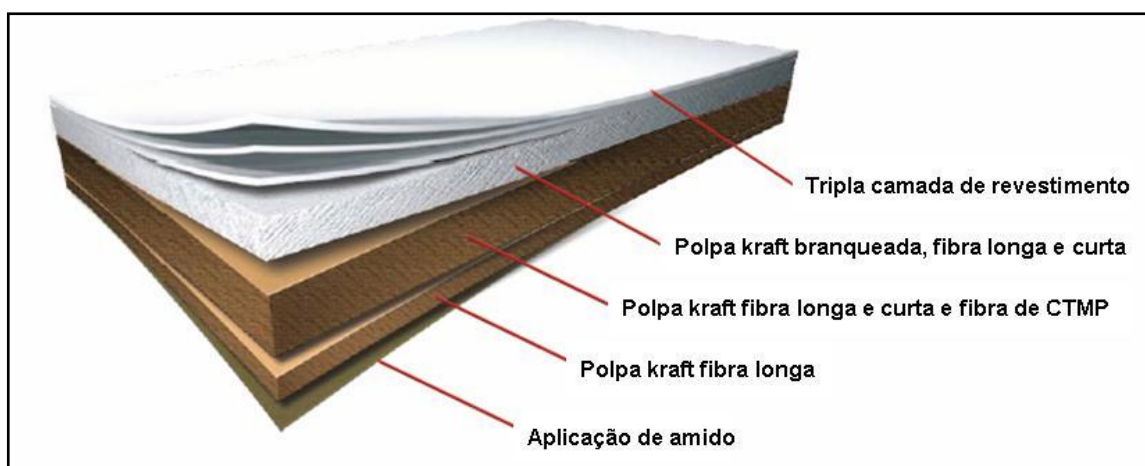
Fonte: (A) – Klabin S/A. (B) – Tetra Pak.

2.2. O PAPEL CARTÃO

Como já foi descrito o papel cartão representa 75% da embalagem longa vida. O mesmo confere resistência à embalagem [10].

O papel cartão é formado por fibras celulósicas que se entrelaçam umas com as outras, garantindo a sua resistência. A principal matéria-prima para a obtenção industrial dessas fibras é a madeira, proveniente do tronco das árvores [21, 22]. Uma das empresas que fornece o papel cartão utilizado pela empresa Tetra Pak é a Klabin. Este papel cartão é composto por fibras celulósicas, sendo fibra longa (pinus) e fibras curtas (eucalipto). A base do papel cartão (lado marrom) é constituída por fibras não branqueadas e a cobertura (lado branco) por fibras branqueadas + tinta couché (tinta de revestimento). A camada meio do papel cartão é constituído também por CTMP que é uma polpa celulósica obtida pelo processo químico mecânico. A estrutura do papel cartão é representada conforme FIGURA 2.7.

Figura 2.7: Esquema do papel cartão da Klabin [23].



Fonte: Klabin S/A.

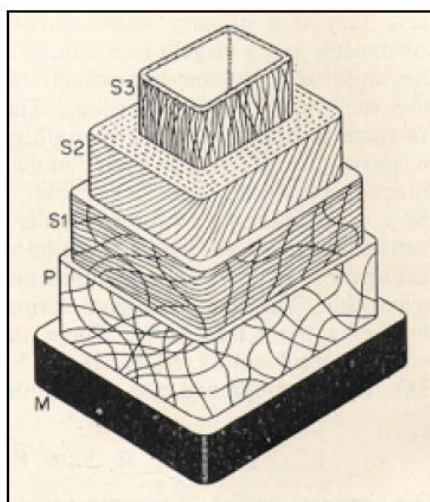
2.2.1 Produção da Celulose:

As fibras celulósicas são células vegetais extraídas das plantas. A extração das fibras de madeira pode ser feita empregando processos mecânicos, termomecânicos, quimiotermicomecânicos (CTMP) e químicos. A polpa celulósica é formada por um conjunto distinto de células que depende do tipo de madeira empregado como matéria prima. As fibras celulósicas são classificadas em fibras curtas (em média 1 mm de comprimento) e fibras longas (em média 2,5 a 3,5 mm de comprimento). O conjunto das mesmas proporciona ao papel cartão as características necessárias de resistência e printabilidade [24].

A parede celular da fibra celulósica é formada pela parede primária e as camadas que constituem a parede secundária (S1, S2 e S3) – conforme FIGURA 2.8. A parede primária fica em contato com a lamela média, e a camada S3 fica em contato com o lúmen. Cada parede é formada por um conjunto de microfibrilas que são estruturadas por um conjunto de microfibrilas. As microfibrilas são formadas pelas macromoléculas de celulose – conforme FIGURA 2.10 [24].

A parede celular é porosa, e os interstícios também contribuem para a superfície interna. Na polpação química e branqueamento, uma grande fração da parede primária é removida juntamente com a lignina. Com isto, a superfície externa da fibra branqueada é basicamente formada pela parede secundária. Já para polpação mecânica, termomecânica e quimiotermomecânica (CTMP), o mesmo não é observado, pois as frações de lamela média e da parede primária constituem a superfície externa das fibras [24].

Figura 2.8: Estrutura da fibra de madeira. Lamela média (M), parede primária (P), lamela de transição (S1), camada principal da parede secundária (S2), parede terciária ou lamela terciária da parede secundária (S3) [24].



Fonte: FARDIM, P., **Papel e Química de Superfície Parte I – A superfície de fibra e a química da parte úmida**. O Papel. São Paulo, 2002.

A obtenção da celulose que será usada na fabricação do papel cartão começa com o corte das árvores nas áreas de reflorestamento [21, 22]. Estas árvores são então convertidas em forma de cavacos. Os mesmos são encaminhados para a polpação. A polpação consiste em cozinhar os cavacos e transformá-los em uma massa fibrosa.

A produção de celulose na Klabin é feita pelo processo Kraft, sendo este o processo químico mais utilizado no Brasil. O processo Kraft os cavacos de madeira são submetidos à reação com uma solução contendo hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S). Esta solução é chamada de “licor branco”. Os cavacos são cozidos submersos no licor branco no equipamento chamado de digestor, que é mantido a altas pressões e temperaturas [21, 25].

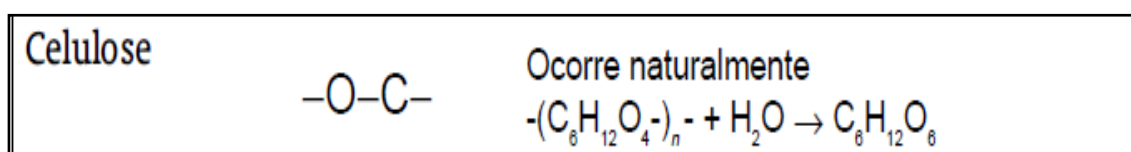
Na etapa de produção da celulose estão presentes as etapas de preparo dos cavacos, cozimento, depuração e branqueamento da celulose.

Depois da etapa de cozimento, a polpa segue para a depuração. Esta etapa é importante para se retirar as impurezas não desejáveis para o processo e produto final como: cavacos mal cozidos, cascas, areia, pedras e demais materiais estranhos. Em seguida a polpa celulósica pode ou não seguir para o processo de branqueamento. O branqueamento é uma seqüência de tratamentos físicos e químicos com objetivo de melhorar as propriedades do papel como: alvura, limpeza, brancura e a pureza química. O branqueamento melhora as qualidades ópticas da polpa através do tratamento químico, de modo a preservar a resistência da fibra [25].

Na camada meio do papel cartão da Klabin – conforme FIGURA 2.7 é usado CTMP (polpa quimiotermicomecânica) onde é utilizado o processo mecânico, com adição de uma pequena quantidade de produto químico. Esta polpa confere bulk (volume específico da folha do papel cartão), pois a fibra celulósica fica mais conservada.

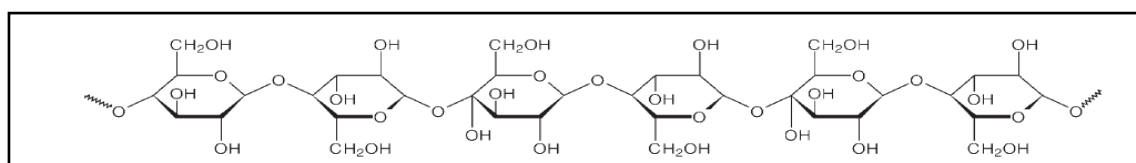
A celulose é considerada um polímero natural [26]. Conforme FIGURAS 2.9, 2.10 e 2.11:

Figura 2.9: Estrutura da Celulose [26].



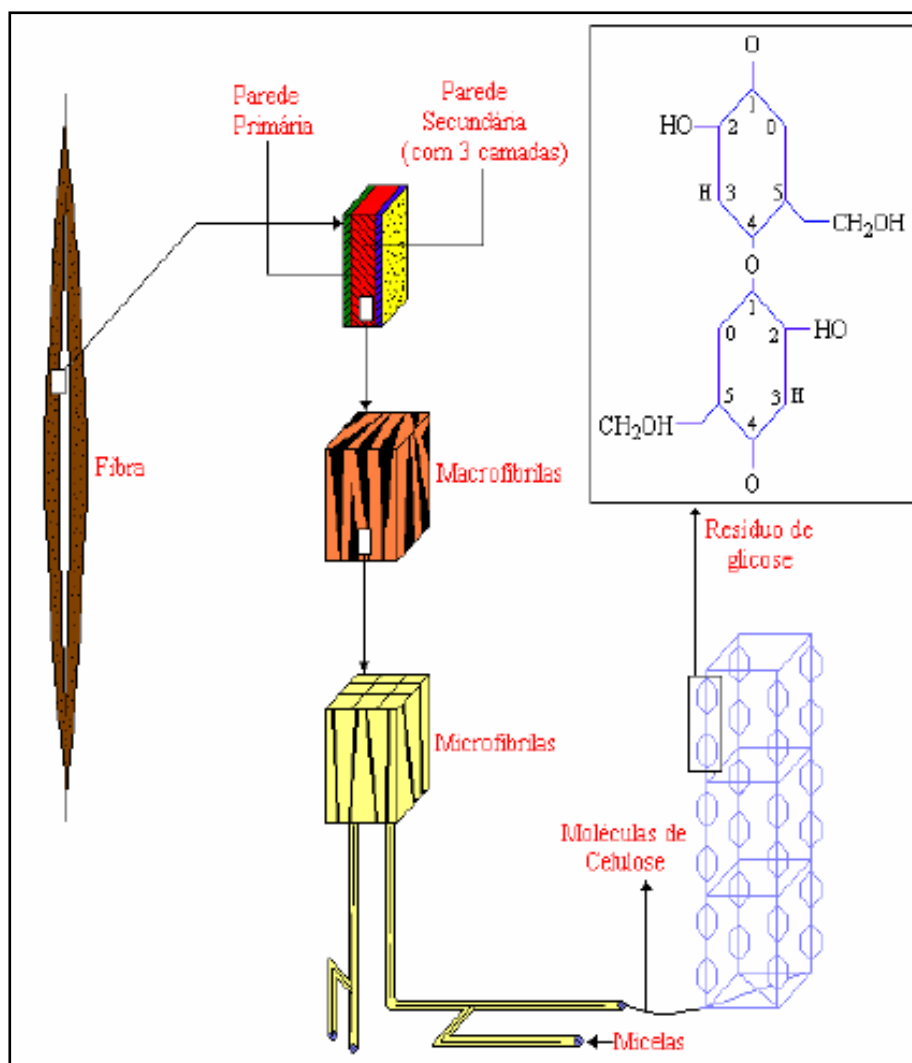
Fonte: LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTERIRO, E. E.; **Caracterização dos Polímeros**. E-PAPERS. Rio de Janeiro, 2001.

Figura 2.10 Estrutura da cadeia de celulose [26].



Fonte: LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTERIRO, E. E.; **Caracterização dos Polímeros**. E-PAPERS. Rio de Janeiro, 2001.

Figura 2.11 Representação da estrutura da fibra celulósica [27].



Fonte: IPT; **Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica**. SENAI – Escola SENAI Teobaldo De Nigris. Volume I. 2ª Edição. São Paulo, 1988.

2.2.1.1 Importância da Refinação das fibras celulósicas

Antes da polpa celulósica entrar na máquina de papel cartão, a mesma passa pelo processo de refinação. A refinação da celulose é uma das principais etapas do processo de produção do papel cartão, pois é um tratamento mecânico, com o objetivo de mudar a estrutura da fibra, fazendo com que a polpa adquira certas características como: fibras mais hidratadas e flexíveis, e maior área de contato entre elas. O equipamento que tem a função de refinar as fibras é o Refinador, o mesmo apresenta discos na parte interna (conforme FIGURAS 2.12 e 2.13).

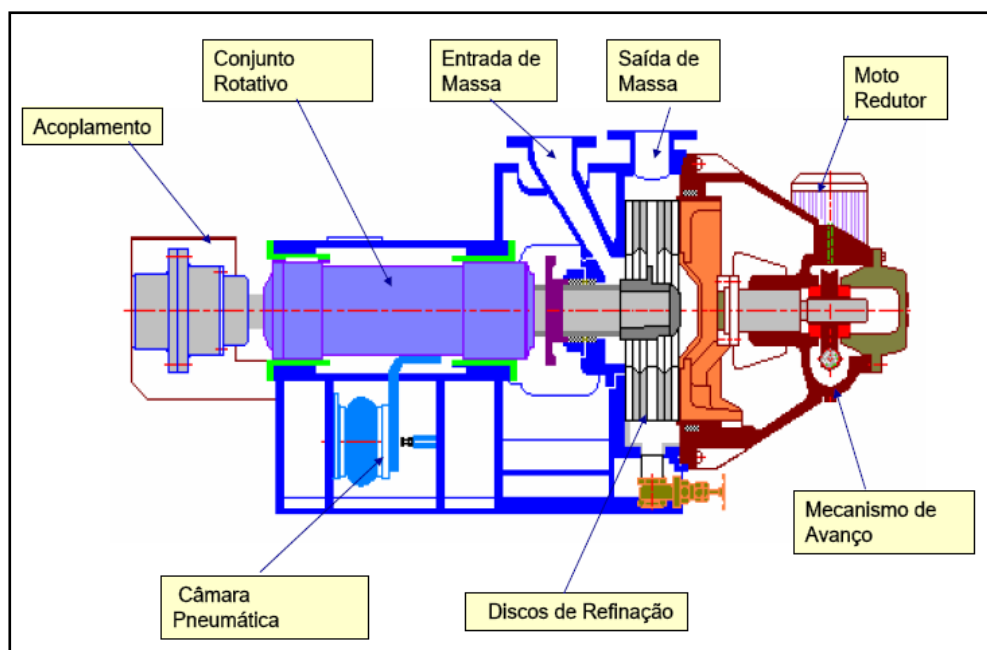
No processo de refinação, a polpa celulósica é alimentada pelo centro de discos com desenhos que forçam a saída da polpa pelas suas bordas. O grau de refino é expresso em °SR (Grau Schopper Riegler).

Figura 2.12: Disco de refinação [23].



Fonte: SALES, G.; **Processo de Fabricação de Celulose e Papel**. Klabin, Telêmaco Borba – PR, 2009.

Figura 2.13: Equipamento refinador [23].

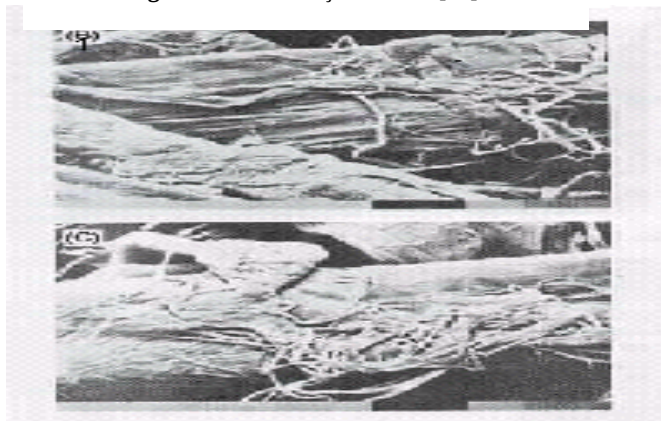


Fonte: SALES, G.; **Processo de Fabricação de Celulose e Papel**. Klabin, Telêmaco Borba – PR, 2009.

A refinação altera as características da fibra (conforme FIGURAS 2.14 e 2.15) devido:

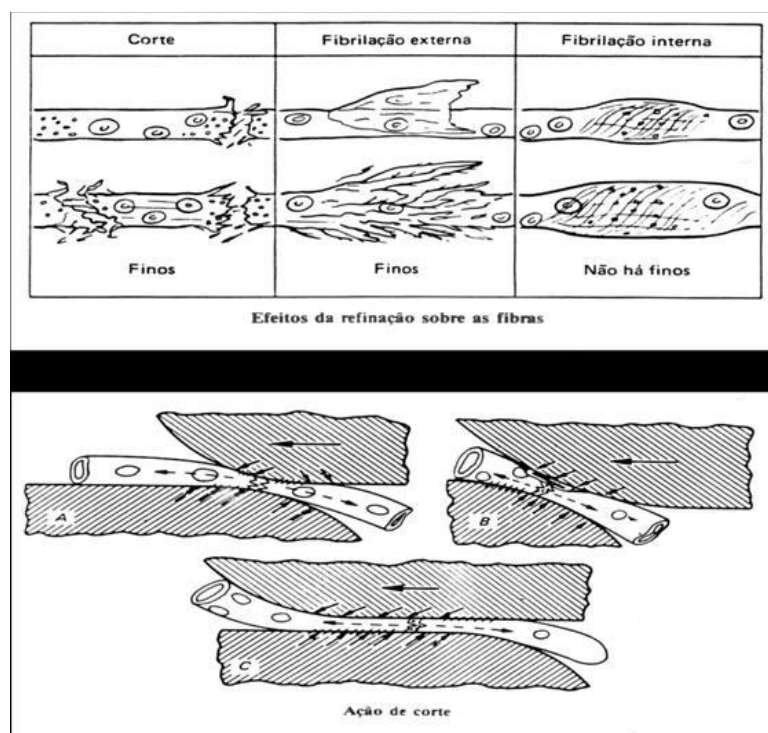
- Hidratar a fibra promovendo o alargamento e deixando a fibra mais flexível (fibrilação interna).
- Aumentar a área superficial da fibra (fibrilação interna).
- Formar fibrilas permitindo o entrelaçamento mecânico entre as fibras (fibrilação externa).

Figura 2.14: fibrilação externa [23].



Fonte: SALES, G.; **Processo de Fabricação de Celulose e Papel**. Klabin, Telêmaco Borba – PR, 2009.

Figura 2.15: Efeitos da refinação sobre a fibra celulósica [27].



Fonte: IPT; **Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica**. SENAI – Escola SENAI Teobaldo De Nigris. Volume I. 2ª Edição. São Paulo, 1988.

2.2.2 Produção Papel Cartão (Máquina de Papel)

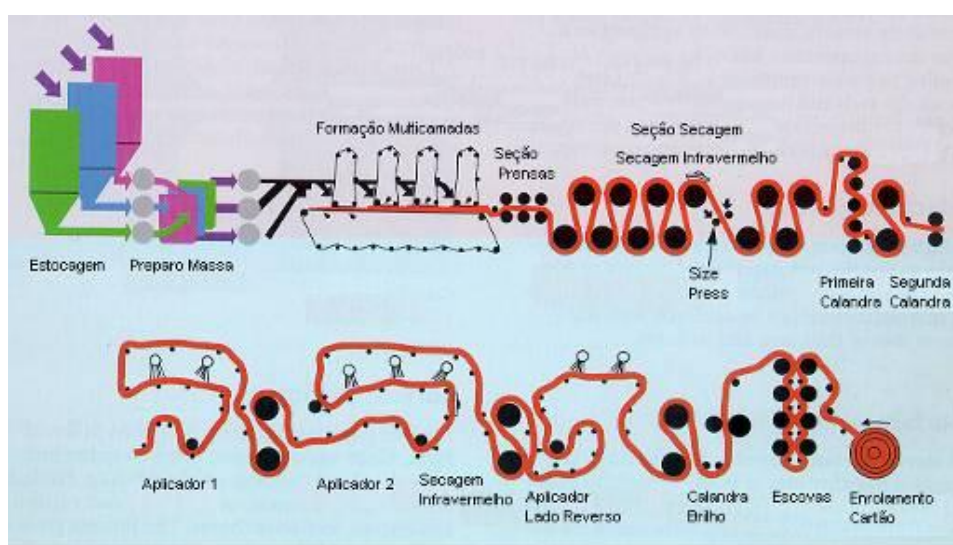
Depois da polpa celulósica preparada no processo de produção da celulose, a mesma segue para a máquina de papel cartão (conforme FIGURA 2.16). Independente da natureza da polpa, química, mecânica ou reciclada, fibra longa ou fibra curta, polpa marrom ou branqueada, o básico da fabricação de papel cartão é similar.

A produção do papel cartão consiste primeiramente no refino da polpa celulósica com posterior adição de componentes não fibrosos, como, cargas minerais, agentes de colagem interna, agentes de retenção, branqueadores óticos e outros, seguido pela diluição com água. Após a polpa e os aditivos serem misturados em uma suspensão com concentração menor de 1%, a polpa é distribuída sobre uma tela para desaguamento. O desaguamento nesta parte da máquina chama-se seção formadora, ocorre sobre ação da força gravitacional.

Depois do desaguamento a polpa passa por prensas úmidas para retirar a maior quantidade de água possível antes de entrar nos cilindros secadores [25].

Após a secagem o papel segue para etapa de revestimento. A etapa de revestimento ou seções de acabamento superficial pode estar disponível em linha, no arranjo da máquina ou fora de linha, em área destinada exclusivamente para esta etapa. Colagem superficial (aplicação de amido), revestimento e calandragem constituem os principais tratamentos superficiais usualmente empregados [24].

