



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



POLÍMEROS NAS INDÚSTRIAS DE EMBALAGENS

TAYNARA TATIANE RODRIGUES

Uberlândia – MG

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

POLÍMEROS NAS INDÚSTRIAS DE EMBALAGENS

TAYNARA TATIANE RODRIGUES

Monografia submetida à Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários para conclusão da disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química.

Orientadora: Prof^ª. Dra. Miria Hespanhol Miranda Reis

Uberlândia – MG

2018

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA MONOGRAFIA DA DISCIPLINA
PROJETO DE GRADUAÇÃO DE TAYNARA TATIANE RODRIGUES APRESENTADA
À UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA, EM 18 DE DEZEMBRO DE 2018.

BANCA EXAMINADORA:

Prof^a. Dra. Miria Hespanhol Miranda Reis
Orientadora – FEQUI/UFU

Prof^a. Dra. Vicelma Luiz Cardoso
FEQUI/UFU

Doutoranda Flávia de Santana Magalhães
FEQUI/UFU

Mestranda Sophia Franciscani Mendes
FEQUI/UFU

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades.

À toda minha família pelo apoio e incentivo.

À minha mãe Maria Aparecida Nunes e à minha avó Sebastiana Rosa Nunes da Silva pelo amor incondicional e por terem feito o possível e o impossível para me oferecerem a oportunidade de estudar.

Aos professores da Faculdade de Engenharia Química da UFU agradeço pela dedicação e ensinamentos durante o período acadêmico.

À minha orientadora, Miria Hespanhol Miranda Reis, pelo auxílio e atenção durante a realização deste trabalho.

Aos meus amigos Murilo Guimarães, Letícia Prata e Lorryne Martins agradeço pelo carinho, atenção e encorajamento durante todos estes anos de convivência.

Aos meus colegas de trabalho da Indústria e Comércio de Embalagens Plásticas Emplastic. Em especial agradeço ao Luciano Dantas, pelos ensinamentos e pela compreensão durante a elaboração desse trabalho.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	13
2 – POLÍMEROS.....	15
2.1 Polipropileno – PP	15
2.2 Polietileno - PE	17
2.3 Poli(cloreto de vinila) – PVC.....	19
2.4 Poli(tereftalato de etileno) – PET.....	20
2.5 Copolímeros de Etileno e Álcool Vinílico - EVOH	21
2.6 Aditivos.....	23
2.7 Reciclagem de produtos plásticos	24
3 - PROPRIEDADES DOS POLÍMEROS.....	26
3.1 Massa molecular	28
3.2 Cristalinidade	28
3.3 Propriedades reológicas	29
3.4 Propriedades mecânicas	30
3.4.1 Resistência ao Impacto	31
3.4.2 Resistência ao empilhamento	31
3.4.3 Resistência à tração.....	32
3.4.4 Dureza.....	32
3.5 Propriedades térmicas	33
3.5.1 Temperatura de transição vítrea (T _g)	34
3.5.2 Temperatura de fusão cristalina (T _m).....	35
3.5.3 Temperatura de não-fluxo (T _{NF}).....	36
3.6 Propriedades Químicas	37
4 – MOLDAGEM POR SOPRO	39
4.1 Moldagem por extrusão e sopro.....	39

4.2 Moldagem por injeção e sopro	42
5 – CONTROLE DE QUALIDADE DAS EMBALAGENS PLÁSTICAS RÍGIDAS	45
5.1 Avaliação visual	45
5.2 Avaliação dimensional	46
5.3 Defeitos nas embalagens plásticas rígidas	47
6 – ESTUDO PARTICULAR: EMBALAGEM PLÁSTICA PARA PRODUTOS FARMACÊUTICOS	50
6.1 Interação entre o fármaco e a embalagem	52
6.2 Estabilidade farmacêutica	52
6.3 Barreira à luz	53
6.4 Permeabilidade ao oxigênio	55
6.5 Permeabilidade ao vapor d'água	55
7 – CONSIDERAÇÕES FINAIS	56
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura química do polipropileno.	16
Figura 2: Estrutura química do polietileno.	17
Figura 3: Família dos polietilenos.	18
Figura 4: Estrutura química do Poli(coreto de vinila).	19
Figura 5: Estrutura química do poli(tereftalato de etileno).	20
Figura 6: Estrutura química de copolímeros de etileno e álcool vinílico	22
Figura 7: Simbologia utilizada para identificação de embalagens poliméricas.	25
Figura 8: Comportamento viscoelástico: (I) material viscoso (II) material elástico (III) material viscoelástico.	30
Figura 9: Curva volume específico (v) <i>versus</i> temperatura na determinação das temperaturas T_m e T_g	35
Figura 10: Curva de variação do módulo para a obtenção da T_{NF}	36
Figura 11: Corte transversal de uma extrusora de rosca simples	40
Figura 12: As três seções (zonas) da rosca única.	41
Figura 13: Esquema simplificado do processo de moldagem por injeção e sopro.	43
Figura 14: Dimensões avaliadas em um frasco soprado oval.	47