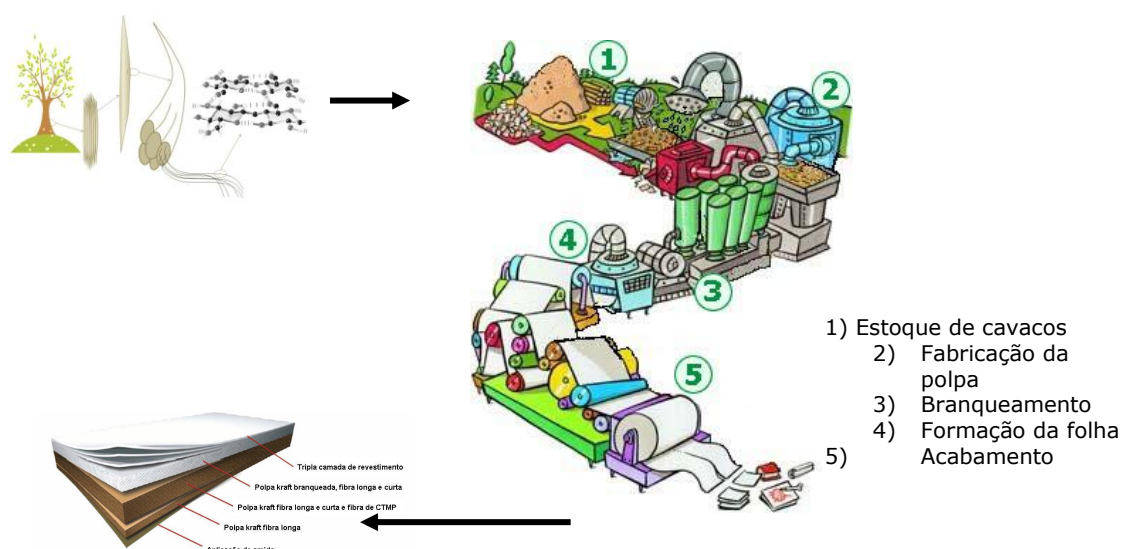
Figura 2.16: Esquema da máquina de papel [25].



Fonte: VIEIRA, O.; **Construção de modelos Empíricos e Projeto da Operação de uma máquina de produção de Cartão de Embalagem**. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2003.

No geral a FIGURA 2.17 exemplifica o processo de produção do papel cartão:

Figura 2.17: Fluxograma do processo de produção do papel [28].



Fonte: CELULOSE ONLINE. Disponível em: < <http://www.celuloseonline.com.br/> >. Acesso em 11 de novembro de 2012.

2.2.3 Revestimento do papel cartão:

O revestimento é composto basicamente de pigmentos minerais inorgânicos e ligantes, que servem para aglomerar as partículas de pigmentos. Esta etapa é influenciada tanto pelo processo de aplicação quanto pelo processo de secagem [29].

A etapa de revestimento do papel cartão é muito importante para se entender as interações entre polietileno e a cobertura do papel cartão (lado branco).

O revestimento tem por objetivo melhorar as propriedades de impressão do papel cartão através do recobrimento do mesmo com uma fina camada de pigmentos (Caulim, Carbonato de Cálcio, etc) e ligantes (função de adesivo) [23].

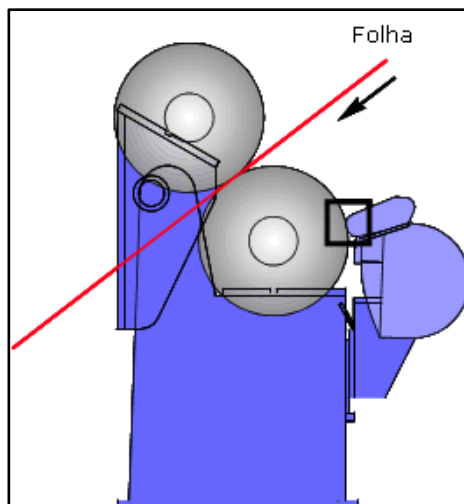
Uma mistura complexa é formada pelos componentes do revestimento, onde a maior proporção é dos pigmentos e cada aditivo possui uma função particular, e a concentração de cada componente depende dos efeitos e finalidades desejadas para o produto final [30].

A seção de revestimento das máquinas de produção de papel cartão da Klabin apresentam 3 aplicadores que juntos aplicam 3 camadas de revestimento:

- **1º aplicador (camada pré de tinta couché):** aplica entre 3 a 5 gramas de tinta de revestimento/1 m² de papel cartão, que consiste de uma camada de tinta de pré-revestimento

na camada branca. Aplica também aproximadamente 1 grama de amido /1 m² de papel cartão na superfície base (lado marrom). Equipamento conforme FIGURA 2.18.

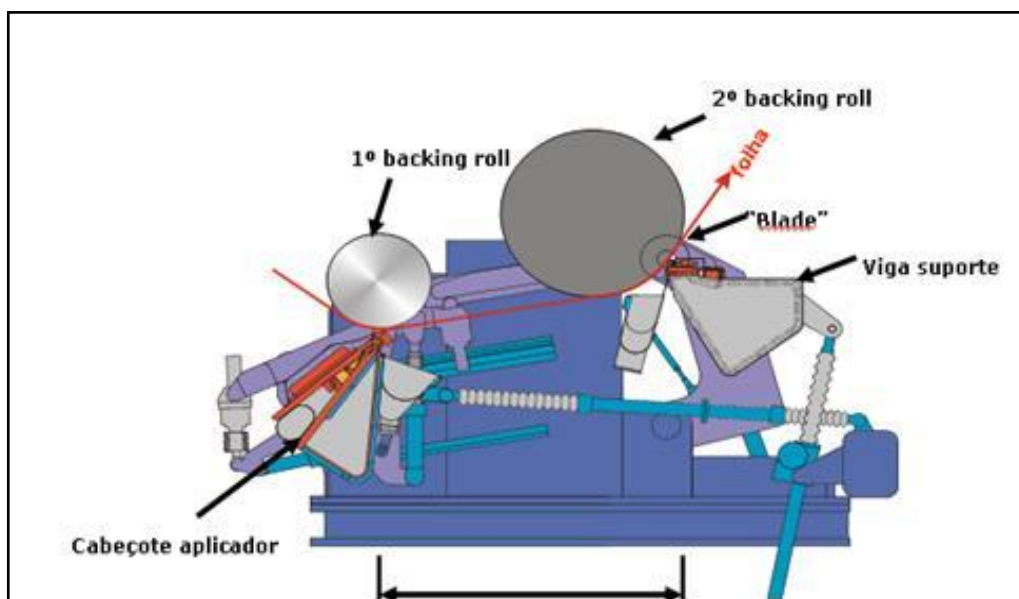
Figura 2.18: Equipamento que aplica a tinta couché pré e amido superficial [23].



Fonte: SALES, G.; **Processo de Fabricação de Celulose e Papel**. Klabin, Telêmaco Borba – PR, 2009.

- 2º e 3º aplicador (**camada meio e top de tinta couché**): dois equipamentos seqüenciais que aplicam a tinta de revestimento através do jato oriundo do cabeçote aplicador. A pressão da lâmina controla a gramatura de tinta couché aplicada. Equipamento conforme FIGURA 2.19.

Figura 2.19: Equipamento para aplicação da tinta couché meio e top [23].

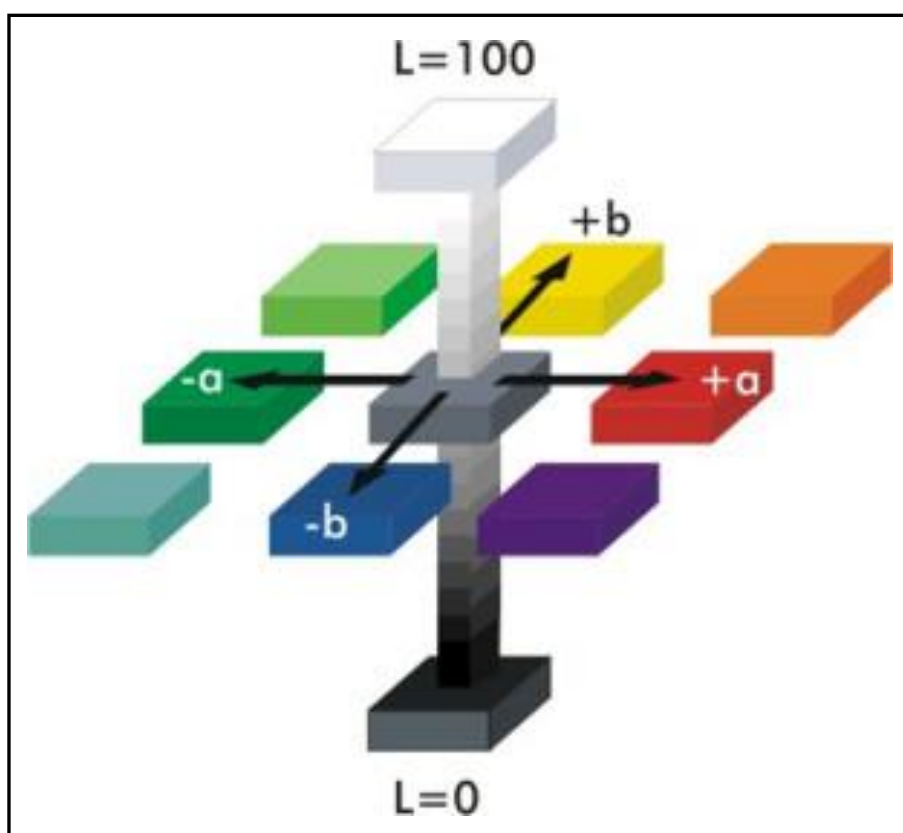


Fonte: SALES, G.; **Processo de Fabricação de Celulose e Papel**. Klabin, Telêmaco Borba – PR, 2009.

2.2.3.1 Componentes do revestimento (Tinta Couché):

- Um ou mais pigmentos: compostos minerais;
- Ligante: ligante das partículas;
- Coligante: modificador reológico e auxiliar do ligante;
- Corantes: controle das coordenadas L^* , a^* e b^* . O Sistema de controle das coordenadas Lab é uma escala que inclui valor de luminosidade L^* variando de branco a preto, o valor de a^* pode variar de verde a vermelho e o valor de b^* pode variar de azul a amarelo conforme ilustrado na FIGURA 2.20.

Figura 2.20: Espaço CIELab [31].



Fonte: Corantes e Auxiliários. Disponível em: <<http://www.quimanil.com.br>>. Acesso em 15 de outubro de 2012.

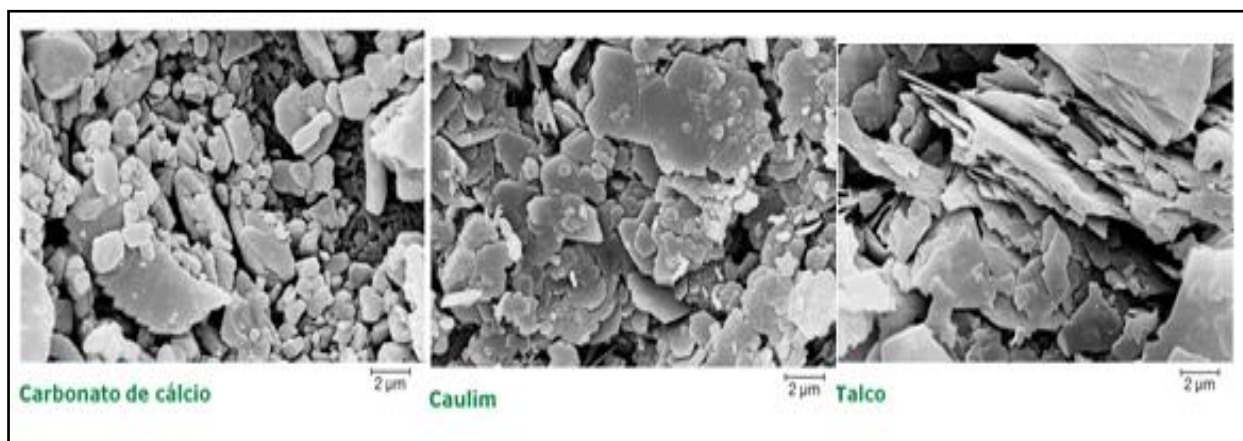
- Água: Base que possibilita o preparo e o transporte da tinta de revestimento ao papel/cartão base;

Outras substâncias adicionadas à tinta de revestimento são: aditivos para facilitar o manuseio, aplicação, secagem, calandragem e para conferir certas propriedades ao produto final.

2.2.3.1.1 Pigmentos:

Os pigmentos mais usados na formulação de tintas de revestimento são: o caulim, carbonato de cálcio natural, carbonato de cálcio precipitado, Talco e dióxido de titânio [14]. Pigmentos conforme FIGURA 2.21.

Figura 2.21: Pigmentos para tinta de revestimento [32].

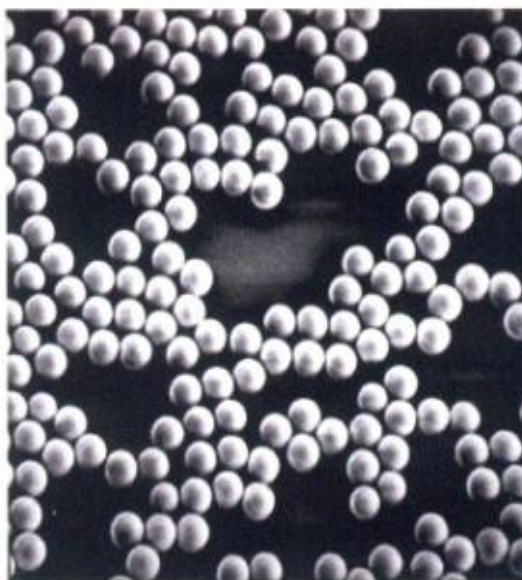


Fonte: OMYA. **Carbonato de cálcio na Indústria de Papel.** Seminário de Clientes, janeiro, 2007.

2.2.3.2 Ligantes

A função dos ligantes é de manter a ligação das partículas dos pigmentos e entre estas e a superfície do papel cartão [30, 33]. O ligante também é responsável pelo controle das propriedades reológicas da tinta de revestimento antes e durante sua aplicação. O ligante interfere na absorção de água (retenção de água) e no grau de receptividade da tinta de impressão [34]. O ligante é conhecido como látex e são partículas dispersas em água com 48 – 55% em peso de polímeros. Estas partículas apresentam o formato esférico, com 1000 a 3000 Angstrom (Formato esférico) - 10 trilhões de partículas por cm^3 [12]. Formato das partículas do ligante conforme FIGURA 2.22:

Figura 2.22: Formato partículas de látex [32].

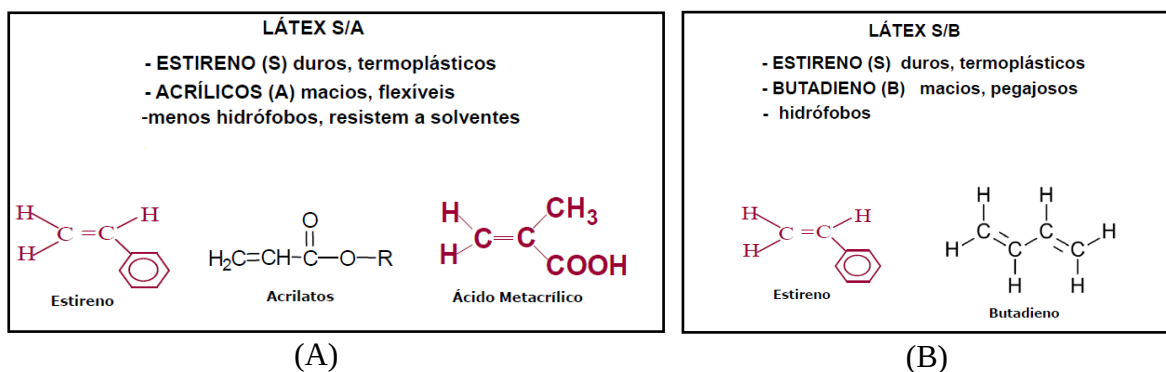


Fonte: OMYA. **Carbonato de cálcio na Indústria de Papel.** Seminário de Clientes, janeiro, 2007.

Os ligantes mais utilizados são: resinas sintéticas (normalmente na forma de emulsão ou látex), amido e proteína de soja.

Dos látexes sintéticos o látex a base de estireno-butadieno (SB) é o ligante mais utilizado em revestimentos no Brasil e na Europa [30]. Também pode ser usado o látex sintético conhecido como látex estireno-acrílico (SA) que é um polímero formado através de monômeros acrílicos e de estireno, este látex tem melhor efeito de adesão devido à questão de polaridade. Já o látex estireno butadieno não apresenta nenhuma polaridade. Na comparação entre látex estireno-acrílico e estireno butadieno diz-se que o acrílico é polar – conforme FIGURA 2.23 [35]:

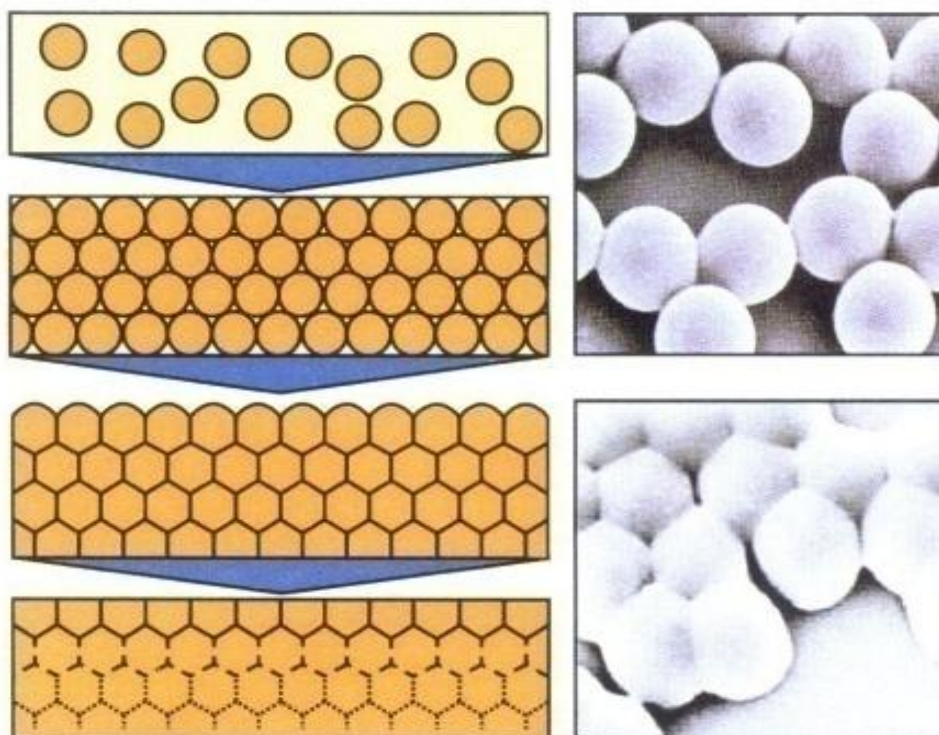
Figura 2.23: (A) composição monomérica látex estireno Acrílico, (B) composição monomérica látex estireno Butadieno [36].



Fonte: BASF; Seminário para Clientes, Curitiba, 2011.

O filme de látex é formado sobre a superfície do papel cartão conforme FIGURA 2.24. O látex utilizado nas tintas de revestimento pode ou não contribuir com a adesão do polietileno ao papel cartão [37].

Figura 2.24: Formação do filme do látex [14].



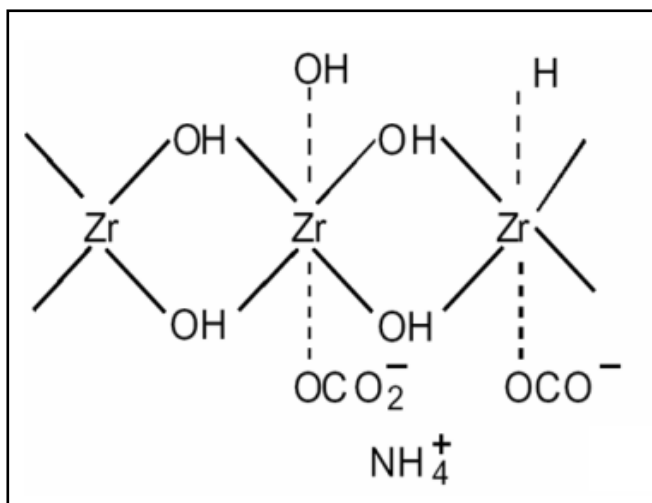
Fonte: GOLLMANN, G., **Pigmentos para revestimento e sua influência na impressão OFFSET**. III Seminário de clientes, Guaratinguetá SP, 2009.

2.2.3.3 Outros Aditivos usados na tinta de revestimento

São compostos auxiliares para garantir o bom andamento de máquina, controle da viscosidade, controle microbiológico:

- Dispersante;
 - Lubrificantes;
 - Biocida;
 - Antiespumante;
 - Reticulante;
 - Composto Álcali;
 - Coligantes.
- **Dispersantes:** os pigmentos apresentam diferentes características de cargas elétricas em sua superfície, para evitar que ocorra aglomeração faz-se necessário a adição do dispersante [14].
- **Lubrificantes:** auxiliam na distribuição e empacotamento das partículas, reduzindo o atrito durante a aplicação e prevenindo a formação de risco de lâmina e também a formação de pó de coating devido o atrito: Estearato de cálcio, estearato de sódio, e ceras [14].
- **Biocida:** as formulações de tinta couché contém compostos orgânicos que servem de alimento para microorganismos. Além disso, durante o preparo e a aplicação do coating, a temperatura e umidade favorecem sua proliferação sendo necessário o uso de biocidas para controlar a formação de fungos e bactérias. Por serem aditivos muito caros, devem ser dosados de forma a otimizar o processo [14].
- **Antiespumante:** os agitadores combinados com baixo teor de sólidos promovem a formação de espumas. Durante a aplicação, as micro bolhas formam falhas de revestimento. Os antiespumantes são compostos hidrofílicos capazes de quebrar a estrutura de suporte das bolhas de ar [14].
- **Reticulante:** também conhecidos por insolubilizantes, reagem com grupos carbonila e hidroxila presentes na tinta, formando assim uma rede capaz de reter água, evitando que haja penetração excessiva para o papel cartão (ainda não revestido com a tinta couché). Assim os pigmentos não ficam livres na superfície do cartão, evitando o desprendimento das partículas de pigmento do cartão, reduzindo a formação de pó de coating.
- A presença do reticulante na tinta aumenta o poder ligante do látex, promovendo ligações transversais entre as cadeias poliméricas, estas ligações são chamadas de Cross link (ligações cruzadas) conforme FIGURA 2.25.
- Melhor qualidade superficial; redução da eficiência de secagem; em excesso pode causar trincas na superfície.

Figura 2.25: Estrutura do reticulante [38].



Fonte: GARCIA, D., **Componentes para tinta de revestimento**. Apresentação para clientes, Telêmaco Borba, 2008

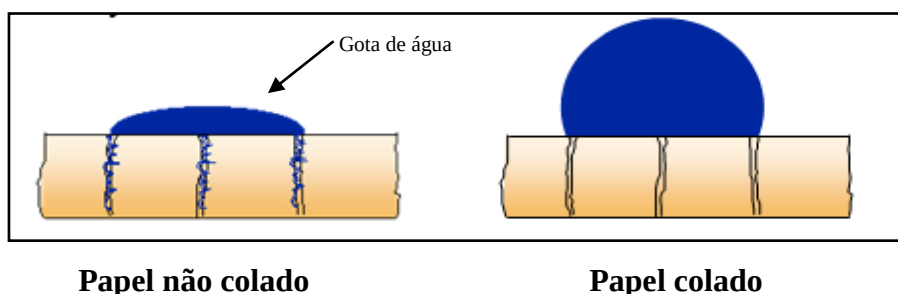
Composto álcali: o controle do pH alcalino favorece a estabilidade de formulação, melhora a afinidade de receptividade do coating ao papel cartão e controle de contaminação microbológica: Soda cáustica, Amônia [38].

Coligantes: A escolha do pigmento e dos ligantes é que determina a viscosidade e retenção de água da tinta de revestimento. Porém o uso de coligantes ajuda nestas características. Estes aditivos geralmente formam filmes quando secam, funcionando ao mesmo tempo como um ligante e por isto são denominados de “coligantes”. A água está presente na tinta couché de várias maneiras, ligada a outros componentes ou na forma livre, tendo atuação importante nas propriedades da tinta. Os polímeros hidrossolúveis (CMC – carboxi metil celulose) que aumentam a viscosidade também aumentam a retenção de água. Os polímeros sintéticos (poliacrílicos, látex) têm a vantagem de manter a estabilidade e regularidade de qualidade e com a extensão da cadeia, podendo interferir na retenção de água e viscosidade [39].

2.2.4 Colagem superficial - na base do papel cartão (lado marrom)

O papel cartão por ser uma estrutura de fibras hidrofílicas preenchida com ar em diferentes tamanhos e formas entre e dentro das fibras, ele é muito absorvente devido seu caráter hidrofílico e sua ação capilar. Uma propriedade importante para o papel cartão é a resistência à penetração de líquidos como água, tinta, leite, sucos, óleos e gorduras. Por esta razão são submetidos ao processo de colagem. Já papéis seda, mata-borrão, toalha, lenço, guardanapo, de uso sanitário, que são produtos fabricados para absorção rápida de líquidos, são chamados de materiais não-colados, conforme FIGURA 2.26.

Figura 2.26: Representação de absorção de papeis colados e não colados [40].



Fonte: ANDRADE, A.; **Química da Parte Úmida**. Faculdade FATEB, Telêmaco Borba – PR, 2009.

São dois os tipos de colagem do papel cartão: a interna e a superficial:

- A colagem interna é um processo onde produtos químicos adequados são adicionados à polpa celulósica durante sua preparação, para se depositarem sobre as fibras com o propósito de controlar a penetração de líquidos no papel cartão.
- A colagem superficial, onde suspensões de substâncias formadoras de película são aplicadas na superfície do papel cartão já formado. Estes produtos podem ser: amidos modificados, gomas, álcool vinílico, metil celulose e carboximetil celulose (CMC). A aplicação da colagem superficial ocorre em equipamento conforme FIGURA 2.18.

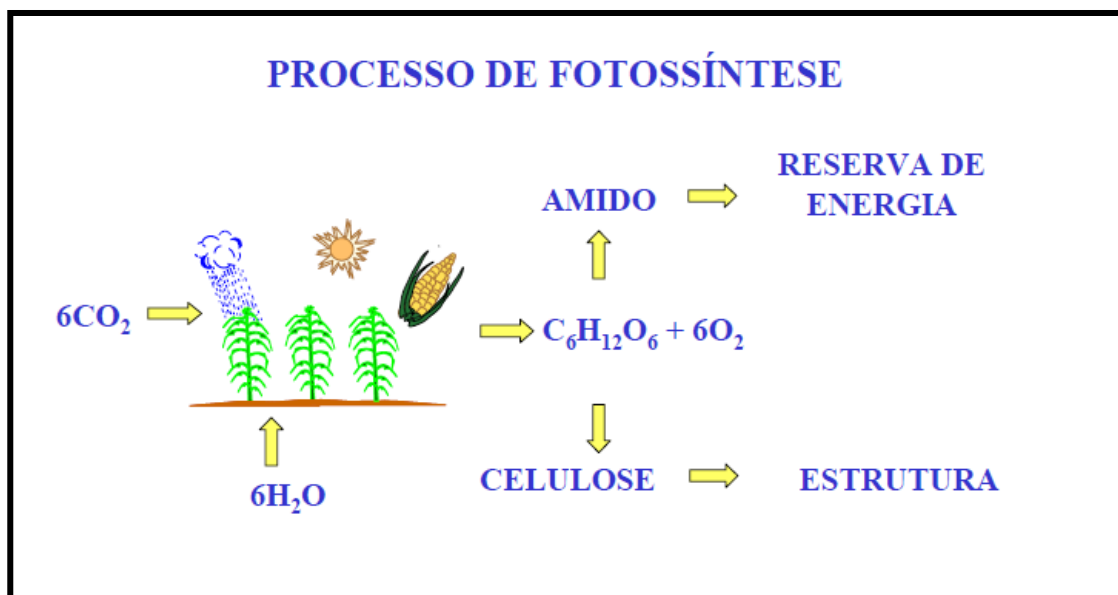
No caso do papel cartão da Klabin a colagem superficial é feita através do amido modificado, e, é aplicado no lado da base do papel cartão (lado marrom). Esta aplicação é no equipamento que aplica a tinta couché pré (conforme FIGURA 2.18).

A colagem superficial é feita para controlar a porosidade, melhorar a resistência superficial para evitar o desprendimento de fibras, aumentar a resistência ao arrepelamento das fibras e melhorar outras propriedades mecânicas [40, 41].

É importante o entendimento deste tratamento superficial realizado na base do papel cartão (lado marrom), pois o mesmo pode alterar as propriedades de adesão ao polietileno.

Como descrito, o amido pode ser o produto usado na colagem superficial, sendo o mesmo, uma substância presente em quase todas as plantas e serve como reserva de carboidratos para o uso metabólico. Este amido é formado durante o processo de fotossíntese. E como a celulose, é um polissacarídeo constituído por unidades de glicose – conforme FIGURA 2.27 [42].

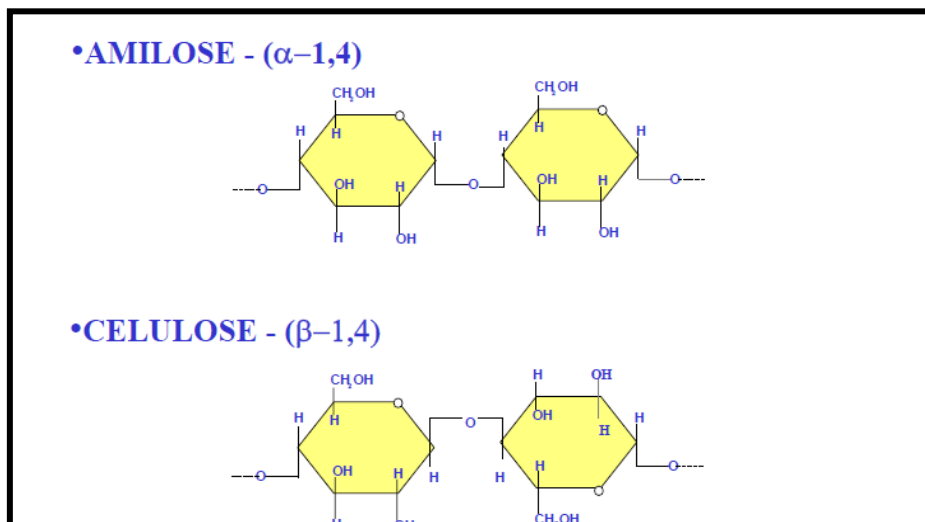
Figura 2.27: Processo de formação do amido [42].



Fonte: Curso Revestimento, Tratamento Superficial e Acabamento. **Ligantes para revestimento**. Treinamento Celulose e Papel, São Paulo, 2004

É importante observar que as estruturas da celulose e do amido são muito parecidas – conforme FIGURA 2.28:

Figura 2.28: Estrutura da molecular da celulose e amilose [42].

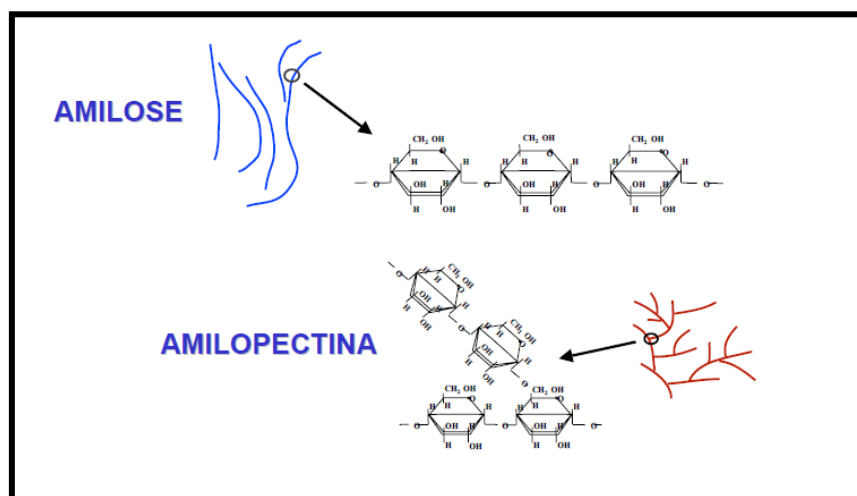


Fonte: Curso Revestimento, Tratamento Superficial e Acabamento. **Ligantes para revestimento.** Treinamento Celulose e Papel, São Paulo, 2004

O amido deve ser adaptado ao tipo de processo que se deseja utilizá-lo. No caso do amido usado para colagem superficial do papel cartão o mesmo deverá ser modificado, devido à retenção natural de um amido “in natura” ser ao redor de somente 40% (geralmente, para indústria de papel é necessário “criar sites” catiônicos) [40].

O amido é uma mistura de dois polissacarídeos estruturalmente diferentes: amilose e amilopectina., sendo: linear (amilose) e ramificada (amilopectina):

Figura 2.29 Estrutura Química do Amido [42].



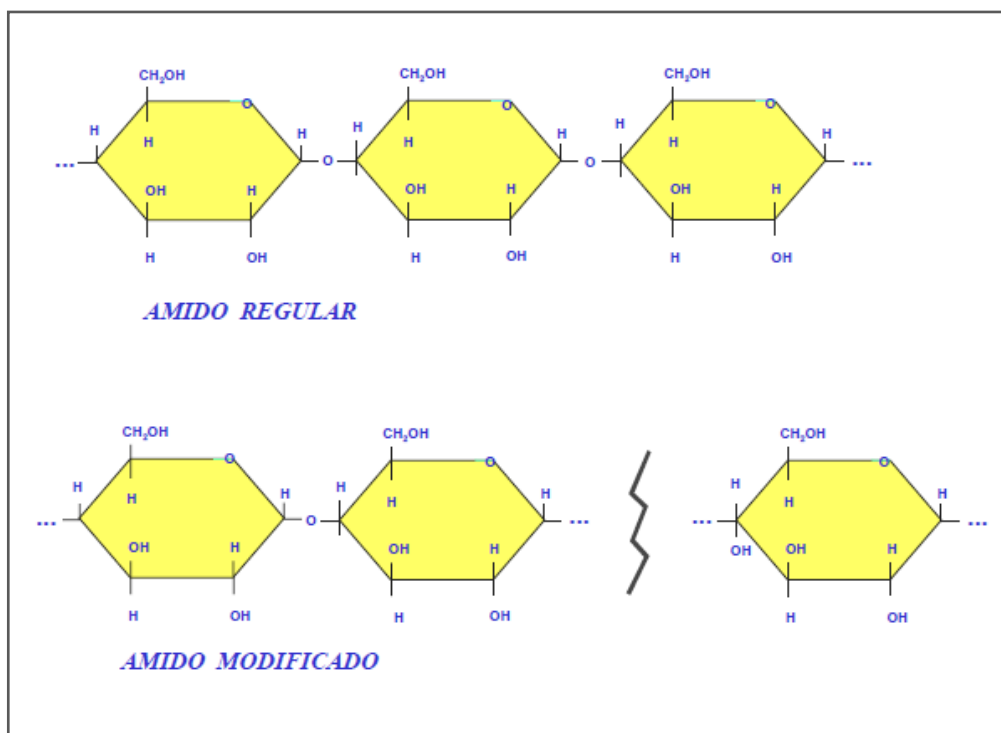
Fonte: Curso Revestimento, Tratamento Superficial e Acabamento. **Ligantes para revestimento.** Treinamento Celulose e Papel, São Paulo, 2004

Para modificar o amido, o mesmo deverá ser hidrolisado por via ácida (que faz a quebra das cadeias do amido) e depois acetilado (para tentar fechar a cadeia quebrada e evitar a reaglomeração – que se chama **retrogradação**). O Amido modificado antes de ser utilizado na fabricação do papel cartão é cozido, porque a modificação do polímero de amido é feita dentro do grânulo. Com o cozimento o grânulo vai “inchar” até que abre e libera a estrutura polimérica do amido.

O amido utilizado pela Klabin tem menos tendência a reaglomeração, porque possui praticamente somente cadeias de amilopectina (cadeia ramificada). A amilose (cadeia linear) tem mais tendência a retrogradação.

Na FIGURA 2.30 é possível observar as diferenças entre o amido regular e o amido modificado:

Figura 2.30: Estrutura do amido regular e amido modificado [43].



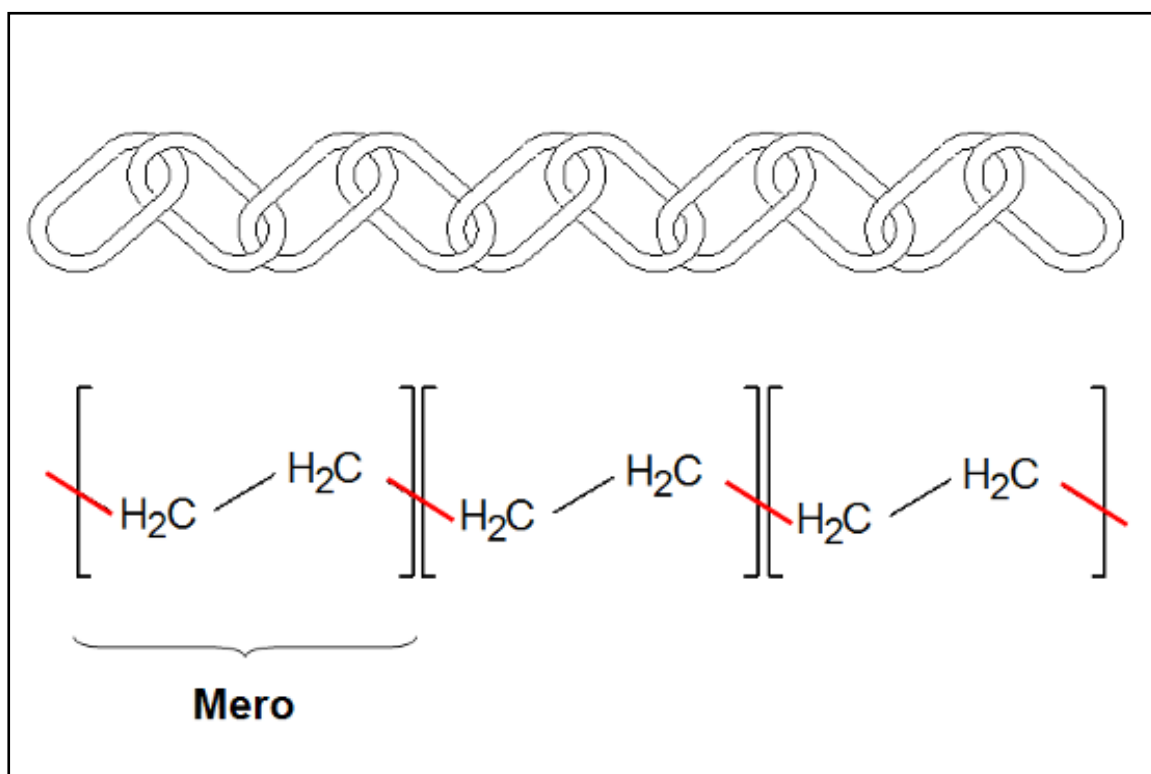
Fonte: MARIUSSI, J.; **Ligantes sintéticos para revestimento do papel**. Curso de especialização em celulose e papel, agosto, 2004.

2.3. O POLIETILENO

Na estrutura da embalagem Longa Vida o plástico é o material que evita o contato do papel cartão com a umidade e evita que o alumínio entre em contato com alimento. Também serve como elemento de adesão entre os materiais presentes na estrutura. O plástico utilizado na estrutura da embalagem longa vida é o polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE) [44].

O Polietileno é muito utilizado devido suas características estruturais e suas propriedades. As FIGURAS 2.31 e 2.32 apresentam a unidade de repetição (mero) numa cadeia de polietileno, mostrando sua estrutura formada tipicamente por carbono e hidrogênio, conferindo característica apolar.

Figura 2.31: Estrutura de um polímero [45].



Fonte: PINHEIRO, L.; **Processamento de Materiais Poliméricos**. Curso Mestrado, UEPG (Universidade Estadual de Ponta Grossa), Ponta Grossa, 2010.

2.3.1 Produção do Polietileno

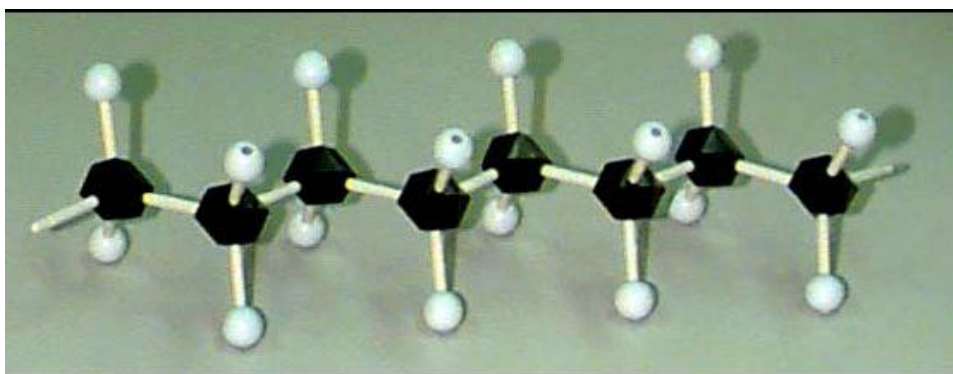
O polietileno é um polímero produzido a partir do monômero etileno. Este polímero foi descoberto acidentalmente em 1899 pelo Químico alemão Hans Von Pechmann e passou a ser produzido industrialmente somente em 1943 [44]. Em 1933, o polietileno foi sintetizado tal como o conhecemos atualmente, por Reginald Gibson e Eric Fawcett, na Inglaterra. Isto foi possível aplicando-se uma pressão de cerca de 1.400 bar e uma temperatura de 170 °C, onde foi obtido o material de alta viscosidade e cor esbranquiçada.

A pressão requerida para conseguir produzir a polimerização do etileno era muito alta, e por isso a investigação sobre catalisadores realizada pelo alemão Karl Ziegler e pelo italiano Giulio Natta, que originou os catalisadores Ziegler-Natta, rendeu-lhes o prêmio Nobel em 1963 por sua contribuição científica/tecnológica à química. Com estes catalisadores, foi possível a polimerização sob pressão normal, possibilitando também a produção do polietileno de alta densidade [26]. Devido às características físicas, químicas, elétricas e ao baixo custo, o polímero polietileno é amplamente utilizado.

A fórmula estrutural do polietileno é a mais simples, pois o mesmo não apresenta grupos laterais. É um polímero que tem origem em monômeros de hidrocarboneto alifático insaturado, que contem uma dupla ligação carbono-carbono reativa (Etileno) [46].

O polietileno apresenta a cadeia $(\text{CH}_2\text{-CH}_2)_n$, e como nos demais polímeros, o polietileno não apresenta cristalinidade de 100%, porém, comparativamente, é um polímero altamente cristalino, flexível, cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina [47, 48, 49].

Figura 2.32: Modelo representando a estrutura da molécula do polietileno, onde as esferas escuras são átomos de carbono, e as esferas claras são átomos de hidrogênio [50].

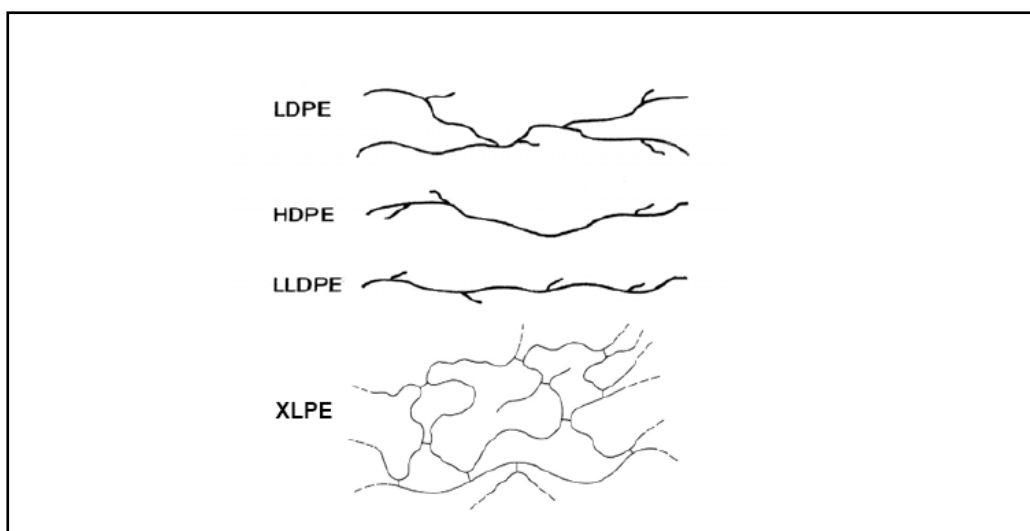


Fonte: WASILKOSKI, C. M.; **Caracterização do Polietileno de baixa densidade através da técnica de análise dinâmico-Macânica e comparação com a análise por impedância dielétrica**. UFPR (Universidade Federal do Paraná). Curitiba, 2002.

O processo de polimerização do polietileno é um fator determinante das respectivas propriedades, influenciando sua estrutura molecular e o seu grau de ramificação. A densidade é determinada pelo grau de ramificação, que influencia também a cristalinidade do material [48, 51].