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Resistência do PET aos principais produtos químicos.....	21
Quadro 2: Principais aditivos e suas respectivas funções	23
Quadro 3: Propriedades dos materiais para embalagens plásticas rígidas.	27
Quadro 4: Tendência de influência da massa molecular e da distribuição de massa molecular nas propriedades de um polímero.....	28
Quadro 5: Resistência química de alguns polímeros a 20°C.....	38
Quadro 6: Defeitos e possíveis causas de embalagens plásticas produzidas por extrusão/sopro.	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Temperatura de transição vítrea T_g e temperatura de fusão cristalina T_m de alguns polímeros.	34
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABRE	Associação Brasileira de Embalagens
ASTM	<i>American Society for Testing Material</i> (Sociedade Americana para Testes e Materiais)
CGMP	<i>Current Good Manufacturing Practice</i>
DMM	Distribuição da massa molecular
FIA	Fundação Instituto de Administração
IF	Índice de Fluidez
MM	Massa molecular média
NQA	Nível de Qualidade Aceitável
PICPlast	Plano de Incentivo à Cadeia do Plástico
PP	Polipropileno
PE	Polietileno
PEAD ou HDPE	Polietileno de alta densidade
PEBD ou LDPE	Polietileno de baixa densidade
PELBD ou LLDPE	Polietileno linear de baixa densidade
PET	Poli(tereftalato) de etileno
PVC	Poli(Cloreto de Vinila)
EVOH	Etileno e Álcool Vinílico
PC	Policarbonato
PS	Poliestireno
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_m	Temperatura de fusão cristalina
T_{NF}	Temperatura de não-fluxo

RESUMO

Há uma variedade de polímeros que são empregados como matéria-prima na produção de embalagens plásticas. Com essa diversidade de opções, torna-se cada vez mais importante a correta especificação das embalagens, de forma a dimensioná-las exatamente de acordo com as necessidades de proteção do produto, considerando a sua vida útil e as características do sistema de distribuição e estocagem. A escolha de um termoplástico para ser processado e transformado num produto acabado varia de acordo as suas características e a finalidade que o produto terá, por isso, para realizar essa escolha, é preciso distinguir quais as características que são importantes levar em consideração e estabelecer formas de quantificar e qualificar estas características comparando os resultados dos materiais disponíveis. Tendo em vista isso, foi desenvolvido um estudo bibliográfico sobre o processamento dos polímeros nas indústrias de embalagens plásticas rígidas, tanto por extrusão e sopro como por injeção e sopro, abordando as propriedades das resinas termoplásticas utilizadas como matéria-prima, os processos de produção e os métodos de avaliação da qualidade do produto acabado. O setor farmacêutico foi escolhido para um estudo particular, com o objetivo de estudar os aspectos importantes a serem considerados na aplicação das embalagens plásticas no acondicionamento de medicamentos. Dessa forma, foi possível verificar alguns fatores importante no desenvolvimento da embalagem para a garantia da qualidade, segurança e a eficácia do medicamento, tais como: a estabilidade farmacêutica, a interação entre o produto e o medicamento e a eficácia na permeabilidade de vapores úmidos e a gases.

Palavras-chave: Embalagem; plástico; polímero; fármaco.

ABSTRACT

There are range of polymers that are used as raw material in the production of plastic packaging. With this diversity of options, the correct specification of the packaging becomes increasingly important, so as to accurately dimension them according to the protection needs of the product, considering its lifespan and the characteristics of the distribution and storage system. The choice of a thermoplastic to be processed and transformed into a finished product varies according to its characteristics and the purpose that the product will have, so to make that choice, it is necessary to distinguish which characteristics are important to take into account and to establish forms to quantify and qualify these characteristics by comparing the results of the available materials. According to this, a bibliographic study was developed on the processing of polymers in the rigid plastic packaging industry, both by extrusion and blowing and by injection and blowing, addressing the properties of the thermoplastic resins used as raw material, the production processes and methods of evaluating the quality of the finished product. The pharmaceutical sector was chosen for a particular case study, with the aim of studying the important aspects to be considered in the application of plastic packaging in the packaging of medicines. Thus, it was possible to check some important factors in the development of packaging for the quality assurance, safety and efficacy of the drug, such as: the pharmaceutical stability, the interaction between the product and the medication and the efficacy in the permeability of wet steam and gases.

Keywords: Packaging; plastic; polymer; medicine.

1 – INTRODUÇÃO

As embalagens plásticas vêm ganhando cada vez mais espaço dentro da indústria moderna, apresentando propriedades variadas e versatilidade muitas vezes não encontrada nas embalagens de materiais tradicionais. Isso pode ser evidenciado pelo volume de produção dessa indústria nos últimos anos, o qual vem apresentando um crescimento no mercado.

Segundo a ABRE (Associação Brasileira de Embalagens) no ano de 2017 o valor bruto da produção física de embalagens atingiu R\$71,5 bilhões, um aumento de aproximadamente 5,1% em relação ao ano anterior. O setor de embalagens plásticas apresentou a maior participação desse montante, correspondendo a 38,85% do total.

Juntamente com esse crescimento surge a necessidade de estudos mais aprofundados voltados para a otimização dos processos de transformação do plástico em embalagens, bem como estudos que promovam a melhoria da qualidade dos produtos derivados destes processos.

A existência de diferentes tipos de termoplásticos é uma das vantagens competitivas das embalagens plásticas, uma vez que quando a seleção da composição da matéria-prima é realizada de forma correta, é possível obter embalagens que atendam a requisitos econômicos, ambientais e de conservação dos produtos acondicionados.

Dentre as embalagens plásticas rígidas, semi-rígidas e flexíveis existentes, destacam-se as rígidas devido a sua vasta aplicação. Embalagens plásticas rígidas são aquelas de formato fixo não dependentes da forma física do produto acondicionado. Nessa classificação se enquadram frascos, potes, garrafas, tanques, garrafões, baldes, tampas, bombonas, entre outros (OLIVEIRA et al., 2008).

Segundo Oliveira et al. (2008), a fabricação da embalagem rígida é possível por meio do processamento de uma mistura mecânica de resinas (blendas termoplásticas) ou empregando-se processos de extrusão e sopro, de injeção e sopro e de extrusão de chapas para transformação. Este trabalho irá focar nos processos de moldagem por sopro pois esse é o métodos mais utilizados no mercado.

Nesse cenário, problemáticas relacionadas ao processo de transformação da matéria-prima afetam diretamente a qualidade do produto final, dessa forma, entender as funções de cada etapa do processo de formação da embalagem é de fundamental importância para a otimização do acabamento das embalagens plásticas e obtenção de produtos dentro das especificações de projeto.

Oliveira et al. (2008) destaca que na especificação de uma embalagem plástica, vários requisitos devem ser considerados na escolha do material, incluindo permeabilidade a gases,

aromas e vapor d' água, odores, micro-organismos, sujeiras, umidade, temperatura de processamento ou de acondicionamento do produto embalado, temperatura de estocagem e de uso pelo consumidor, custo do material, custo do processo de transformação, processabilidade do polímero, rigidez, características de selagem, resistência química, estabilidade dimensional, propriedades óticas, resistência ao impacto e à compressão, transparência ou barreira à luz, requisitos de segurança alimentar e opções de gestão de resíduo de embalagem no pós consumo. O alcance desta proteção é parte essencial do processo de preservação do produto, e da determinação do seu prazo de validade.

Dada a importância que a indústria de embalagens plásticas possui no mercado brasileiro, este trabalho tem como foco abordar a transformação dos polímeros em embalagens plásticas rígidas, tanto por extrusão e sopro como por injeção e sopro, explorando desde as propriedades das resinas termoplásticas utilizadas como matéria-prima até os métodos de avaliação da qualidade do produto acabado.