O que diferencia os principais tipos de polietileno é a presença de ramificações na cadeia polimérica. Essas ramificações podem ser geradas por diferentes mecanismos [48]. De acordo com estas características, o polietileno pode ser classificado em: polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE), polietileno de alta densidade (HDPE), polietileno reticulado (XLPE), polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) - conforme FIGURA 2.33.

Figura 2.33: Representação esquemática das cadeias de alguns tipos de polietilenos [48].



Fonte: COUTINHO, F. M.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L.C.; **Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações**. Instituto de Química, UERJ, Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 13, nº 1, Rio de Janeiro, 2003.

Em condições normais, os polímeros etilênicos não são tóxicos, podendo inclusive ser usados em contato com produtos alimentícios e farmacêuticos. O polietileno usado nas embalagens longa vida é o polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE) [48].

O processo de produção do polietileno de baixa densidade utiliza pressões entre 1000 e 3000 atmosferas e temperaturas entre 100 e 300°C. Temperaturas acima de 300°C geralmente não são utilizadas, pois o polímero tende a se degradar. Portanto o processo de produção do polietileno de baixa densidade é considerado um processo de alta pressão [52].

Vários iniciadores (peróxidos orgânicos) têm sido usados, porém o oxigênio é o principal. A reação é altamente exotérmica e assim uma das principais dificuldades do processo é a remoção do excesso de calor do meio reacional. Essa natureza altamente

exotérmica da reação a altas pressões conduz a uma grande quantidade de ramificações de cadeia, as quais têm uma importante relação com as propriedades do polímero.

Até recentemente, nenhum outro meio comercial para sintetizar polietileno altamente ramificado era eficaz. Contudo, hoje existem algumas evidências de que ramificações longas podem ser produzidas por catalisadores metalocênicos [50].

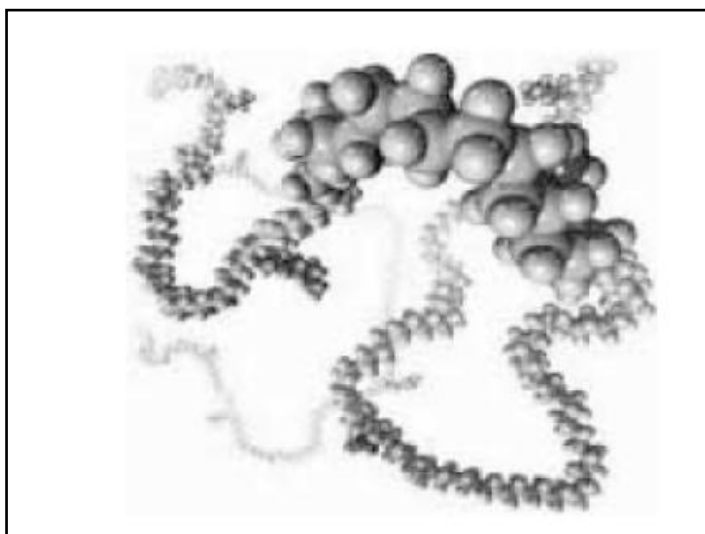
A maior diferença entre as propriedades dos polietilenos ramificados e os lineares pode ser atribuída à maior cristalinidade deste último. Polietilenos lineares são mais rígidos que os ramificados, possuem ponto de fusão mais alto, maior resistência à tração e dureza.

As propriedades físicas do polietileno de baixa densidade são funções de três variáveis independentes: massa molar, distribuição de massa molar e tamanho da ramificação [53].

Em relação à estrutura cristalina, o polietileno de baixa densidade, quando comparado ao polietileno linear, apresenta estruturas cristalinas menores, menor cristalinidade e maior quantidade de defeitos na estrutura cristalina, já que as ramificações longas não podem ser bem acomodadas nas lamelas cristalinas. Isso resulta em uma baixa cristalinidade, na faixa de 45% a 66%, e em uma menor densidade, além de propriedades mecânicas em geral também mais baixas que o polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE). Devido ao seu relativamente baixo ponto de fusão (da ordem de 115°C), possui limitações para uso em altas temperaturas [48, 54].

A FIGURA 2.34 mostra uma representação da estrutura molecular do polietileno de baixa densidade, onde se pode observar a presença das ramificações ligadas à cadeia principal [48].

Figura 2.34: Representação esquemática da estrutura do polietileno de baixa densidade[48].



Fonte: COUTINHO, F. M.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L.C.; **Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações**. Instituto de Química, UERJ, Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 13, nº 1, Rio de Janeiro, 2003.

2.3.2 Propriedades do Polietileno de baixa densidade (PEBD)

O polietileno de baixa densidade tem uma combinação única de propriedades: alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade, estabilidade e propriedades elétricas notáveis. As propriedades físicas típicas do PEBD são apresentadas na Tabela 2.1. Os valores aparecem em intervalos devido à dependência da temperatura e da densidade [4]. Para embalagem longa vida é usado o polietileno de baixa densidade, pois com menor ponto de fusão (permite-se menor temperatura para selagem da embalagem), e no momento da extrusão, o polietileno de baixa densidade forma cortina sem pescoço – permitindo assim melhor aproveitamento do papel cartão, sem perdas nas bordas. Também este é mais flexível comparado ao polietileno de alta densidade, com isto permite melhor desempenho nos vincos (dobras) da embalagem, evitando as possíveis trincas. Estas trincas comprometem a integridade do produto envasado na embalagem.

Tabela 2.1: Propriedades do polietileno de baixa densidade:

Propriedade	Método ASTM	PEBD
Densidade, g/cm ³	D 792	0,912-0,925
Temperatura de fusão cristalina, °C	—	102-112
Índice de refração, n_D	D 542	1,51-1,52
Tração no escoamento, MPa	D 638	6,2-11,5
Alongamento no escoamento, %	D 638	100-800
Resistência à tração, MPa	D 638	6,9-16
Alongamento máximo, %	D 638	100-800
Módulo elástico, MPa	D 638	102-240
Dureza, Shore D	D 676	40-50

Fonte: COUTINHO, F. M.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L.C.; **Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações**. Instituto de Química, UERJ, Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 13, nº 1, Rio de Janeiro, 2003.

Apesar de ser altamente resistente à água e a algumas soluções aquosas, inclusive em altas temperaturas, o PEBD é atacado lentamente por agentes oxidantes. Além disso, solventes alifáticos, aromáticos e clorados, causam inchamento à temperatura ambiente. O PEBD é pouco solúvel em solventes polares como alcoóis, ésteres e cetonas [55].

2.3.3 Aplicações do polietileno de baixa densidade (PEBD)

O PEBD é largamente processado por extrusão, moldagem por sopro e moldagem por injeção. Assim sendo, é aplicado como filmes para embalagens industriais e agrícolas, filmes destinados a embalagens de alimentos líquidos e sólidos, filmes laminados e plastificados para alimentos, embalagens para produtos farmacêuticos e hospitalares, brinquedos e utilidades domésticas, revestimento de fios e cabos, tubos e mangueira [48, 56].

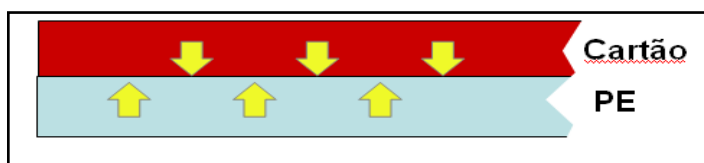
2.4. FATORES QUE INFLUENCIAM A ADESÃO

O fator chave para boa performance da estrutura laminada é a adesão entre a superfície do polietileno e a superfície do papel cartão, pois a adesão pode afetar inúmeros fatores [4, 6].

Primeiramente é importante o entendimento do significado do termo **adesão** e diferenças entre **adesão** e **coesão**.

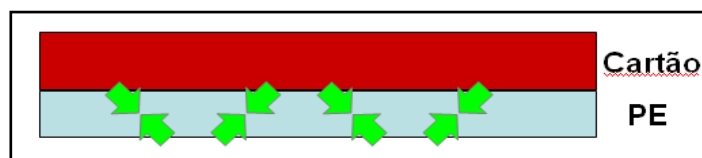
A adesão (conforme FIGURA 2.35) é força de atração que une duas superfícies ou substratos diferentes. A coesão (conforme FIGURA 2.36) é a força interna de um material que o mantém unido [57].

Figura 2.35: Representação da adesão [57].



Fonte: ZHAO, B.; KWON, H. J.; **Adhesion of Polymers in Paper Products from the Macroscopic to Molecular Level —An Overview**. Journal of Adhesion Science and Technology, n° 25 p. 557–579, 2011.

Figura 2.36: Representação da coesão [57].



Fonte: ZHAO, B.; KWON, H. J.; **Adhesion of Polymers in Paper Products from the Macroscopic to Molecular Level —An Overview**. Journal of Adhesion Science and Technology, n° 25 p. 557–579, 2011.

Um exemplo de coesão é quando as moléculas de água estão unidas através das pontes de hidrogênio. Ou seja, coesão é a capacidade que uma substância tem de permanecer unida, resistindo à separação (conforme FIGURA 2.36). É possível observar essa coesão em uma gota de água sobre uma superfície, formando uma espécie de película resistente, pois as moléculas estão fortemente aderidas umas às outras. Além das forças de coesão, a água também pode se aderir a outras moléculas. Isso pode ocorrer graças à sua polaridade. A água tende a atrair e ser atraída por outras moléculas polares. Essa atração entre as moléculas de água e outras moléculas polares é chamada de adesão. As moléculas de água não apresentam afinidade com moléculas apolares, ou seja, não há adesão. Por isso ela não se distribui

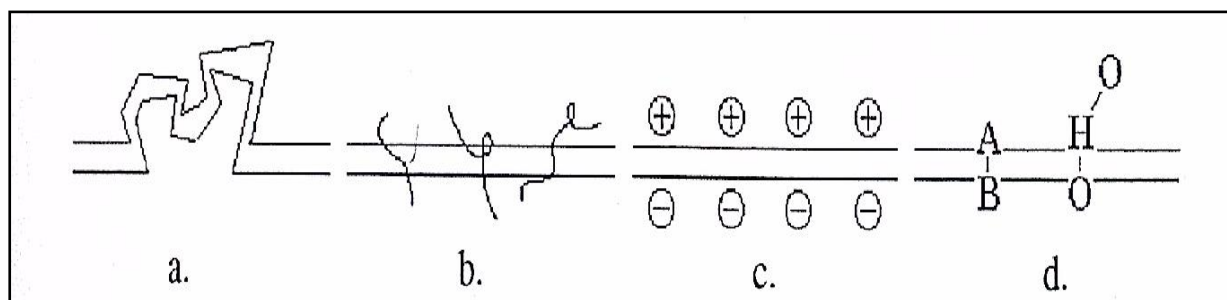
igualmente sobre uma superfície encerada, e forma gotículas separadas sobre elas, pois a cera é apolar.

Para que ocorra adesão é necessário que as superfícies de diferentes materiais apresentem interações químicas e físicas. E este entendimento é necessário para compreender a adesão entre o polietileno e a superfície do papel cartão.

2.4.1 Mecanismos que contribuem para adesão

Conforme mostra a FIGURA 2.37, são quatro os mecanismos que contribuem para a adesão [16, 58]: a) interação física (rugosidade das superfícies), b) interdifusão (materiais se entrelaçam, interligam um ao outro), c) atração eletrostática e d) interação química (polaridade, ligações químicas secundárias).

Figura 2.37: Mecanismos que contribuem para adesão [59].



Fonte: KVIST, A.; **A Study on How the Coating Formulation Influences the Adhesion Between Coated Board and Polyethylene**. Division for Chemistry – Karlstad University; Stora Enzo, 2003.

Os quatro mecanismos que contribuem para adesão serão explicados a seguir:

a) Interação física entre o papel cartão e polietileno (conforme FIGURA 2.38):

Esta interação depende do efeito rugoso da superfície do papel cartão. Esta é considerada a adesão mecânica e ocorre quando o polietileno penetra nos poros, vales ou qualquer outra irregularidade da superfície do papel cartão e trava-se mecanicamente ao mesmo [9, 16, 59].

Figura 2.38: Adesão mecânica formada quando um polímero no estado fundido “molha” a superfície rugosa do papel cartão [60, 61].

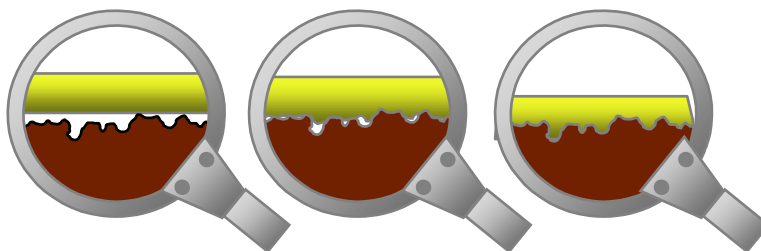


Fonte: GREIG, S.; SHERMAN, P. B.; PITMAN; BARLEY, C.; **Adhesion Promoters - Corona, Flame & Ozone - A Technology Update**. Oxon – UK; OX9 3UW.

KINLOCH, A. J.; **Adesion and Adhesives**. New York, Ed. Chapman and Hall, 1987.

A adesão mecânica pode ser perfeitamente explicada quando existe o efeito da rugosidade na superfície (conforme FIGURA 2.39) [60, 62]. A rugosidade da superfície pode ser caracterizada por equipamento Taylor (Rugosímetro), por análise microscópica da superfície do papel cartão através do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e também através de Microscópio Confocal a Laser.

Figura 2.39: Rugosidade do papel cartão e adesão do polietileno [57].

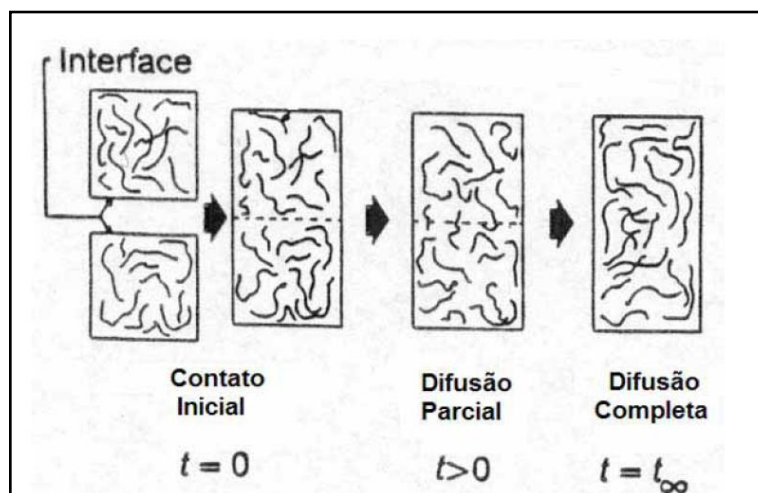


Fonte: 3M; **Workshop de Tecnologia de Adesão**, São Paulo, 2007.

b) Interdifusão :

Este caso de adesão ocorre, por exemplo, entre materiais poliméricos através da interpenetração de cadeias na interface. Os materiais poliméricos devem ser compatíveis e miscíveis. Esta adesão é resultado do emaranhamento de compostos de cadeias longas na superfície após os materiais terem se interdifundido conforme FIGURA 2.40:

Figura 2.40: Adesão formada por emaranhamento molecular [61].



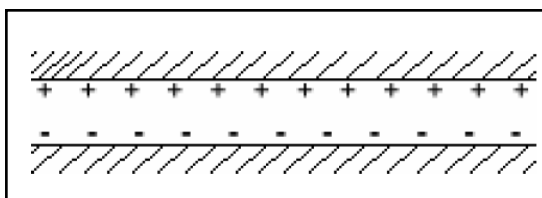
Fonte: KINLOCH, A. J.; **Adesion and Adhesives**. New York, Ed. Chapman and Hall, 1987.

É o caso de dois polímeros termoplásticos entrarem em contato no estado fundido. A interdifusão não ocorre entre o polietileno de baixa densidade e a superfície do papel cartão.

c) Atração eletrostática:

Neste caso a adesão é devida a diferença de eletronegatividade dos materiais (conforme FIGURA 2.41). Devido à interação de cargas negativas e positivas da interface. As forças de atração ocorrem entre duas superfícies, onde uma tem as cargas negativas e outra carrega as positivas. É o caso de interações ácido-base e ligação iônica. A força de adesão depende das densidades das cargas envolvidas.

Figura 2.41: Atração eletrostática [61].



Fonte: KINLOCH, A. J.; **Adesion and Adhesives**. New York, Ed. Chapman and Hall, 1987.

d) Interação química (polaridade):

Neste caso a adesão resulta de um contato intermolecular intimo entre dois materiais, que envolve forças superficiais que se desenvolve entre os átomos presentes nas duas superfícies. Esta teoria pode ser considerada o mais importante mecanismo para se obter a adesão [9].

Na interface entre dois materiais, as forças superficiais mais comuns que aparecem são as de van der Waals. Mas as interações ácido-base e pontes de hidrogênio também podem aparecer. A boa adesão é muito dependente do contato intimo entre as superfícies para que ocorra tanto as interações de van der Waals quanto as acido-base, embora o molhamento também seja essencial. O Molhamento se baseia no ângulo de contato entre um liquido e um sólido. Este fenômeno é explicado pelo fato de que quando uma gota do liquido é colocada em contato com uma superfície sólida a mesma pode permanecer estática (ângulo de contato maior que 90°) ou se espalhar pela superfície do sólido (ângulo de contato menor que 90°), neste caso a superfície do sólido será molhada e ocorrerá boa adesão (conforme explicado nas FIGURAS 2.42 e 2.44) [9, 58, 63].

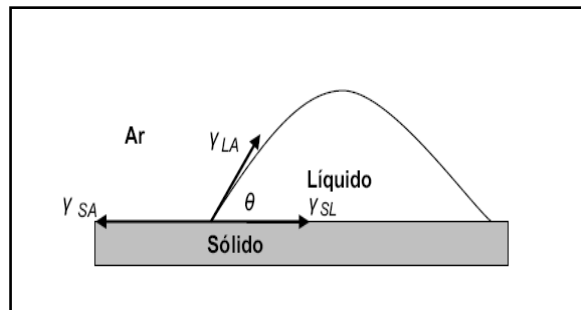
As forças fracas de van der Waals é que governam o molhamento da superfície sólida. O molhamento pode ser obtido também pelas interações dipolo-dipolo entre a superfície do sólido e do líquido, podendo ser entendida pela equação [63]:

$$\gamma_{SA} = \gamma_{SL} + \gamma_{LA} \cdot \cos\theta \Rightarrow \cos\phi = \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LG}}$$

Fonte: GALEMBECK, F.; **Superfícies de Polietileno, Suas Características e Adesão**. Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas. Polímeros: Ciências e Tecnologia, Campina, 1991.

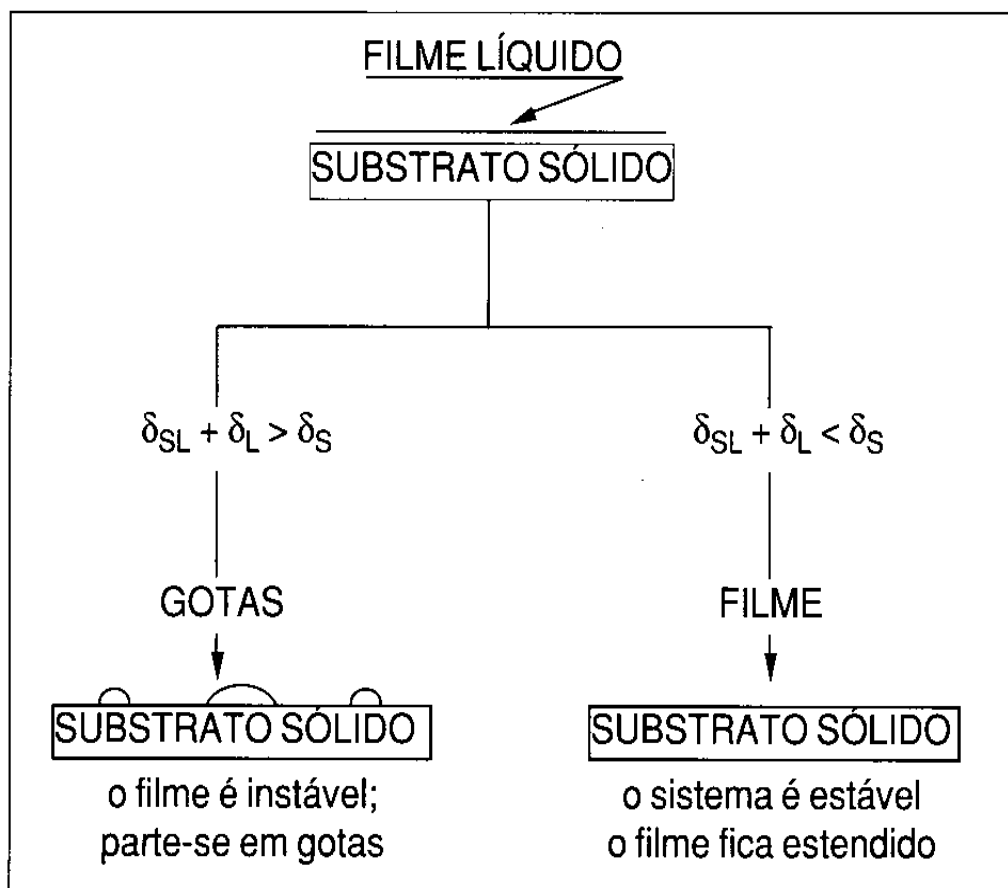
Onde o ângulo de contato entre o líquido e sólido pode ser melhor compreendido nas FIGURAS 2.42 e 2.43. Este ângulo é governado pelas forças interfaciais entre sólido (S), líquido (L) e ar (A):

Figura 2.42: Ângulo de contato θ entre um líquido e um sólido, onde γ_{SA} é a tensão superficial entre o sólido e o ar, γ_{LA} entre líquido e ar e γ_{SL} entre o sólido e o líquido. [64].



Fonte: BOHRA, H.; FLEMING, P. and JOYCE, M.; **Surfaces Energy of Coated Paper: Effect of Calendering Conditions and Relative Humidity**. Department of Paper Engineering, Chemical Engineering and Imaging, Western Michigan University, Kalamazoo. TAPPI Paper Con'09 Conference, 2009.

Figura 2.43: As tensões superficiais do líquido, do sólido e a sua tensão interfacial (δ_L , δ_S e δ_{SL}) determinam a estabilidade do filme líquido sobre a superfície [63].