Dessa forma este trabalho fará uma revisão bibliográfica abordando no Capítulo 2 os principais polímeros utilizados na produção de embalagens plásticas rígidas, no Capítulo 3 as propriedades intrínsecas dessa matéria-prima e os aspectos ambientais envolvidos, no Capítulo 4 os processos de transformação da resina termoplástica em embalagem, no Capítulo 5 o controle de qualidade da embalagem plástica, no Capítulo 6 será apresentado um estudo particular sobre a aplicação das embalagens plásticas rígidas no acondicionamento de medicamentos e, por fim, no Capítulo 7 as considerações finais.

2 – POLÍMEROS

Polímero é qualquer material orgânico ou inorgânico, sintético ou natural que tenha um alto peso molecular e variedades estruturais repetitivas (monômeros) ligadas entre si através de ligações primárias e estáveis. Os plásticos são polímeros orgânicos, sintéticos ou derivados de compostos orgânicos que podem ser moldados de diversas formas sob certas condições de calor e pressão (MANRICH, 2005).

Os polímeros podem ser classificados de diferentes maneiras, dependendo do objetivo de quem os classifica. As formas mais comuns de classificação são: do ponto de vista da estrutura química; do método de preparação; das características tecnológicas e do comportamento mecânico (MANRICH, 2005).

Com relação à classificação do ponto de vista das características tecnológicas, os polímeros são classificados em termoplásticos e termofixos. Os termoplásticos são polímeros que podem ser fundidos e solidificados repetidas vezes, com pouca ou nenhuma variação em suas propriedades básicas, enquanto os termofixos são polímeros que, após sofrerem o processo de cura (ligações cruzadas), não podem ser fundidos ou dissolvidos sem a ocorrência da degradação de sua estrutura química (MANRICH, 2005).

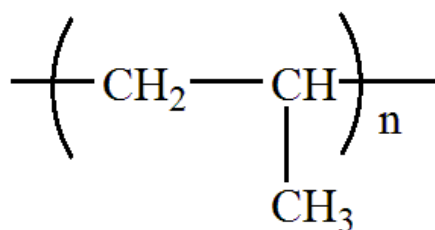
No entanto, do ponto de vista estrutural, os polímeros podem ser classificados em homopolímeros e copolímeros. Os homopolímeros são constituídos por uma única espécie de monômero enquanto os copolímeros são formados pela polimerização de dois ou mais monômeros. A copolimerização produz polímeros com propriedades químicas e físicas intermediárias entre aquelas dos monômeros constituintes da sua estrutura molecular (OLIVEIRA et al., 2008).

Nesse cenário, os conceitos relativos aos principais polímeros termoplásticos e os aspectos ambientais associados ao uso desses materiais são abordadas nesse Capítulo.

2.1 Polipropileno – PP

O polipropileno (PP) é uma poliolefina obtida pela polimerização do propileno, a sua molécula é apresentada na Figura 1.

Figura 1: Estrutura química do polipropileno.



Segundo Sarantópoulos et al. (2002) o homopolímero PP apresenta densidade específica da ordem de 0,9 g/cm³, ponto de fusão cristalina em torno de 140 a 150 °C, boa barreira ao vapor d'água, média barreira a gases, boa resistência a óleos e gorduras e a produtos químicos, boa resistência à abrasão, boa estabilidade térmica e não é suscetível ao fissuramento sob tensão (*stress cracking*). Entretanto, é suscetível à degradação oxidativa a altas temperaturas, requerendo aditivos antioxidantes para seu processamento.

Caso não seja protegido, esse polímero degrada-se pela ação da luz ultravioleta (UV) e pela irradiação. Isso acontece porque a energia de radiação é absorvida pelo polímero causando a remoção de átomos de hidrogênio ligados aos grupos de carbono terciário, o que leva à redução da massa molecular, com modificação na estrutura química (ROSA et al., 2007).

De acordo com Oliveira et al. (2008), a copolimerização do propileno com o monômero etileno reduz a rigidez, aumenta a resistência à tração e reduz tanto a temperatura de transição vítrea (T_g), como a temperatura de fusão cristalina (T_m). Dois são os tipos básicos de copolímeros de PP, o randômico e o heterofásico. O randômico contém de 0,5% a 4% de etileno e é mais transparente. O copolímero heterofásico é mais opaco que o homopolímero, porém tem maior resistência ao impacto, especialmente à temperatura de congelamento.