Fonte: GALEMBECK, F.; **Superfícies de Polietileno, Suas Características e Adesão**. Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas. Polímeros: Ciências e Tecnologia, Campina, 1991.

Observar na FIGURA 2.43 que haverá um sistema estável onde a tensão superficial do substrato sólido (no presente estudo papel cartão) deverá ser maior do que as tensões superficiais entre o líquido e ar somado a tensão interfacial entre o líquido e o substrato sólido. O ângulo de contato (conforme FIGURA 2.42) pode ser usado para medir a tensão superficial. É desejável que o ângulo de contato seja o menor possível, pois isto assegura melhor espalhamento do líquido na área que se deseja cobrir – conforme FIGURA 2.44 [63, 64].

Dessa forma, é interessante o melhor entendimento sobre a grandeza física derivada, a tensão superficial, cujo símbolo é representado pela letra grega gama (γ). Em um líquido, cada molécula está envolvida por várias outras, onde as forças de coesão atuam mutuamente entre as mesmas; assim os átomos tendem a tomar uma posição estável e, portanto, inerte, se as forças se equilibrarem. Acontece que existe uma camada do líquido que está em contato com

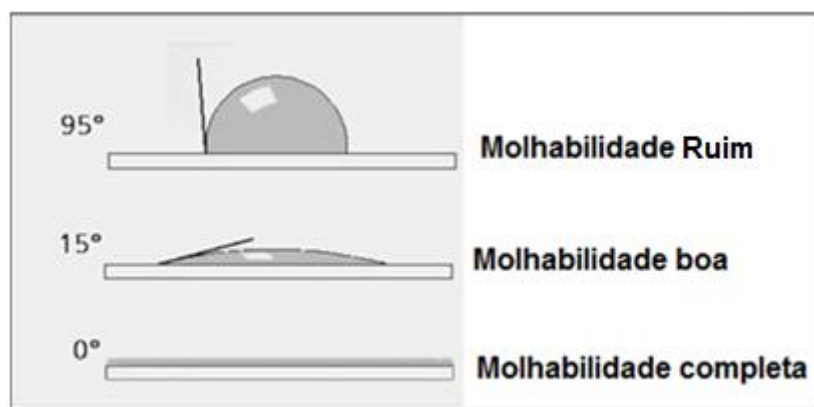
o ar. Nessa região as moléculas apresentam um desequilíbrio de forças de coesão, já que não existem moléculas acima delas. A tensão de coesão superficial, ou simplesmente tensão superficial, ocorre devido à força utilizada no equilíbrio de atração entre as moléculas que estariam acima daquela de referência, sendo, portanto dividida entre as demais, que estão abaixo e ao redor da mesma. Desse modo, a tensão superficial é um fenômeno que faz com que as forças de atração entre as moléculas da superfície sejam maiores do que aquelas entre as moléculas do restante do volume líquido [65].

A Energia de superfície de um material determina a força desta atração. Quanto maior a energia de superfície do substrato sólido, mais forte será a adesão. A força de atração entre as moléculas permite que haja um fenômeno chamado de tensão superficial, que pode ser verificado na superfície de separação entre dois fluidos não miscíveis. Mas ela depende da natureza desses compostos e da temperatura do meio [63, 66].

Quando se considera mais explicitamente duas fases, seja dois líquidos ou um líquido e um sólido, é também necessário considerar a tensão interfacial, que mede a energia necessária para que uma fase se espalhe sobre a outra. No caso específico de um líquido em repouso sobre um sólido, a forma assumida pelo líquido é dependente da sua densidade, volume, tensões superficiais do líquido e do sólido e tensão interfacial entre ambos [63].

O problema é que quando átomos ou moléculas são expostas nas interfaces, estas não tem afinidade com átomos ou moléculas diferentes. Portanto, a energia superficial ou tensão superficial (γ) é considerada um relevante fator que influencia na adesão entre o polietileno e a superfície do papel cartão [16, 58, 59].

Figura 2.44: Representação do ângulo de contato com superfícies com baixa e alta energia superficial [67].



Fonte: KRÜSS; **Contact Angle**. Advancing Surface Science. Disponível em: <<http://www.kruss.de/en/theory/measurements/contact-angle/contact-angle.html>>. Consulta realizada em 14 de agosto de 2012.

A energia superficial descreve o grau de energia com a qual as moléculas da superfície de um sólido atraem e permitem a adesão de um fluído (no caso do presente estudo é o polietileno no estado fundido que se deposita como um filme na superfície do papel cartão) [4, 62].

Materiais apolares como os hidrocarbonetos, como no caso do Polietileno, apresentam tensão superficial das mais baixas existentes, em torno de 20 mJ/m^2 [63]. Pelo fato do polietileno apresentar baixa tensão superficial, não adere facilmente a outras superfícies. Por esta razão, para que o polietileno tenha compatibilidade com outras superfícies, freqüentemente, é necessário realizar tratamentos de superfície oxidativos. Estes tratamentos geram grupos polares na superfície de modo a melhorar a adesão de um material ao outro [60, 63].

2.5 TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIES

As interações entre a superfície do papel cartão e o polietileno envolvem muitos fenômenos de superfície. A estrutura física e química da superfície do papel cartão como rugosidade e energia superficial, influenciam muito na adesão do polietileno. Também a energia superficial e polaridade do polietileno afetam a propriedade de adesão.

Um material será umectado, se sua energia de superfície for mais alta do que a do líquido (no caso o polietileno no estado fundido) que entra em contato com papel cartão, caso contrário, haverá um problema de adesão. Para que o papel cartão possa ser umectado corretamente é necessário elevar a sua energia de superfície, através de tratamentos de superfície, que podem ser através do Tratamento Corona, com chama, etc. Pois todos os métodos de tratamento de superfície promovem reações que modificam quimicamente a superfície do substrato [63].

As superfícies quando expostas ao ambiente podem sofrer adsorção de gases e água no âmbito molecular e as condições superficiais também podem ser modificadas por processos de oxidação [9].

O polietileno é uma poliolefina, polímero composto por carbono e hidrogênio, apresentando maiores dificuldades de adesão, porque é apolar, ou seja, incompatível com materiais que são polares [68]. Por isto se devem fazer os tratamentos de superfícies tanto no papel cartão como no polietileno para modificar a polaridade dos materiais e assim fazer com que os mesmos tenham maior adesão.

Na superfície do papel cartão – no caso da cobertura (coating do papel), a tensão superficial também pode ser modificada, dependendo da composição da receita da tinta de revestimento [64, 69].

Na produção da embalagem Longa Vida, são realizados tratamentos de superfície durante o processo de Laminação, como o uso de queimadores (tratamento com chama) e aplicação de ozônio. Estes são feitos para modificar a polaridade do papel cartão e do polietileno para que ocorra o fenômeno explicado na FIGURA 2.43 [6, 54, 66].

Durante a Laminação a superfície do papel cartão primeiramente passa por um tratamento de superfície. Este tratamento é feito com o uso de queimadores (tratamento com chama) que oxidam a superfície do papel cartão de modo a melhorar a adesão do polietileno [54, 70].

O equipamento que faz o tratamento com chamas é simples, consiste em uma ou mais chamas (conforme FIGURA 2.45) que são mantidas a uma distância fixa da superfície do

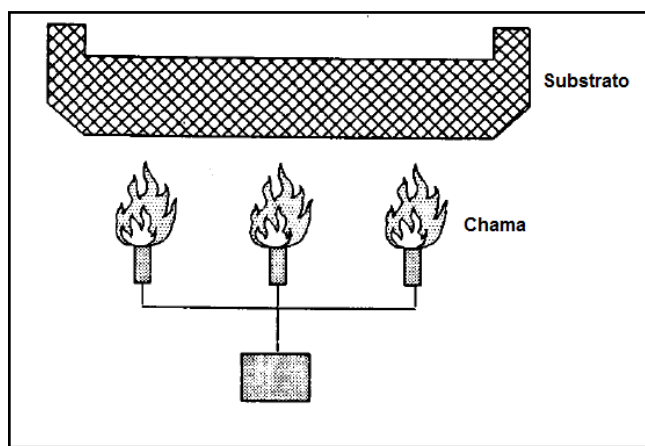
papel cartão. As variáveis que influenciam neste tratamento incluem: temperatura, distância a partir da amostra e velocidade da Laminadora. Esta técnica enriquece a superfície do papel cartão com oxigênio [16].

O tratamento com chama feito sobre a superfície do papel cartão converte a superfície em uma superfície mais polar, resultando assim em um aumento da tensão superficial e conseqüentemente tem aumento do molhamento da superfície do papel cartão.

A chama utilizada no tratamento da superfície é produto da combustão entre um combustível (metano, butano ou propano) e um elemento oxidante (ar). Esta combustão produz uma reação exotérmica, na qual as moléculas de oxigênio são dissociadas em átomos de oxigênio livres, que bombardeiam a superfície do material. Esse processo forma centros ativos e grupos reativos que favorecem o molhamento e a adesão química [9].

Para que a adesão ocorra é necessário que o polietileno apresente menor tensão superficial que o papel cartão [9, 59].

Figura 2.45: Tratamento com chama [16].



Fonte: GARBASSI, F., MORRA, M., OCCHIELLO, E.; **Polymer Surfaces: From Physics to Technology**. John Wiley & sons Ltd, West Sussex, 1998.

A superfície do papel cartão também pode ser tratada pelo processo corona, inventado pelo engenheiro dinamarquês Verner Eisby em 1951, é, resumidamente, uma descarga elétrica de alta frequência aplicada à superfície do papel cartão. Durante o tratamento de descarga corona, os elétrons são acelerados contra a superfície, causando a ruptura das longas cadeias moleculares que produzirá uma multiplicidade de ligações abertas e, assim, valências livres são formadas. Estas são então capazes de formar grupos carbonilas com os átomos do ozônio criado pela descarga elétrica, que propiciará uma melhoria na adesão do polietileno. Quanto

maior a descarga de elétrons, mais rupturas de cadeias moleculares acontecerão, mais pontos de adesão serão criados e melhor será a adesão [71].

Já a superfície do polietileno é tratada com ozônio. Pois as superfícies de poliolefinas, como é o caso do polietileno, podem ter aumento na sua adesão por tratamentos de superfície que modificam esta quimicamente. O Polietileno de baixa densidade é apolar e o ozônio modifica a sua polaridade, gerando grupos polares. Sem o tratamento o polietileno não terá adesão satisfatória [6, 60, 72].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

Neste trabalho, utilizaram-se bobinas de papel cartão da Klabin em diferentes condições de superfície:

- Papel cartão revestido com tinta couché com uso de látex estireno butadieno;
- Papel cartão revestido com tinta couché com uso de látex estireno acrílico;
- Papel cartão com colagem superficial na base (Lado marrom);
- Papel cartão sem colagem superficial na base (Lado marrom).

Utilizou-se polietileno de baixa densidade (PEBD) em forma de pelletes, código BC818, fornecido gentilmente pela Empresa BRASKEM S.A. Apresenta densidade = $0,918 \text{ g/cm}^3$, com Índice de Fluidez 8 g/10 min.

3.2. MÉTODOS

As bobinas de papel cartão foram laminadas com polietileno de baixa densidade em extrusora na empresa Technocoat – Curitiba, PR, conforme mostra a FIGURA 3.1. O processo de Extrusão foi realizado nas seguintes condições de processo:

- velocidade da Extrusora/Laminadora: 150 m/min;
- Temperatura de processamento do polietileno: 320°C (similar ao usado para produção da embalagem Longa Vida);
- Para observar o efeito dos queimadores (tratamento com chama realizado na superfície do papel cartão), foram avaliadas as condições de laminação com e sem o uso dos queimadores.
- A Extrusora da Technocoat não aplica ozônio no polietileno, por este motivo este item não foi avaliado. A Justificativa é devido à baixa velocidade de operação, máxima de 200 m/min, não sendo necessária em princípio a aplicação de ozônio.

Figura 3.1: Extusora usada na empresa Technocoat.



Fonte: O Autor

3.2.1: CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE E AVALIAÇÃO DA ADESÃO:

As superfícies dos papéis cartões testados foram caracterizadas antes e após extrusão, para verificar o efeito dos tratamentos com chama. As caracterizações das diferentes condições foram avaliadas conforme as técnicas apresentadas a seguir:

3.2.1.1: Teste de Delaminação - “PEEL TEST” – Avaliação da força de adesão

A adesão entre o polietileno e a superfície do papel cartão foi avaliada através do equipamento Peel Teste (teste de delaminação) em ângulo de 180°. Este teste foi realizado em aparelho Multi Test, conforme mostra a FIGURA 3.2.

A análise foi feita de acordo procedimento da empresa Technocoat (teste de delaminação IT 59). Este procedimento prescreve o método para determinar a resistência à delaminação do filme de polietileno na superfície do papel cartão utilizando um aparelho do tipo dinamômetro, aplicando força constante e velocidade constante. A velocidade utilizada no equipamento foi de 100 mm/min.

A força requerida para separar as duas superfícies (papel cartão e polietileno) foi usada para medir a adesão [4, 73], pois a resistência à delaminação é um indicativo da resistência oferecida pelo filme de polietileno aderido à superfície do papel cartão.

Os corpos-de-prova foram cortados com largura de 1,5 cm. Nestes se colocou fita adesiva vermelha para sustentação do polietileno no momento do teste, pois sem esta fita adesiva o polietileno será “esticado” e a força indicada para separar o polietileno do papel cartão será incorreta.

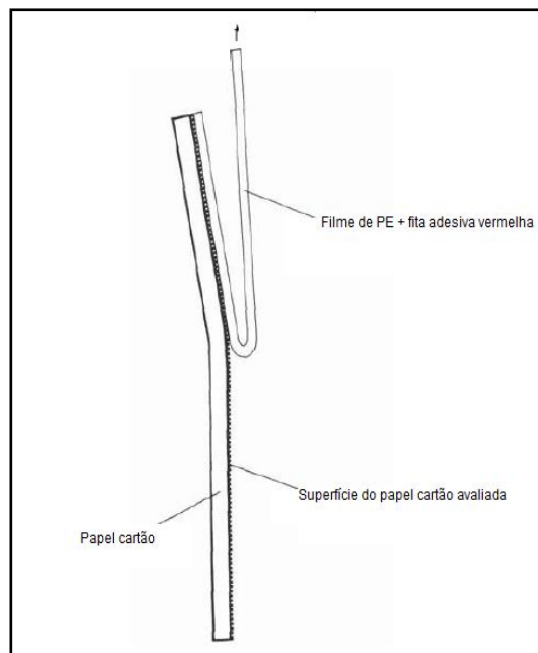
Para realizar o teste, primeiramente fez-se uma pré separação entre os materiais (papel cartão e o polietileno) usando-se solvente Thinner para liberação das pontas que seriam fixadas no equipamento durante o teste.

Para avaliação da força de adesão na cobertura do papel cartão (lado branco) o teste foi realizado a seco. Para avaliação da base do papel cartão foi necessário umedecer a base do papel cartão com água, pois sem este procedimento, as fibras celulósicas são arrancadas e, com isto, o resultado não representa a força de adesão do polietileno ao papel cartão (conforme FIGURA 3.2).

Figura 3.2: A) Equipamento Multi Test; B) Princípio do teste em ângulo de 180° , C) Corpo de prova.



(A) equipamento



(B) princípio do teste



(C) Amostra com fita vermelha

Fonte: O autor

3.2.1.2 Microscopia Confocal a Laser – análise da Rugosidade do papel cartão

Este método foi utilizado para se verificar os efeitos do tratamento superficial (tratamento com chama) no papel cartão em relação à rugosidade superficial. Esta análise fornece dados de como estão os picos e vales do papel cartão. O valor é fornecido em micrômetros (μm). Quando menor o valor, mais liso é o papel cartão [7, 62]. O parâmetro de rugosidade utilizado foi o Ra, denominado fator de rugosidade. O equipamento utilizado foi LEXT (Olympus) conforme FIGURA 3.3. O microscópio apresenta alto poder de ampliação (108 a 17.280 vezes) e alta resolução, sendo capaz de gerar imagens conforme FIGURA 3.5. A análise foi realizada na empresa Arotec (representante do equipamento no Brasil).

As vantagens da utilização deste microscópio comparada a outros métodos são:

- pouca ou quase nenhuma preparação de amostra;
- sem necessidade de metalização da amostra (comparada ao MEV – Microscópio eletrônico de Varredura);
- sem necessidade de vácuo;
- medições sem contato;
- sem danos em pontas de medição;

O princípio do equipamento baseia-se na utilização de laser, com comprimento de onda de 405 nm, com sistema ótico exclusivo para este comprimento de onda. Emprega um escâner eletromagnético, colocado na direção X, e um espelho galvanômetro na direção Y para escaneamento rápido / preciso:

Figura 3.3 Microscópio confocal a Laser [74].



Fonte: AROTET; Catálogo Microscópio Confocal a Laser. Olympus; 2012.

O revólver porta-objetivas se move em intervalos no eixo Z, conforme ilustra a FIGURA 3.4, que utiliza uma escala linear precisa de 0.8 nm.

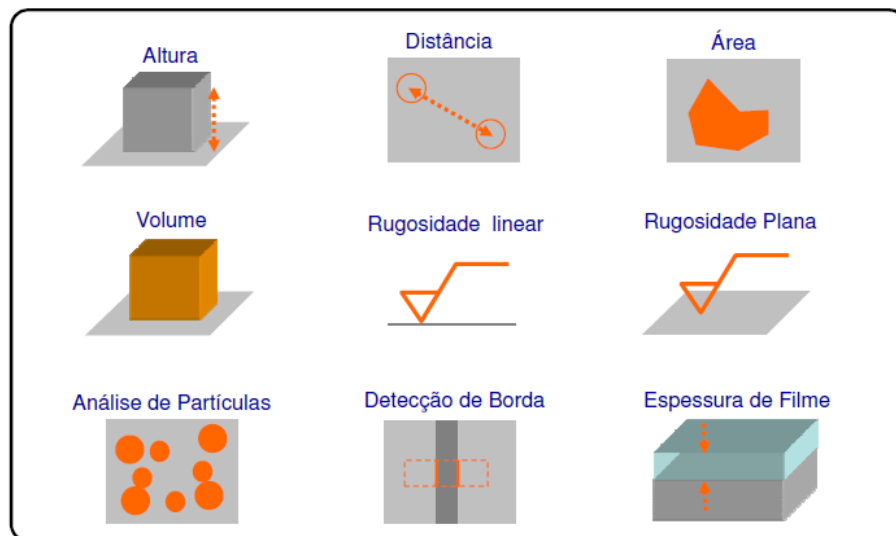
Figura 3.4: Revolver porta-objetivas do microscópio confocal a Laser [74].



Fonte: AROTET; **Catálogo Microscópio Confocal a Laser. Olympus**; 2012.

Figura 3.5: Tipos de análises pelo microscópio confocal a Laser [74].

Medições



Fonte: AROTET; **Catálogo Microscópio Confocal a Laser. Olympus**; 2012.

3.2.1.3 Tensão Superficial (ângulo de contato)

Estes testes foram realizados em Laboratórios da empresa Henkel através do método da gota. Por meio do ângulo de contato é possível determinar a energia superficial [60, 64]. O equipamento usado foi um Goniômetro, conforme norma T558 – om – 06 (Molhabilidade da superfície e absorção de materiais usando o teste de ângulo de contato).

A determinação de ângulos de contacto é extremamente sensível a modificações da superfície, pois o ângulo só depende do que existir em uma película muito fina do substrato, de ordem de 1 nanômetro de espessura. Isto é, mudando-se esta pequena película, por exemplo, tornando-a polar, o ângulo de contacto será drasticamente mudado. Esta grande sensibilidade da técnica também é uma desvantagem, já que não permite distinguir uma modificação muito superficial de outra mais profunda. Por esta mesma razão as determinações são muito sujeitas a pequenas quantidades de contaminantes [63].

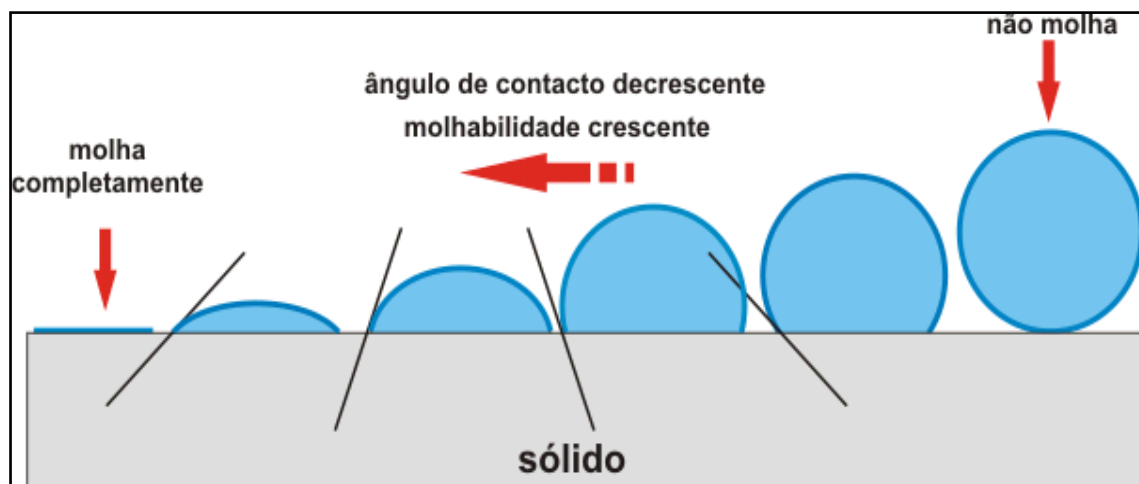
O princípio da medição consiste essencialmente em formar uma gota de líquido (em geral, água) sobre a superfície que se deseja ensaiar, e observar a forma da gota, lendo seu ângulo de contato com a superfície na qual repousa, conforme mostra a FIGURA 3.7.

A leitura do ângulo de contacto pode ser feita de várias maneiras:

- I) projetando a imagem da gota em um anteparo, traçando o seu perfil e lendo o ângulo de contacto com um transferidor;
- II) observando o perfil da gota com uma objetiva montada em um goniômetro ou transferidor, no qual é feita diretamente a leitura do ângulo;
- III) registrando a imagem da gota com um monitor de vídeo e lendo o ângulo na tela de um televisor ou do monitor de um microcomputador. Neste último caso, um *software* pode determinar o ângulo, através da digitalização da imagem do perfil da gota;
- IV) fotografando a gota com lente de aproximação e lendo o ângulo na fotografia.