Devido a suas características favoráveis de preço, densidade e versatilidade este polímero vem gradualmente substituindo outros materiais na produção de embalagens, carros, celulares, DVDs e eletrodomésticos de pequeno porte (ROSA et al., 2007). Todavia, Oliveira et al. (2008) apresenta alguns aspectos importantes que devem ser lembrados na escolha do polipropileno na produção de embalagens rígidas:

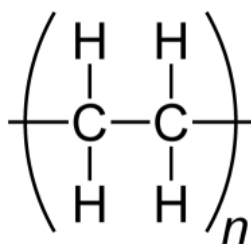
- Para peças injetadas, onde a rigidez é um requisito importante, como grande parte das tampas e caixas, o PP homopolímero é a melhor opção, especialmente se as peças forem pigmentadas e dispensarem transparência;

- Para embalagens que requerem bom desempenho a baixas temperaturas, como potes para produtos congelados, como por exemplo o sorvete, o copolímero heterofásico deve ser utilizado;
- Para frascos e garrafas que necessitam de boa resistência ao impacto, mais uma vez o copolímero heterofásico é mais indicado. Entretanto, a embalagem perde em rigidez, consequentemente, em resistência à compressão, em relação à opção em homopolímero;
- Para as embalagens de produtos que requerem enchimento a quente, ou mesmo pasteurização após enchimento e fechamento, o homopolímero PP é mais indicado devido a sua alta temperatura de fusão cristalina;
- Para embalagens que requerem maior transparência o copolímero randômico é a opção mais indicada.

2.2 Polietileno - PE

O polietileno (PE) é um termoplástico tenaz, obtido pela polimerização do etileno. A estrutura química do polietileno está apresentada na Figura 2.

Figura 2: Estrutura química do polietileno.

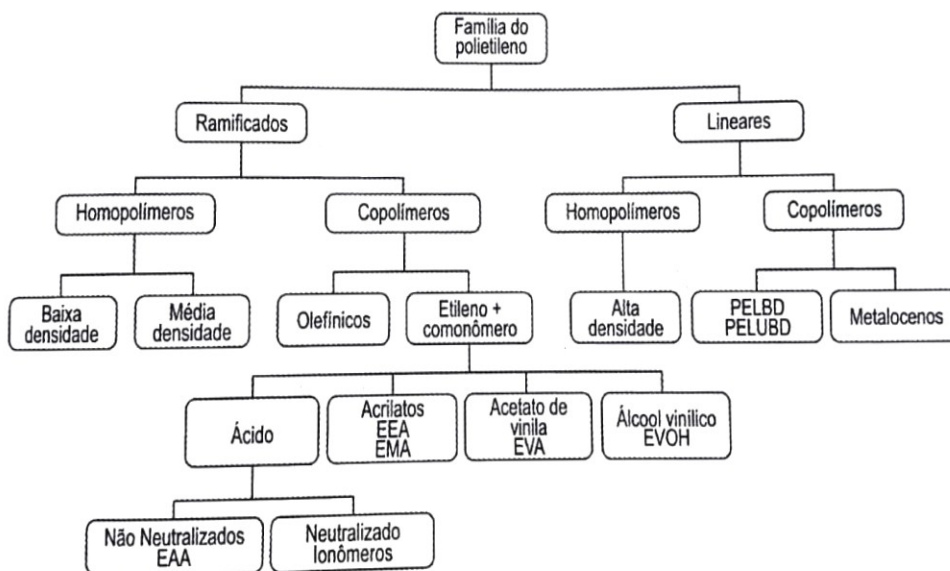


Oliveira et al. (2008) afirma que o polietileno é o termoplástico mais empregado na fabricação de embalagens por se tratar de um material com boa resistência mecânica, química e térmica. Porém, esse polímero não é ideal para aplicações que requerem impermeabilidade a gases, como oxigênio, nitrogênio e gás carbônico.

Os polietilenos podem ser lineares ou ramificados, homo ou copolímeros. No caso de copolímeros, o outro comonômero pode ser um alceno, como o propeno, buteno, hexeno,

octeno, entre outros. A Figura 3 apresenta um diagrama da família dos polímeros formados a partir do monômero etileno (OLIVEIRA et al., 2008).

Figura 3: Família dos polietilenos.



Fonte: OLIVEIRA et al. (2008).

Oliveira et al. (2008) afirma que, em geral, os polietilenos são resistentes à maioria dos produtos químicos exceto aos ácidos oxidantes, halogênios livres e certas cetonas. À temperatura ambiente o polietileno é insolúvel em todos os solventes. Em temperaturas elevadas, a solubilidade do polietileno em hidrocarbonetos clorados aumenta rapidamente. O polietileno de alta densidade (PEAD) tem menor solubilidade que o polietileno de baixa densidade (PEBD) e também apresenta menor intumescimento.

Os polietilenos são muito resistentes à água. O PEAD, por ser mais cristalino, apresenta menor taxa de permeabilidade ao vapor d'água que o PEBD. O polietileno linear de baixa densidade (PELBD), por sua vez, situa-se entre os dois extremos (OLIVEIRA et al., 2008). Dessa forma, o PEBD é utilizado como filme, na fabricação de tampas flexíveis ou em frascos colapsáveis como ampolas de soro. O PEAD, por sua vez, tem aplicação expressiva

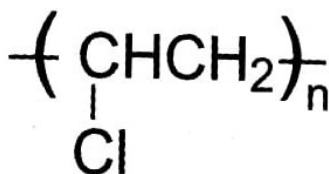
nas embalagens plásticas rígidas pela maior rigidez e resistência mecânica, a exemplo de frascos, garrafas, bombonas, baldes, paletes, caixas e engradados.

Como as embalagens produzidas com polietileno possuem boa rigidez, fato que mantém o formato da peça após ser flexionada, esse material é bastante empregado em embalagens que precisam ser comprimidas, como os detergentes.

2.3 Poli(cloreto de vinila) – PVC

O poli(cloreto de vinila), também conhecido como PVC, é obtido a partir da polimerização do cloreto de vinila, apresentando a estrutura química conforme mostrado na Figura 4.

Figura 4: Estrutura química do Poli(cloreto de vinila).



O PVC é a segunda resina plástica mais vendida, sendo a indústria de construção civil seu mercado mais significativo. Esse termoplástico pode ser transformado em grande variedade de embalagens devido à sua adaptabilidade à plastificação, por ser praticamente inquebrável, e por causa da sua resistência aos produtos químicos e à penetração de água. Há de se considerar também sua disponibilidade em apresentação transparente ou em grande variedade de cores (OLIVEIRA et al., 2008).

O poli(cloreto de vinila) rígido apresenta taxa de permeabilidade ao vapor d'água superior à das poliolefinas, porém sua permeabilidade a gases é melhor. O PVC não plastificado apresenta boa resistência a óleos e gorduras e também resiste a ácidos e álcali.

Oliveira et al. (2008) afirma que o PVC rígido tende a degradar e descolorir à temperatura de transformação. Logo esse polímero é sempre utilizado na forma de um composto, ou seja, com uma mistura de aditivos como plastificantes, estabilizantes, modificadores de impacto, auxiliares de processamento, lubrificantes, pigmentos e cargas.

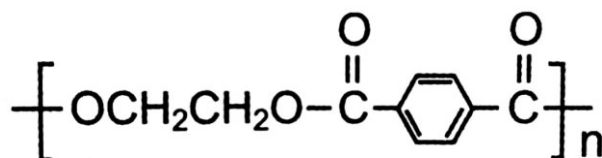
Como embalagem rígida, o PVC é empregado como chapa para termoformação de bandejas, *blisters* para comprimidos, assim como para fabricação de frascos e garrafas por extrusão/ sopro. Os frascos e garrafas de PVC tem grande aplicação para o acondicionamento de água mineral, óleo vegetal comestível, cosméticos e produtos de limpeza e higiene pessoal, devido a sua transferência, brilho, e resistência a óleos e gorduras.

2.4 Poli(tereftalato de etileno) – PET

Popularmente conhecido como poliéster, o poli(tereftalato de etileno) (PET) é um material muito utilizado no segmento de embalagens, com aplicações em embalagens rígidas (garrafas e frascos) e filmes biorientados. Isso se deve sem dúvida às suas excelentes propriedades, tais como: elevada resistência mecânica, brilho e transparência.

O PET é o polímero formado pela reação do ácido tereftálico e o etilenoglicol, possuindo a estrutura química mostrada na Figura 5.