No caso do presente trabalho foi medido o ângulo de contato da superfície do papel cartão com água (componente polar) e com solução de diiodometano (componente dispersa). Observou-se também a molhabilidade da superfície, onde quanto menor ângulo de contato com a água, maior a molhabilidade da superfície conforme ilustra figura 3.6.

Figura 3.6: Molhabilidade de uma superfície em relação ao ângulo de contato [75].

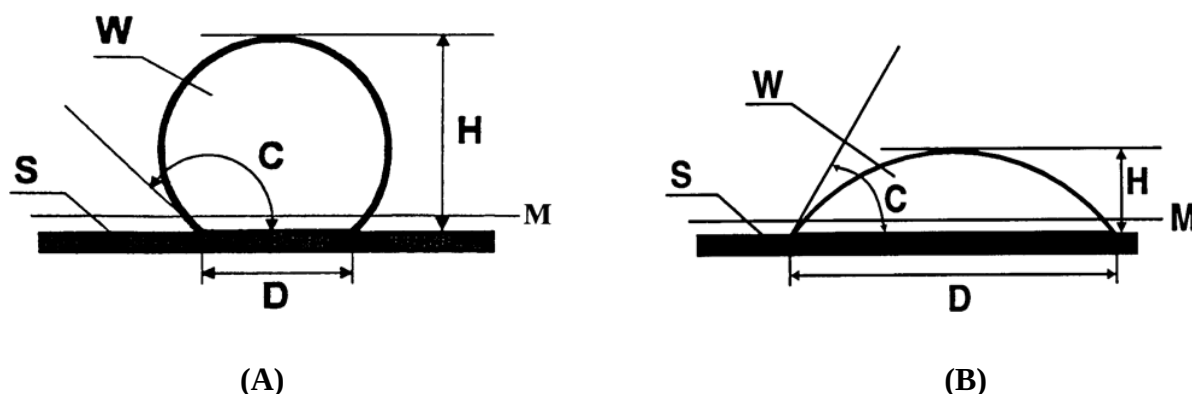


Fonte: ALHANATI, L.; Energia Superficial; Disponível em http://alfaconnection.net/pag_avsf/fqm0101.htm . Acesso em 01 de fevereiro de 2012.

A FIGURA 3.7 apresenta as principais definições do teste, conforme a norma T558:

- I) Ângulo de contato: é o ângulo formado no substrato e a tangente da gota de líquido na superfície do papel cartão, item C;
- II) Diâmetro da gota: diâmetro da superfície de contato do substrato com a gota, item D;
- III) Altura da gota: altura da gota no contato com a superfície do substrato, distância H;

Figura 3.7:Princípio da medição do ângulo de contato: W: gota de água; S: substrato sólido; H: altura da gota; C: ângulo de contato; D: diâmetro da superfície de contato com a gota; M: mínima altura da gota a ser analisada.
 (A): Substrato com baixa energia superficial com maior ângulo de contato;
 (B): Substrato com alta energia superficial com menor ângulo de contato [76].



Fonte: TAPPI; . T558 om 06 - Surface wettability and absorbency of sheeted materials using an automated contact angle tester. 2006.

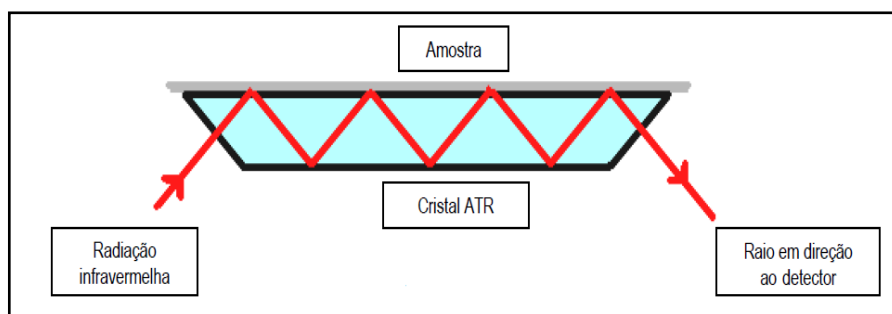
3.2.1.4 Espectroscopia de Infravermelho – Espectroscopia de reflectância Total Atenuada (ATR)

A espectroscopia de infravermelho é uma das técnicas analíticas mais comumente utilizadas para identificar os diferentes grupos funcionais que compõem as moléculas orgânicas. Estes grupos funcionais absorvem a radiação na região do infravermelho do espectro eletromagnético, em comprimentos de onda característicos dependente da natureza particular das ligações químicas envolvidas entre os átomos que compõem os grupos químicos funcionais.

Dentre os métodos de análise que utilizam os equipamentos de espectroscopia, tem os que possuem acessórios para espectroscopia de reflectância total atenuada (ATR) que têm revolucionado o processo de análise de amostras sólidas e líquidas, o que se deve principalmente ao fato deste método combater os mais desafiantes problemas obtidos nos métodos convencionais de transmissão e absorção, que são: o dispendioso preparo de amostras e a obtenção de espectros pouco reprodutíveis.

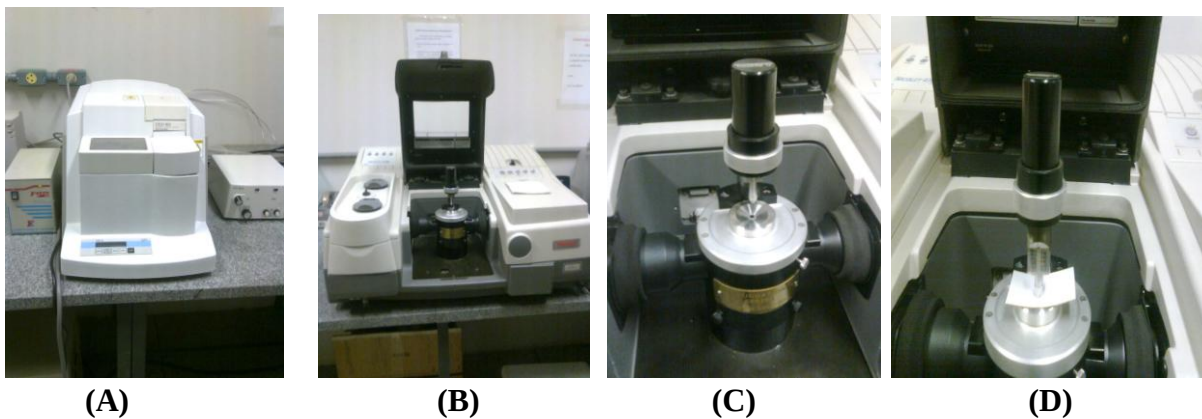
Na espectroscopia ATR, a amostra sólida ou líquida é posicionada em cima de um cristal opticamente denso com alto índice de refração. No caso da amostra sólida (superfície do papel cartão analisada) é necessário pressioná-la de modo a obter o máximo contato. A radiação que é produzida e direcionada, a um ângulo específico, pelo equipamento e que passa através do Cristal em direção à amostra é totalmente refletida em sua superfície interna. Desta forma, o feixe de luz penetrará numa camada fina da superfície da amostra absorvente ($0,5\ \mu\text{m} - 5,0\ \mu\text{m}$) e sofrerá perda de energia naqueles comprimentos de onda em que o material absorve (conforme FIGURA 3.8). A intensidade da radiação é atenuada devido às múltiplas reflexões ao longo do comprimento da amostra, ou seja, ocorre reflectância total atenuada e um espectro de superfície é produzido. A FIGURA 3.9 ilustra o equipamento da marca Nicolet empregado no presente trabalho e a forma de posicionamento da amostra.

Figura 3.8: Esquema da ATR [77].



Fonte: SOUZA, R.; **ATR: AVANÇO DA ESPECTROSCOPIA DE IR NA ANÁLISE DE MATERIAIS PLÁSTICOS**. Instituto de Tecnologia de Alimentos – ITAL; Campinas; 2009.

Figura 3.9: Equipamento Espectroscopia de ATR; (A): equipamento fechado; (B) Equipamento aberto; (C): acessório para posicionar amostra; (D): amostra de papel cartão pressionada para obtenção do espectro.



Fonte: O autor

Os espectros ATR são obtidos na mesma faixa de trabalho que os convencionais, na região do infravermelho médio que compreende os comprimentos de onda de 2,5 a 25 μm (números de onda de 4000 a 400 cm^{-1}) [77].

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para caracterização da superfície do papel cartão e análise da força de adesão, conforme as diferentes técnicas apresentadas no capítulo anterior.

4.1. Determinação da Energia Superficial

Foram avaliadas as duas superfícies do papel cartão sendo a cobertura (lado branco) e a base (lado marrom), ambas com e sem tratamento com chama.

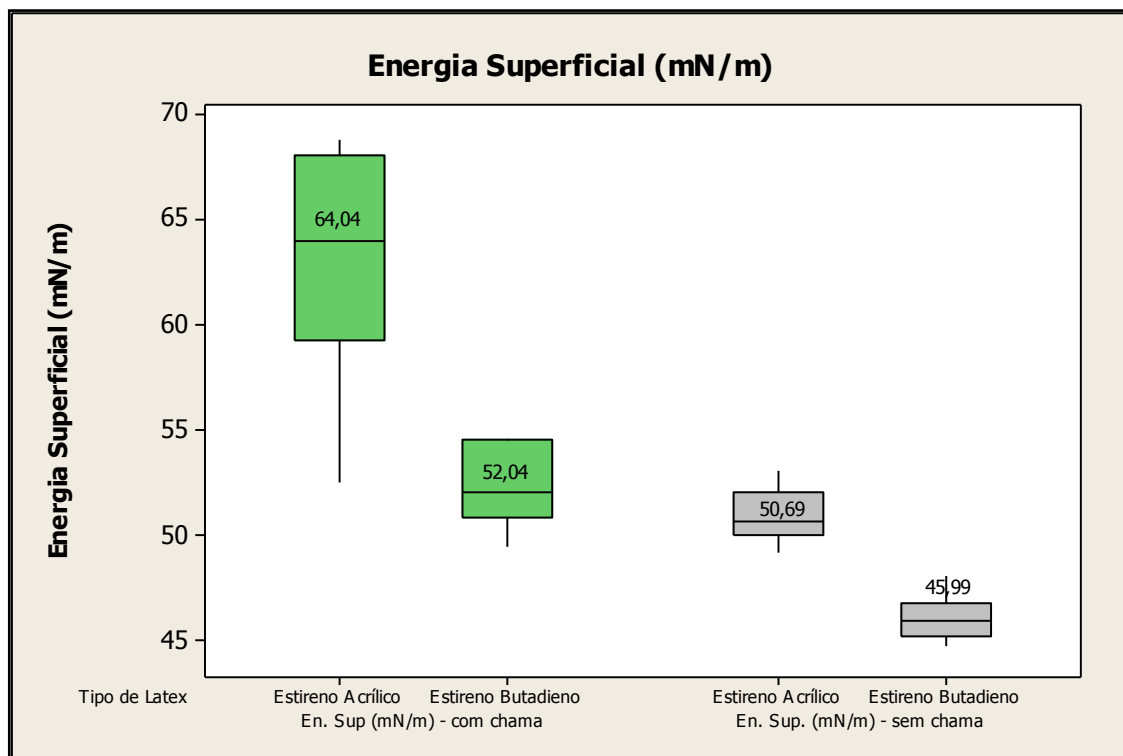
O objetivo foi verificar as diferenças entre as superfícies quando as mesmas apresentam diferenças de látex (para a cobertura do papel cartão) e colagem superficial com amido (para a base do papel cartão). Também se procurou verificar os efeitos do tratamento com chama na energia superficial.

No GRÁFICO 4.1 é possível observar que a energia superficial da cobertura do papel cartão está diretamente relacionada com o tipo de látex usado no revestimento. Ou seja, quando o “coating” do papel cartão está com látex estireno-acrílico na sua composição, o mesmo apresentará maior energia superficial. Isto porque este látex já apresenta certa polaridade mesmo sem o tratamento com chama. Observa-se que o papel com látex estireno acrílico mesmo sem o tratamento com chama apresenta energia superficial similar à superfície com o látex estireno butadieno tratado com chama.

Os valores da energia superficial aumentam quando se faz o tratamento com chama na superfície do papel cartão, pois como já descrito anteriormente, quanto menor o ângulo de contato, maior será a energia superficial do substrato sólido. O Tratamento com chama oxida a superfície do papel cartão, gerando grupos polares, que proporcionam este aumento de energia superficial, que favorece o espalhamento do polietileno no estado fundido e aumenta o trabalho de adesão [58]. Compreende-se então porque são tão comuns os tratamentos de superfície oxidativos.

O conceito é apresentado na FIGURA 2.43 onde para a condição $\delta_{SL} + \delta_L < \delta_S$ o sistema será estável, pois a tensão superficial do sólido é maior que as outras tensões envolvidas no sistema, ocorrendo o recobrimento do substrato sólido pelo líquido. Portanto quanto maior a energia superficial do substrato sólido, menor será o ângulo de contato e consequentemente melhor será a adesão do polietileno ao papel cartão [63]. A comparação entre a tensão superficial e força de adesão será feita no item 4.4. Energia superficial mostrou diferenças quando se faz tratamento de superfície, neste caso a chama.

Gráfico 4.1: Gráfico BOX PLOT da energia superficial da cobertura (lado branco) do papel cartão com látex estireno acrílico (com e sem chama) e látex estireno butadieno (com e sem chama).

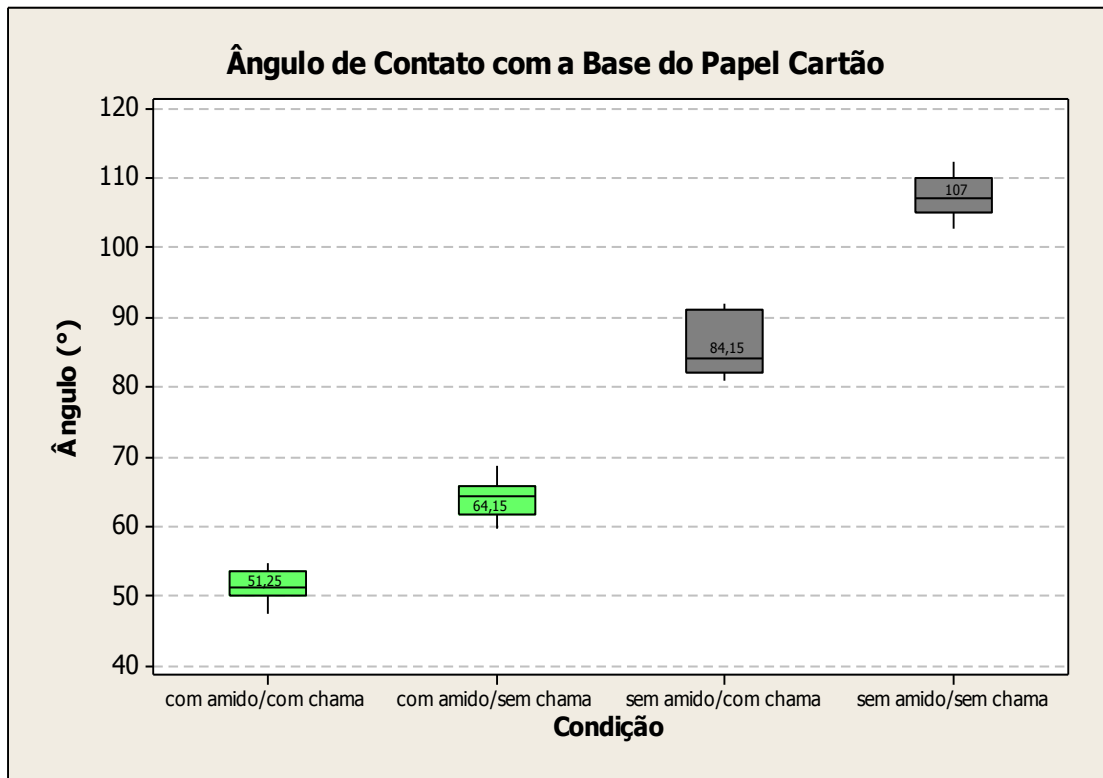


Fonte: O autor

Na superfície base (lado marrom) do papel cartão não foi possível verificar a energia superficial, pois a solução de diiodometano foi absorvida rapidamente pela base do papel cartão, e assim não foi possível verificar o valor do ângulo de contato com a solução diiodometano. Somente foi obtido o valor do ângulo de contato com a água.

O GRÁFICO 4.2 mostra que quando papel cartão apresenta colagem superficial (amido) o ângulo de contato com a água apresenta-se menor do que o papel cartão sem colagem superficial. Isto é devido ao amido ter mais afinidade com a água, pois o mesmo é hidrofílico. É possível observar que o tratamento com chama também reduziu o ângulo de contato com a água, pois o tratamento com chama oxida a superfície do papel cartão, gerando assim, grupos polares, o que melhora a afinidade com água [59].

Gráfico 4.2: Gráfico BOX PLOT do ângulo de contato da base do papel cartão (lado marrom) - COM COALGEM SUPERFICIAL E SEM COLAGEM SUPERFICIAL. Comparativo sem e com tratamento com chama:



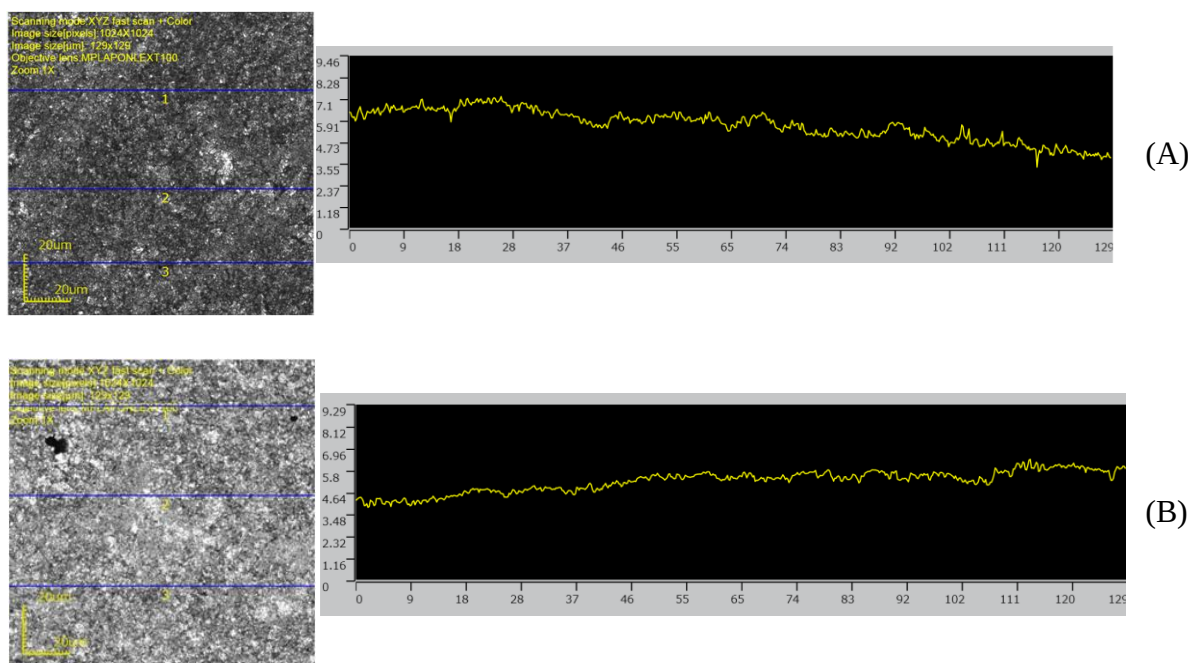
Fonte: O autor

4.2. Análise de Microscopia Confocal a Laser

Foram observadas duas superfícies do papel cartão sendo a cobertura (lado branco) e a base (lado marrom), ambas com e sem tratamento com chama. Esta análise foi feita para verificar os efeitos do tratamento com chama na rugosidade superficial para melhor entendimento da adesão de polietileno na superfície do papel cartão. As micrografias obtidas são apresentadas na FIGURA 4.1 e os valores de rugosidade são apresentados na TABELA 4.1.

A teoria da adesão mecânica explica que a rugosidade da superfície do substrato (neste caso o papel cartão) é um forte mecanismo de adesão [9]. Porém os dados da TABELA 4.1 mostram que o tratamento com chama praticamente não alterou a rugosidade da cobertura do papel cartão, como é possível observar na FIGURA 4.1. Portanto, o principal efeito deste tratamento com chama é a alteração química da superfície e não a morfológica.