Figura 5: Estrutura química do poli(tereftalato de etileno).



Com a injeção é possível um acabamento de precisão para o gargalo, incluindo a rosca e superfície de vedação adequados, o que determina elevado desempenho nos sistemas de fechamento das embalagens de PET. A estrutura amorfa confere à embalagem a transparência desejada e flexibilidade suficiente para garantir boa resistência ao impacto, que é sensivelmente melhorada pela biorientação durante o sopro (OLIVEIRA et al., 2008).

Além dessas vantagens, o processo de injeção e sopro do PET foi desenvolvido para contornar a baixa resistência desse material na forma fundida, o que impede seu processamento pelo processo tradicional de extrusão e sopro. De acordo com Oliveira et al. (2008) no que se refere a processamento, a velocidade de resfriamento das pré-formas, que

determina o grau e distribuição da cristalinidade, e o grau de estiramento durante o sopro são fatores importantes para a resistência ao impacto das embalagens.

Para fabricação de bandejas e *blisters* transparentes também são empregados *grades* conhecidos como APET (PET amorfo), permitindo bom desempenho na extrusão de chapas e termoformação, mantendo boa transparência, mesmo em chapas mais espessas (OLIVEIRA et al., 2008).

Sendo polímeros semicristalinos e ligeiramente polares, os poliésteres termoplásticos exibem ótima resistência química, especialmente em contato com hidrocarbonetos alifáticos, álcoois, gasolina, detergentes, ácidos minerais, graxas e óleos. Por outro lado, apresentam pobre resistência aos álcalis. O Quadro 1 mostra o comportamento do PET face aos principais produtos químicos (SIMIELLI e SANTOS, 2010).

Quadro 1: Resistência do PET aos principais produtos químicos.

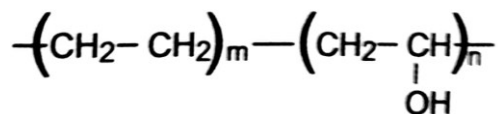
Agente químico	Resistência do PET	
	23 °C	60 °C
Acetona	Ótima a regular	-
Ácido acético (10%)	Ótima	Ótima a regular
Ácido sulfúrico (10%)	Ótima	-
Água	Ótima	Regular
Amônia (10%)	Ótima	-
Benzeno	Ótima	-
Cetona	Regular	Pobre
Etanol	Ótima	-
Etilenoglicol	Ótima	Ótima a regular
Gasolina	Ótima	Ótima a regular
Glicerol	Ótima	-
Graxas lubrificantes	Ótima	Ótima
Hidróxido de sódio (10%)	Pobre	-
Metanol	Ótima	Ótima a regular
Óleo de usinagem	Ótima	Ótima
Óleo hidráulico	Ótima	Ótima

Fonte: SIMIELLI e SANTOS (2010)

2.5 Copolímeros de Etileno e Álcool Vinílico - EVOH

Os copolímeros de etileno e álcool vinílico (EVOH) são produzidos pela hidrólise controlada do copolímero de etileno e acetato de vinila, transformando o grupo acetato de vinila em álcool vinílico. A estrutura química desse copolímero está apresentada na Figura 6.

Figura 6: Estrutura química de copolímeros de etileno e álcool vinílico



Os copolímeros de etileno e álcool vinílico se aplicam a embalagens onde a barreira à entrada de oxigênio, gases e aromas orgânicos em geral é requerida. Além disso o EVOH apresenta alta resistência a permeação de óleos e gorduras e boa barreira a solventes orgânicos.

Oliveira et al. (2008) afirma que as formulações mais usadas comercialmente apresentam 27% a 48% de etileno. À medida que o conteúdo de etileno no copolímero aumenta, maior é a estabilidade térmica, a barreira à umidade, a flexibilidade e a orientação e, no entanto, menor é a barreira a gases e aromas, a temperatura de fusão e a densidade.

Os grupos –OH altamente polares aumentam as forças intermoleculares, enquanto os grupos de etileno mantêm a mobilidade das moléculas. Esses grupos tornam o polímero compatível com a água, tornando-o um dos polímeros mais hidrofílicos aplicados em embalagens. A presença de água no polímero diminui a barreira a gases, pois reduz as pontes de hidrogênio entre as macromoléculas, diminuindo a coesão intermolecular e aumentando o volume livre no polímero, que favorece a difusão de gases e vapores (OLIVEIRA et al., 2008).