Figura 4.1: Microscopia Confocal a Laser da cobertura do papel cartão (Lado branco). (A) Cobertura sem chama + perfil de rugosidade, (B) Cobertura com chama + perfil de rugosidade. AUMENTO (108 X)



Fonte: O autor

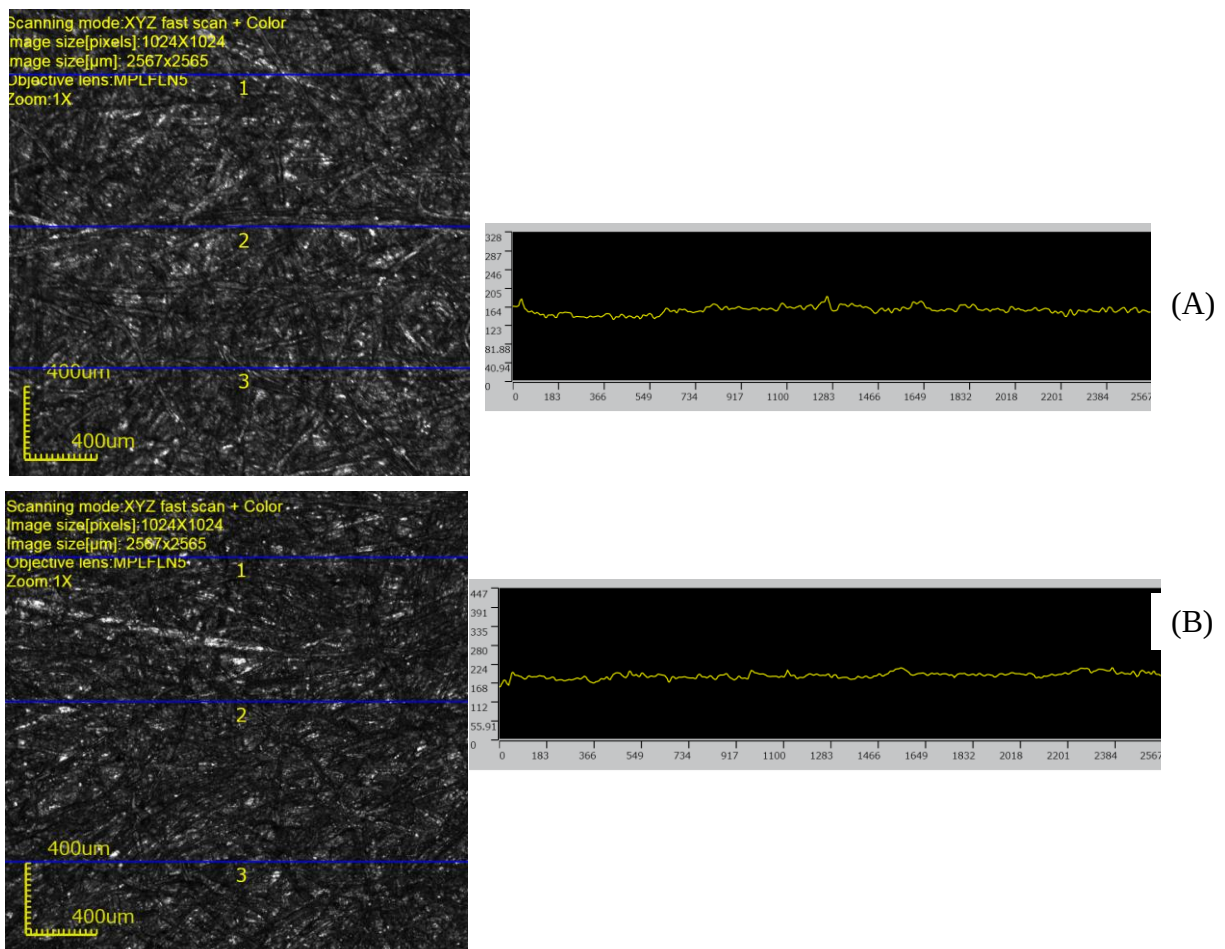
TABELA 4.1 Valores comparativos de rugosidade da cobertura do papel cartão (lado branco):

	Ra (μm)	
	Cobertura sem chama	Cobertura com Chama
Medida 1	0,273	0,269
medida 2	0,258	0,249
Medida 3	0,280	0,264
Média	0,270	0,261

Fonte: O autor

A FIGURA 4.2 apresenta as micrografias obtidas da base do papel cartão (lado marrom). O tratamento com chama também não alterou significativamente a rugosidade da base do papel cartão, como é possível observar nas figuras 4.2 (A) e (B), bem como nos parâmetros de rugosidade obtidos na TABELA 4.2.

Figura 4.2: Microscopia Confocal a Laser da base do papel cartão (Lado marrom). (A) Base sem chama + perfil de rugosidade, (B) Base com chama + perfil de rugosidade – AUMENTO (108 X)



Fonte: O autor

TABELA 4.2. Valores comparativos de rugosidade da base do papel cartão (lado marrom):

	Ra (μm)	
	Base sem chama	Base com Chama
Medida 1	5,964	5,510
medida 2	5,854	4,920
Medida 3	5,293	5,613
Média	5,704	5,348

Fonte: O autor

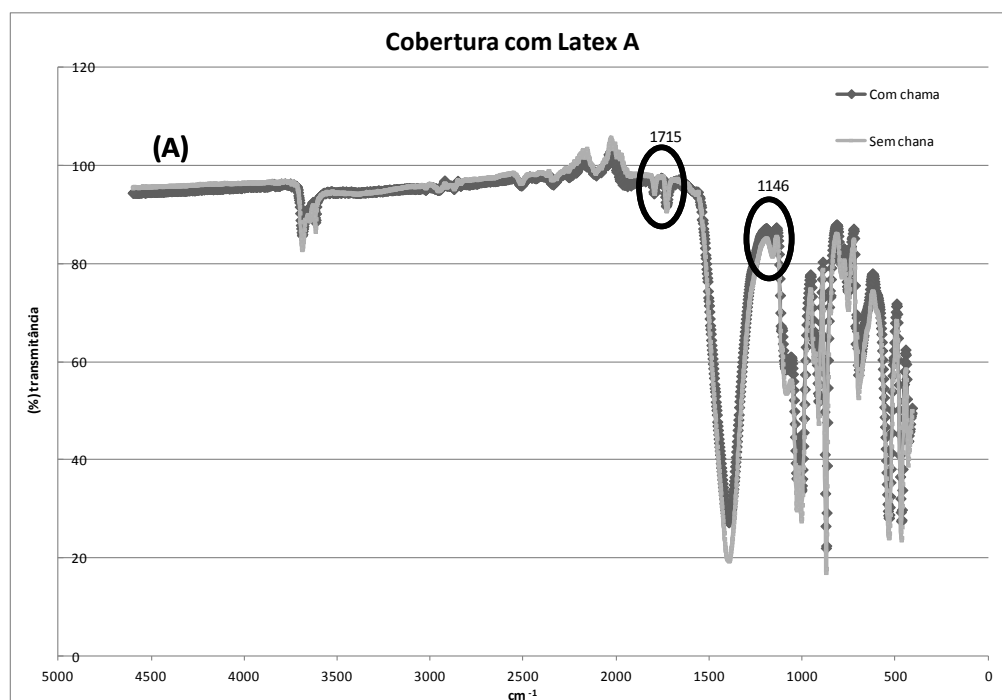
4.3. Análise de IR por ATR

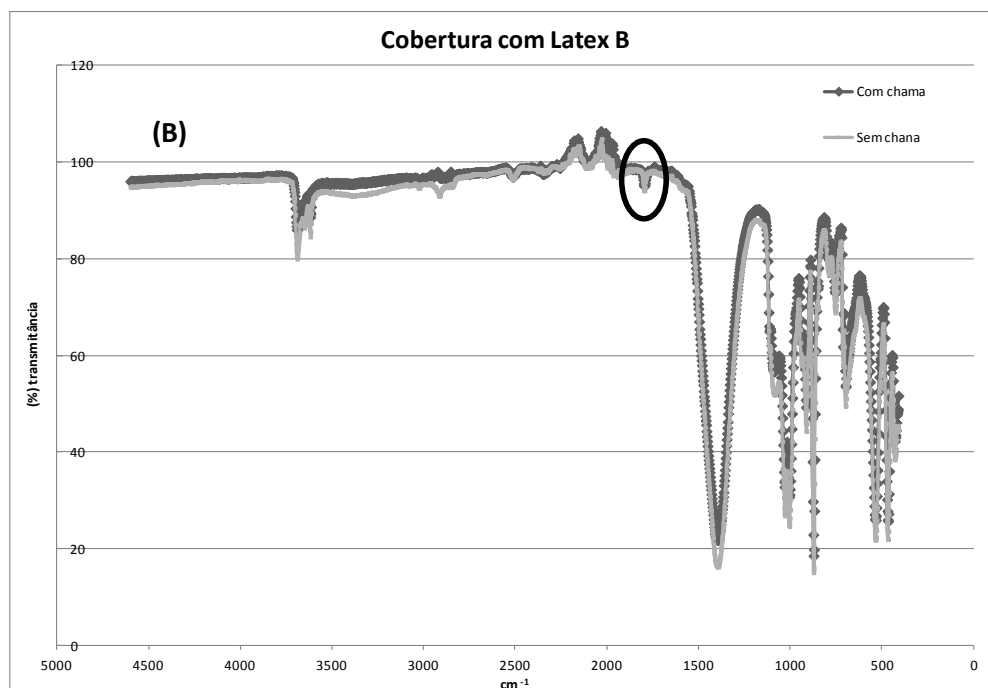
Foram observadas duas superfícies do papel cartão sendo a cobertura (lado branco) e a base (lado marrom), ambas com e sem tratamento com chama. Esta análise foi feita para se verificar a sensibilidade da técnica de IR por ATR na detecção dos efeitos do tratamento com chama em termos dos grupos funcionais [77] e se as superfícies do papel cartão (cobertura e base) apresentam diferenças nos espectro de IR por ATR quando são usados diferentes látexes na formulação da tinta de revestimento e quando a base apresenta diferenças quanto à colagem superficial, isto é, com e sem amido.

Espectros obtidos para a cobertura do papel cartão:

Observa-se na FIGURA 4.3 (A) que o látex estireno-acrílico mostrou ser derivado de éster. Nos comprimentos de onda 1715 cm^{-1} e 1146 cm^{-1} são identificados a presença de acrilatos, o que diferencia o látex estireno-acrílico do látex estireno-butadieno. Ou seja, através da técnica de IR por ATR foi possível identificar as diferenças entre látex. Porém a técnica não permitiu a identificação de diferenças entre os grupos funcionais da superfície devido ao tratamento com chama.

Figura 4.3: Espectros na região do infravermelho: (A) cobertura do papel cartão com látex estireno acrílico – com e sem chama, (B) cobertura do papel cartão com látex estireno butadieno – com e sem chama.





Fonte: O autor

As TABELAS 4.3 e 4.4 mostram as identificações dos principais picos nos espectros para a cobertura do papel cartão.

TABELA 4.3: Identificação dos espectros da cobertura do papel cartão com látex estireno-acrílico:

Numero de onda (cm ⁻¹)	Atribuição da banda
1400 / 871 / 710	Banda característica do carbonato de cálcio
875	C = O
1110 a 1000	caulim
1715	C = O - acrilato
1800	C = C do Estireno
1160	molécula de celulose e hemicelulose
1104	
1028	
1146	C - O parte do Acrilato
759	C - H
698 E 759 E 1715	C - H parte do estireno
685	Ligação C-C do anel
907	Estireno C-H
1580, 1495 e 1468	Deformação axial ainda ligação C-C, do anel

Fonte: O autor

TABELA 4.4: Identificação dos espectros da cobertura do papel cartão com látex estireno-butadieno:

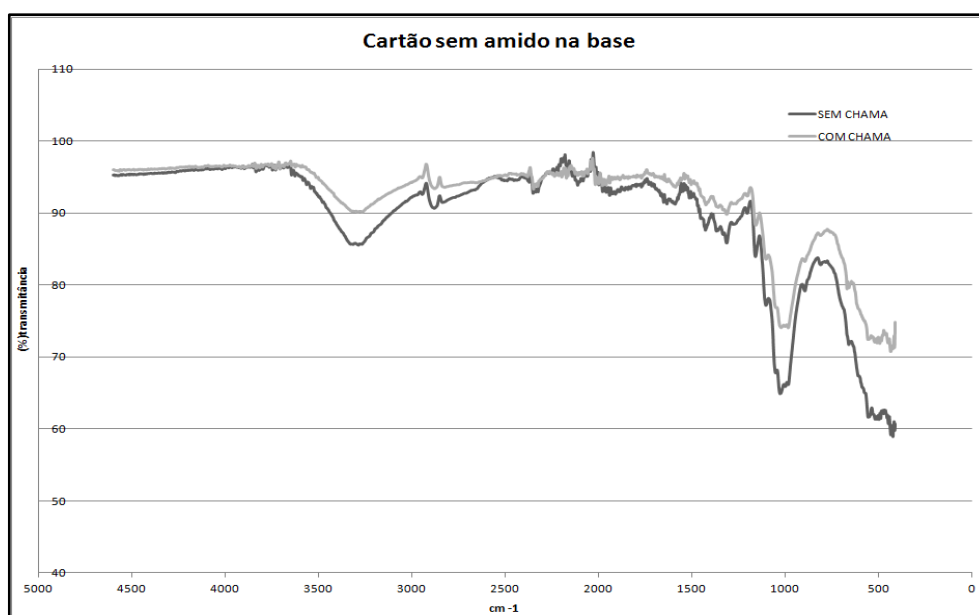
Numero de onda (cm^{-1})	Atribuição da banda
1400 / 871 / 710	Carbonato de calcio
1800	c = c do estireno
1110 a 1000	caulim
1160	molécula de celulose e hemicelulose
1104	
1028	
875	
759	C - H
698 E 759 E 1715	C - H parte do estireno
685	Ligação C-C do anel
907	Estireno C-H
1580, 1495 e 1468	Deformação axial ainda ligação C-C, do anel

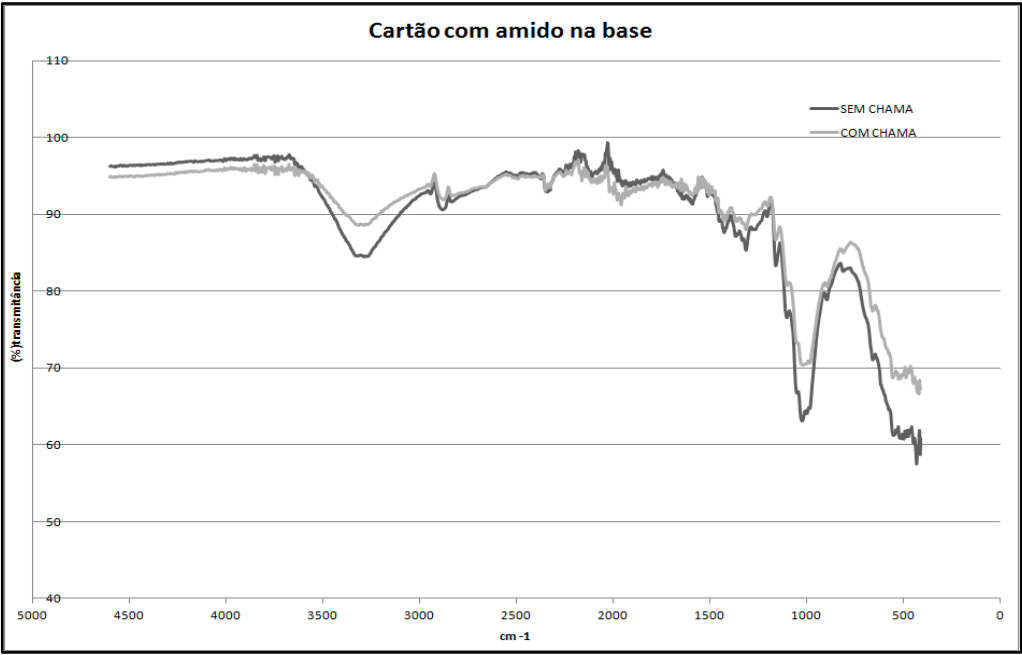
Fonte: O autor

Espectros obtidos para a base do papel cartão:

Basicamente os espectros da FIGURA 4.4 mostram-se similares a espectros já interpretados, característicos da celulose e papel [78, 79]. Para a base do papel cartão (lado marrom) não foi possível identificar diferenças quanto à presença ou ausência do amido através deste método, sendo o espectro em ambos os casos o característico de polpa celulósica. Também não foi possível verificar diferenças nos grupos funcionais devido ao tratamento com chama, como já mencionado para a cobertura.

Figura 4.4: Espectros na região do infravermelho: (A) base do papel cartão sem amido – com e sem chama, (B) base do papel cartão com amido – com e sem chama.





Fonte: O autor

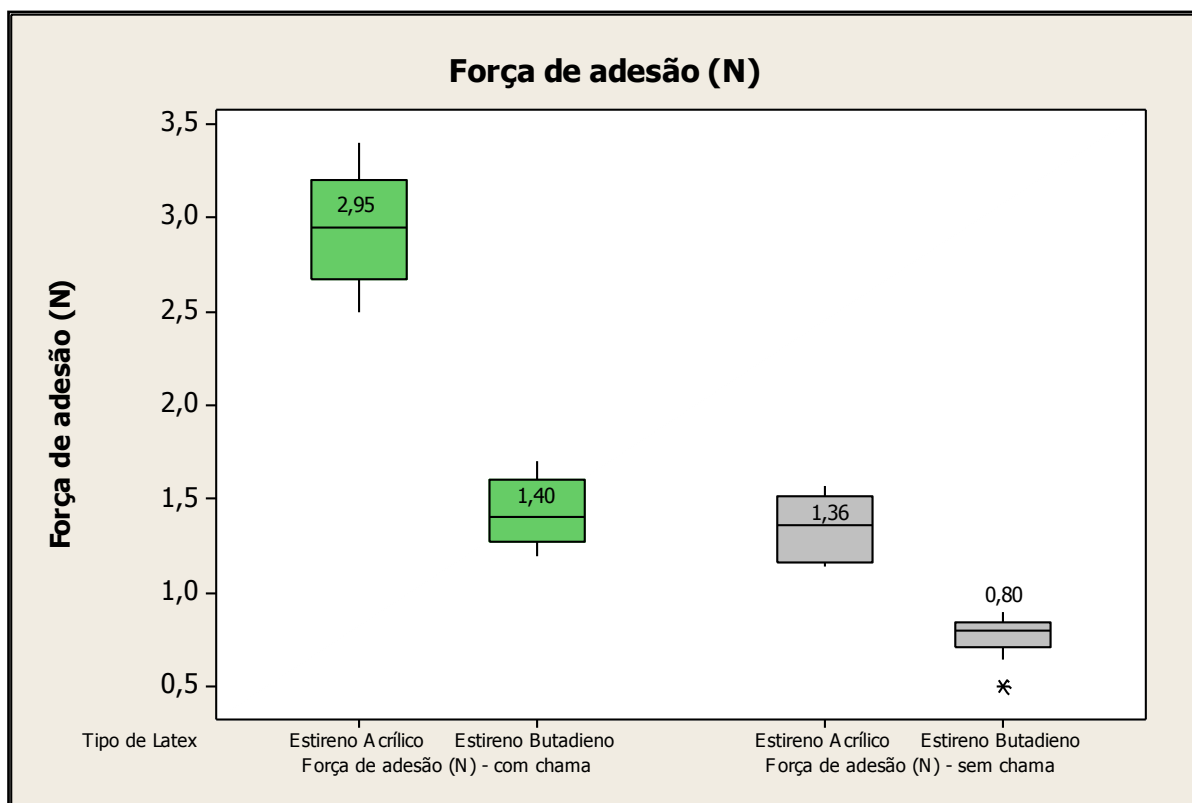
4.4. “PEEL TEST” (força de adesão do PEBD/PAPEL CARTÃO):

Nos testes de adesão com polietileno foram analisadas as duas superfícies do papel cartão sendo a cobertura (lado branco) e a base (lado marrom), ambas sem e com tratamento com chama. Para a cobertura do papel cartão foram avaliadas duas receitas de “coating”, uma com látex estireno butadieno e outra com látex estireno acrílico. Para a base do papel cartão, foram avaliadas duas condições: com e sem colagem superficial com amido.

Conforme mencionado no item 3.2.1.1 a análise da força de adesão foi realizada em equipamento Peel Test em ângulo de 180°, tendo sido testados 10 corpos de prova de cada situação. Para avaliação da base foi necessário molhar o corpo de prova à medida que o teste era realizado, para não ocorrer arrancamento de fibras – o que iria acarretar em erro no resultado. Foi aplicada fita adesiva nas amostras para realização do teste de adesão, para dar sustentação ao polietileno.

O GRÁFICO 4.3 apresenta os resultados de força de adesão entre o polietileno e cobertura do papel cartão para as quatro condições envolvendo os dois diferentes látex com e sem tratamento com chama. É possível verificar que sem tratamento de superfície no papel cartão (tratamento com chama), a adesão é fraca para o látex estireno-butadieno. Observa-se também que este tratamento melhorou significativamente a força de adesão para a cobertura com este látex. Para a cobertura do papel cartão, a adesão melhora significativamente quando se tem na composição da tinta de revestimento o látex estireno-acrílico. Este látex, mesmo sem tratamento com chama, propicia valores de adesão similares à superfície com látex estireno-butadieno tratado com chama. Para a cobertura com látex estireno-acrílico sem tratamento com chama o resultado da força de adesão foi praticamente o dobro da condição equivalente com o látex estireno-butadieno, pois o látex estireno- acrílico já apresenta certa polaridade $C = O$, mesmo sem o tratamento com chama [35]. Pode-se observar que o tratamento com chama praticamente dobra o valor da força de adesão para ambos tipos de látex.

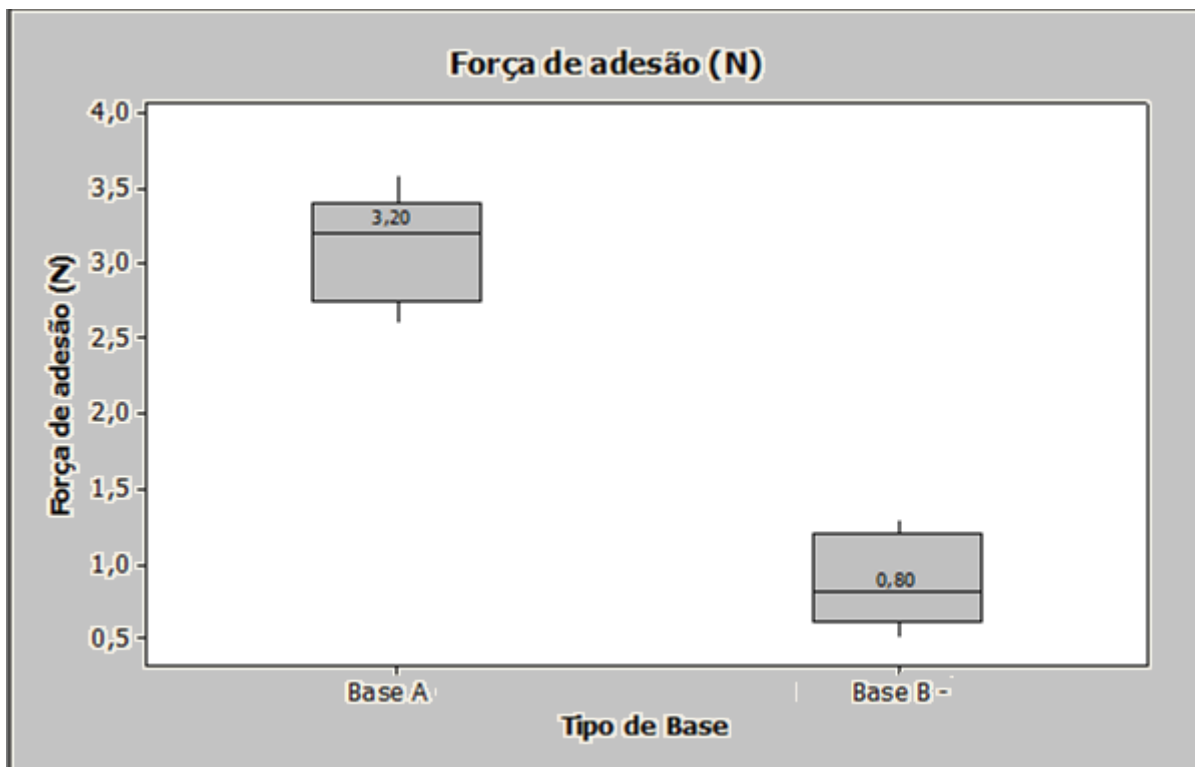
Gráfico 4.3: Gráfico Box Plot valores da força de adesão: cobertura do papel cartão com látex estireno-acrílico (com e sem chama) e cobertura do papel cartão com látex estireno-butadieno (com e sem chama).



Fonte: O autor

O GRÁFICO 4.4 apresenta os resultados de força de adesão entre polietileno e a base do papel cartão (lado marrom) com e sem colagem superficial (com amido), ambas as condições tratadas com chama. Para a base do papel cartão (lado marrom), observa-se que sem a colagem superficial com amido a força de adesão é maior. Neste caso entende-se que a colagem superficial causa maior nivelamento da superfície do papel cartão, deixando-a mais lisa e, por isto, a força de adesão é menor. Desta forma é importante controlar os níveis adequados de amido na superfície do papel cartão, pois a colagem superficial é necessária na produção do papel cartão de forma a controlar, por exemplo, o desprendimento de fibras da base e o encanoamento. Assim, o tratamento com chama também é essencial para a base do papel cartão, pois a força de adesão ao polietileno sem este tratamento é praticamente nula.

Gráfico 4.4: Força de adesão: base A - papel cartão sem amido e tratado com chama; base B – papel cartão com amido e tratado com chama.



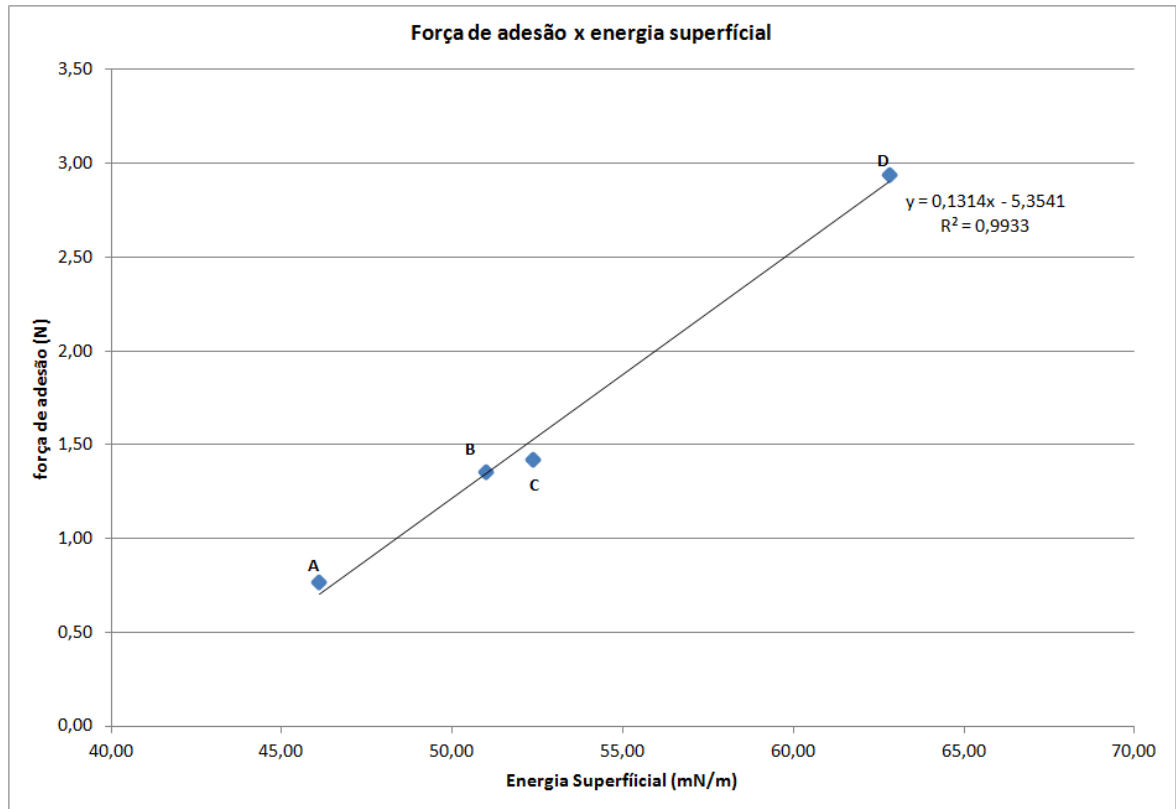
Fonte: O autor

O GRÁFICO 4.5 apresenta o gráfico da força de adesão entre polietileno e papel cartão em função da energia superficial para a cobertura do papel cartão com os dois tipos de látex, estireno-butadieno e estireno-acrílico, com e sem tratamento com chama. Observa-se que há um excelente ajuste linear entre a força de adesão e a correspondente energia superficial do papel cartão, com um coeficiente de correlação é de 0,99. Esta correlação explica porque a cobertura do papel com látex estireno-acrílico sem tratamento com chama apresentou força de adesão praticamente igual ao látex estireno-butadieno tratado com chama, pois suas energias superficiais são muito próximas.

O GRÁFICO 4.5 também mostra claramente a razão da força de adesão para a cobertura com estireno-acrílico tratado com chama ser significativamente superior às demais condições, pois sua energia superficial é também muito superior às outras três superfícies.

Conforme apresentado na FIGURA 2.43, se $\delta_{SL} + \delta_L < \delta_S$ o sistema será estável e ocorrerá o recobrimento do substrato sólido pelo líquido [63]. Portanto quanto maior a energia superficial do substrato sólido, menor será o ângulo de contato e consequentemente melhor será a adesão do polietileno ao papel cartão. Desta forma é possível explicar que a energia superficial é um excelente indicativo para a força de adesão.

Gráfico 4.5: Força de adesão x energia superficial para a cobertura do papel cartão nas quatro condições: (A) látex estireno-butadieno sem chama, (B) látex estireno-butadieno com chama, (C) estireno-acrílico sem chama e (D) estireno acrílico com chama.



Fonte: O autor

4. CONCLUSÕES

As principais conclusões extraídas dos resultados do presente trabalho são:

- A energia superficial da cobertura do papel cartão (lado branco) com látex estireno-acrílico se mostrou superior à energia da cobertura com látex estireno-butadieno.
- Para os dois tipos de látex, a energia superficial praticamente dobra seu valor após o tratamento com chama.
- A força de adesão entre polietileno e o papel cartão se mostrou superior para a cobertura com látex estireno-acrílico comparada à condição com látex estireno-butadieno.
- A força de adesão entre polietileno e a cobertura do papel cartão apresentou relação praticamente linear com a energia superficial da cobertura para as quatro condições avaliadas: látex estireno-butadieno com e sem tratamento com chama e látex estireno-acrílico com e sem tratamento com chama.
- A força de adesão da base do papel cartão (lado marrom) ao polietileno se mostrou inferior para a condição com colagem com amido, principalmente em virtude da menor rugosidade propiciada pela incorporação deste.
- A energia superficial da cobertura do papel cartão se mostrou um indicativo direto da qualidade da força de adesão ao polietileno.
- A técnica de avaliação da rugosidade, através de microscópio confocal a laser, mostrou que o tratamento com chama não altera a rugosidade superficial do papel cartão. Isto comprova que a melhoria da adesão ocorre devido à formação de grupos polares na superfície do papel cartão, elevando a energia superficial e, conseqüentemente, melhorando a adesão de polietileno.
- Os espectros de infravermelho por ATR permitiram identificar qual o tipo de látex presente na cobertura do papel cartão. Entretanto, esta técnica não foi sensível para detectar alterações químicas nas superfícies do papel devido ao tratamento com chama e nem distinguir a base do papel cartão com ou sem colagem com amido.
- A análise de adesão de polietileno, realizada através de equipamento Peel Test em ângulo de 180°, se mostrou uma boa alternativa para determinar a força de adesão, como alternativa à análise visual, que depende muito do analista, do modo que se faz o teste e das características ligadas à fabricação do papel cartão.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS:

- [1] BARBOSA, P. R.; DIAS, R.G.; **A Embalagem como Diferencial Competitivo nas Organizações**. Administração de Empresas com Habilitação em Marketing São Paulo, 2007.
- [2] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE POLIMEROS; **Curso Polímeros para Embalagem**; São Paulo, 2003.
- [3] CEMPRE; Fichas técnicas: **Embalagem Longa Vida**. Disponível em <http://www.cempre.org.br/fichas_tecnicas.php?lnk=ft_emp_longa_vida.php>. Acesso em 20 de dezembro de 2010.
- [4] WELANDER, M. and RIGDAHL, M.; **Determination of the Adhesion Between Low Density Polyethylene and Coated Paper**. Chalmers University of Technology, STFI, Nordic Pulp and Paper Research Journal no. 2/1 987, Stockholm, 1987.
- [5] TETRA PAK; **Embalagem Longa Vida**. Disponível em: <http://www.tetrapak.com/pt/meio_ambiente/informacao_geral/as_nossas_operacoes/Pages/default.aspx>. Acesso em 03 de janeiro de 2011.
- [6] CHENEY, G.; SYLVESTER, R., **Factors Affecting Adhesion in the Extrusion Coating Process**. Cincinnati – USA, 2002.
- [7] DICKSON, R. and LEPOUTRE, P.; **Mechanical Interlocking in Coating – Paper/Board Adhesion**. University of Maine, Coating Conference, Maine – USA, 1996.
- [8] TETRA PAK; **Embalagem Longa Vida**. Disponível em: <http://www.tetrapak.com.br/eu_transformo_com_a_tetra_pak/#/100+por+cento+reciclavel/>. Acesso em 13 de dezembro de 2010.
- [9] BIZZARRO, R.; **Moldelamento do Desempenho Mecânico Interfacial da Resina SCA Utilizada na Colagem de Cerâmica Sanitárias sob Diferentes condições de Porosidade e Temperatura**. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Francisco, Itatiba – SP, 2005.
- [10] TETRA PAK; **Embalagem Longa Vida**. Disponível em: <<http://www2.furg.br/projeto/portaldeembalagens/tres/tetrapak.html>>. Acesso em 12 de dezembro de 2010.
- [11] FILHO, A.C., CIFUENTE, E.D., DIOGO, R.M., **Tecnologia de Impressão Flexografica**. Escola SENAI Theobaldo De Nigris, Edição 3, São Paulo, 2003
- [12] SOUZA, F. C. **Sistema de impressão Flexografica**. Disponível em: <<http://www.fernandocaparroz.kit.net/flexografia/flexografia.htm/>>. Acesso em: 5 de janeiro. 2011.

- [13] FILHO; A. C. P., **Tipos de impressão e defeitos**. Curso de especialização em papel e celulose. São Paulo, 2004.
- [14] GOLLMANN, G., **Pigmentos para revestimento e sua influência na impressão OFFSET**. III Seminário de clientes, Guaratinguetá SP, 2009.
- [15] MATTA, M.; **Plastificação e Laminação**. SENAI – Escola SENAI Theobaldo de Nigris, Edição 66, São Paulo, 2009.
- [16] GARBASSI, F., MORRA, M., OCCHIELLO, E.; **Polymer Surfaces: From Physics to Technology**. John Wiley & sons Ltd, West Sussex, 1998.
- [17] LOPES, A. G.; TENA, M. T.; **Study of multilayer packaging delamination mechanisms using different surface analysis techniques**. Department of Chemistry, University of La Rioja, C/Madre de Dios 51, E-26006 Logroño, La Rioja, Spain, 2009.
- [18] PORTAL SÃO FRANCISCO: **Polietileno**; Disponível em: < <http://www.portalsaofrancisco.com.br/alfa/plasticos/polietileno.php>>. Acesso em: 25 de janeiro de 2011.
- [19] PEREIRA, S.; **Análise das propriedades mecânicas do polietileno de alta densidade**. Centro Paula Souza, Faculdade de Tecnologia da Zona Leste, São Paulo, 2010
- [20] TETRA PAK; **Embalagem Longa Vida**. Disponível em: < <http://www.mediagroup.com.br/HOST/TetraPak/2011/port/ra/06.htm>>. Acesso em 05 de fevereiro de 2013.
- [21] GULLICHSEN, J.; FOGELHOLM, C.; **Papermaking Science and Technology – Chemical Pulping – Book A**, Helsinki, Finland, Fapet Oy, 1999.
- [22] SANTO, C. P.; REIS, I. N.; MOREIRA, E. B.; BRASILEIRO, L. B.; **Papel como se fabrica**. Química Nova Escola, São Paulo, 2001
- [23] SALES, G.; **Processo de Fabricação de Celulose e Papel**. Klabin, Telêmaco Borba – PR, 2009.
- [24] FARDIM, P., **Papel e Química de Superfície Parte I – A superfície de fibra e a química da parte úmida**. O Papel. São Paulo, 2002.
- [25] VIEIRA, O; **Construção de modelos Empíricos e Projeto da Operação de uma máquina de produção de Cartão de Embalagem**. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2003.
- [26] LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTERIRO, E. E.; **Caracterização dos Polímeros**. E-PAPERS. Rio de Janeiro, 2001.

[27] IPT; **Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica**. SENAI – Escola SENAI Teobaldo De Nigris. Volume I. 2º Edição. São Paulo, 1988.

[28] CELULOSE ONLINE. **Produção da Celulose**. Disponível em:<<http://www.celuloseonline.com.br/>>. Acesso em 11 de novembro de 2012.

[29] TOIVAKKA, M.; **A simulation model to predict coating coverage**. Paperi ja Puu – Paper and Timber, Vol. 83, n1. 2001.

[30] FARDIM, P., **Papel e Química de Superfície Parte II – Revestimento e printabilidade**. O Papel. São Paulo, 2002

[31] CORANTES; **Corantes e Auxiliares**. Disponível em: <<http://www.quimanil.com.br>>. Acesso em 15 de outubro de 2012.

[32] OMYA. **Carbonato de cálcio na Indústria de Papel**. Seminário de Clientes, janeiro, 2007.

[33] KAN, C. S. and VAN, R.L.; **Measurement of Latex Surface Energy and its Role in Paper Coating Applications**. Dow Chemical, Midland – USA, 2003.

[34] ALMEIDA, M., **Metodologias de avaliação de minerais para a Indústria de Papel**. Escola SENAI Teobaldo De Nigris, IPT, São Paulo, 1991.

[35] VOLPINI, O. M; **Látex Estireno Butadieno e Estireno Acrílico**. BASF, Guaratinguetá SP, 2010.

[36] BASF; Seminário para Clientes, Curitiba, 2011.

[37] NISSI, M.; KUUSIPALO, J.; KIMPIMÄKI, T.; SAVOLAINEN, A.; **Adhesion in Extrusion Coating of Dispersion Coated Paper / Paperboard**. Polymers, Laminations & Coating Conference, Tampere University of Technology, Tampere – Finland, 1997.

[38] GARCIA, D., **Componentes para tinta de revestimento**. Apresentação para clientes, Telêmaco Borba, 2008.

[39] VOLPINI, O. M., **Revestimento em Cartão Duplex**. Seminário do BASF para Clientes. Curitiba, 1997.

[40] ANDRADE, A.; **Química da Parte Úmida**. Faculdade FATEB, Telêmaco Borba – PR, 2009.

[41] CORNPRODUCTS; **Boletim técnico amido modificado Fluidex SS-28**. São Paulo, 2005.

- [42] Curso Revestimento, Tratamento Superficial e Acabamento. **Ligantes para revestimento**. Treinamento Celulose e Papel, São Paulo, 2004
- [43] MARIUSSI, J.; **Ligantes sintéticos para revestimento do papel**. Curso de especialização em celulose e papel, agosto, 2004.
- [44] POLIBRASIL RESINAS. **O Polietileno**. São Paulo: 2008. Disponível em: <<http://polibrasilresinas.com.br>>. Acesso em: 14 nov. 2010.
- [45] PINHEIRO, L.; **Processamento de Materiais Poliméricos**. Curso Mestrado, UEPG (Universidade Estadual de Ponta Grossa), Ponta Grossa, 2010.
- [46] CANEVAROLO JR., S.; **Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. Artiber Editora. São Paulo, 2002.
- [47] CALLISTER, Jr., WILLIAN D.; **Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro, LTC, 2002.
- [48] COUTINHO, F. M.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L.C.; **Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações**. Instituto de Química, UERJ, Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 13, nº 1, Rio de Janeiro, 2003.
- [49] WHITE, J. L.; CHOI, D.D. **Polyolefins: Processing, Structure Development and Properties**. Munich: Carl Hanser Verlag, 2005.
- [50] WASILKOSKI, C. M.; **Caracterização do Polietileno de baixa densidade através da técnica de análise dinâmico-Mecânica e comparação com a análise por impedância dielétrica**. UFPR (Universidade Federal do Paraná). Curitiba, 2002.
- [51] WARD, I. M.e HADLEY, D. W. **Mechanical properties of solid polymers**. England, John Wiley & Sons Ltd, 1993.
- [52] BRASKEM; **Apresentação sobre a Empresa e Processo**. Rio Grande do Sul, 2010.
- [53] BILLMEYER Jr, F. W. **Textbook of polymer science**, 2. Ed. Canadá, John Wiley & Sons, 1984.
- [54] CONCEIÇÃO, S. I.; SANTOS, N. F.; VELHO, J.; **Análise de Superfície de Papéis Revestidos através da Microscopia Eletrônica de Varredura**. Departamento de Engenharia Química e do Meio Ambiente. Instituto Politécnico de Tomar; Tomar – Portugal, 2001.
- [55] DOAK, K. W. – **"Ethylene Polymers"**. "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", John-Wiley & Sons, New York , Volume 6, 1986.

- [56] FELDMAN, D. e BARBALATA, A **Synthetic Polymers technology properties applications**, 1 Ed., London, Chapman & Hall, 1996.
- [57] 3M; **Workshop de Tecnologia de Adesão**, São Paulo, 2007.
- [58] ZHAO, B.; KWON, H. J.; **Adhesion of Polymers in Paper Products from the Macroscopic to Molecular Level —An Overview**. Journal of Adhesion Science and Technology, nº 25 p. 557–579, 2011.
- [59] KVIST, A.; **A Study on How the Coating Formulation Influences the Adhesion Between Coated Board and Polyethylene**. Division for Chemistry – Karlstad University; Stora Enzo, 2003.
- [60] GREIG, S.; SHERMAN, P. B.; PITMAN; BARLEY, C.; **Adhesion Promoters - Corona, Flame & Ozone - A Technology Update**. Oxon – UK; OX9 3UW.
HULL, D.; **An Introduction to Composite Materials**. Cambridge: Cambridge University Press, 1985.
- [61] KINLOCH, A. J.; **Adesion and Adhesives**. New York, Ed. Chapman and Hall, 1987.
- [62] SEPPÄNEN, R.; SUNDIN, M.; SWERIN, A. and BRANDNER, B.; **Relation between Surface Energy, Topography, Wettalility and Detalled Surface Chemistry by Spectroscopy for Coated Printing Papers**. Institute for Surfacer Chemistgry, Stockholm – Sweden, 2005.
- [63] GALEMBECK, F.; **Superfícies de Polietileno, Suas Características e Adesão**. Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas. Polímeros: Ciências e Tecnologia, Campina, 1991.
- [64] BOHRA, H.; FLEMING, P. and JOYCE, M.; **Surfaces Energy of Coated Paper: Effect of Calendering Conditions and Relative Humidity**. Department of Paper Engineering, Chemical Engineering and Imaging, Western Michigan University, Kalamazoo. TAPPI Paper Con'09 Conference, 2009.
- [65] CUENCA, R.; **Colorimetria**. Disponível em: <http://www.abflexo.org.br/index.php?AbflexoFTA=nav/single_news&topico=173>. Acesso em 02 de maio de 2012.
- [66] KUUSIPALO, J.; **PHBN in Extrusion Coating of Paperboard: Study of Functional Properties**. Tampere University of Technology, Tampere – Finland, 2002.
- [67] KRÜSS; **Contact Angle**. Advancing Surface Science. Disponível em: <<http://www.kruss.de/en/theory/measurements/contact-angle/contact-angle.html>>. Consulta realizada em 14 de agosto de 2012.

- [68] WITMANN, G.; **Tratamento superficial**: REVISTA TECNOLOGIA GRÁFICA;. Disponível em: <http://www.revistatecnologiagrafica.com.br/index.php?option=com_content&view=article&id=1481:tratamento-superficial-de-filmes-plasticos&catid=46:como-funciona&Itemid=183>. Acesso em 14 de dezembro de 2010.
- [69] RUIZ, F. A.; **Achieving LDPE Coating Adhesion to Clay-coated Board at Reduced Melt Temperatures Using Calcium Carbonate Addition**. Heritage Plastics Inc., Villa Rica – USA, 2010.
- [70] MARKGRAF, D. A.; **Analysis of New Flame Treatment Technology for Surface Modification and Adhesion Promotion**. Enercon Industries Corporation; Place Condference; 2004.
- [71] FERNANDEZ, A; CUENCA, **Flexografia**. R; Disponível em: <www.abflexo.org.br/index.php?AbflexoFTA=nav/single_news&topico=173>. Acesso em 30 de outubro de 2012.
- [72] KUUSIPALO, J.; SAVOLAINEN, A.; **Ozone, Generated at Corona Treater, as an Adhesion Promoter in Extrusion Coating**. Polymers, Laminations & Coating Conference, Tampere University of Technology, Tampere – Finland, 1994.
- [73] SCHIRALDI, M.; **Peel Adhesion of Tapes from Skin**. Johnson & Johnson Consumer Products, Polymers, Laminations and Coated Conference, New Jersey – USA, 1990 52
- [74] AROTET; **Catálogo Microscópio Confocal a Laser**. Olympus; 2012.
- [75] ALHANATI, L.; **Energia Superficial**; Disponível em <http://alfaconnection.net/pag_avsf/fqm0101.htm>. Acesso em 01 de fevereiro de 2012.
- [76] TAPPI; . **T558 om 06 - Surface wettability and absorbency of sheeted materials using an automated contact angle tester**. 2006.
- [77] SOUZA, R.; **ATR: AVANÇO DA ESPECTROSCOPIA DE IR NA ANALISE DE MATERIAIS PLASTICOS**. Instituto de Tecnologia de Alimentos – ITAL; Campinas; 2009.
- [78] CORTI, G. S. et al.; **Estudo da capacidade de complexação de íons Cu²⁺ usando celulose modificada**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 14, nº 5, p. 313-317, 2004.
- [79] SARAIVA, M.. 1; GAMELAS, J. A. F; SOUZA, A. P.; REIS, B. M.; AMARAL, J.; FERREIRA, P. J.; **A New Approach for the Modification of Paper Surface Properties Using Polyoxometalates**. Departamento de Engenharia Química, Universidade de Coimbra; Coimbra, 2010.