Devido à sua alta sensibilidade à umidade, com perda das propriedades de barreira, o EVOH é geralmente utilizado em embalagens multicamadas, como camada intermediária, entre camadas de poliolefinas ou outros substratos que são boas barreiras a umidade. Visto que o EVOH é uma resina polar e as poliolefinas são apolares, a adesão entre estas duas camadas deve ser feita por um adesivo, mesmo em embalagens coextrusadas. Nas estruturas multicamadas, os copolímeros de EVOH podem ser aplicados na camada interna, para minimizar a absorção de aromas e vapores orgânicos e/ou devido à sua resistência química ou na camada intermediária como barreira ao oxigênio (OLIVEIRA et al., 2008).

Embalagens rígidas com EVOH, devido as suas propriedades, podem ser aplicadas nos setores de alimentos e bebidas, farmacêutico e veterinário, cosmético, higiene e limpeza e produtos químicos. Podem ser esterilizados termicamente, dependendo dos polímeros que compõem a estrutura multicamada. Embalagens com EVOH de 5 camadas são as mais comuns, a exemplo de estruturas como: PP/adesivo/EVOH/adesivo/PP, embora haja estruturas com até 11 camadas.

2.6 Aditivos

Desde o início do desenvolvimento da indústria dos plásticos percebeu-se que era impossível processar as resinas puras, sendo necessária a adição de certos compostos, denominados aditivos, ao polímero base a fim de se obter produtos melhores. O termo aditivo é usado para denotar um ingrediente auxiliar que melhora as propriedades do polímero sem alterar apreciavelmente sua estrutura química (ROBERTSON, 1993).

Os principais aditivos dos plásticos são: plastificantes, lubrificantes, pigmentos, corantes, estabilizantes térmicos, estabilizantes à luz, antioxidantes, absorvedores de ultravioleta, retardantes de chama, agentes nucleantes, agentes antiestáticos, agentes desmoldantes, anti-fungos e modificadores de impacto. O Quadro 2 apresenta as funções dos principais aditivos.

Quadro 2: Principais aditivos e suas respectivas funções

Aditivo	Função
Plastificante	Aumentar a flexibilidade
Lubrificante	Reduzir a viscosidade
Pigmentos	Atribuir a cor desejada
Cargas	Reduzir custos e aumentar a resistência ou desgaste por abrasão.
Biocida	Inibir a degradação por microrganismos
Estabilizante térmico	Prevenir a degradação por aquecimento
Antiestático	Evitar eletrização por atrito
Antioxidante	Minimizar a oxidação provocada com oxigênio e ozônio atmosféricos
Agentes nucleantes	Reduzir o tempo de ciclo durante o a fusão de polímeros cristalinos
Agentes desmoldantes	Facilitar a remoção de partes plásticas dos moldes

Fonte: Adaptado de PIATTE (2005).

Na formulação de um determinado material, contudo, é necessário um grande cuidado para que os aditivos, cargas e pigmentos utilizados, não modifiquem ou anulem efeitos desejados no material, nem reajam entre si ou com o polímero base.

2.7 Reciclagem de produtos plásticos

Deve-se salientar uma desvantagem dos resíduos plásticos: o impacto negativo que podem causar ao meio ambiente. Devido à sua baixa degradação, esses materiais formam um resíduo de grande volume, agravando os problemas dos aterros sanitários ou, quando não são corretamente descartados, contribuem para a poluição das cidades e tornam-se, inclusive, foco de doenças por acumularem água em seu interior (ALMEIDA, 2010).

Nesse sentido, a reciclagem e o reuso de produtos plásticos tornaram-se assuntos de grande importância, alvos de preocupação de muitos cientistas, que, cada vez mais, procuram reaproveitar esses materiais (STRONG, 1996).

O primeiro passo direcionado à reciclagem de plásticos ocorreu no final da década de 60, durante a crise energética, com o consumo dos rejeitos. Normalmente o preço do plástico reciclado é 40% mais baixo do que o da resina virgem. Assim, a opção pelo material reciclado traz benefícios, como a redução de custos, o aumento da competitividade e o auxílio na preservação ambiental (FERNANDES e DOMINGUES, 2007).

Segundo EHRIG (1992), a reciclagem de polímeros pode ser classificada em quatro categorias:

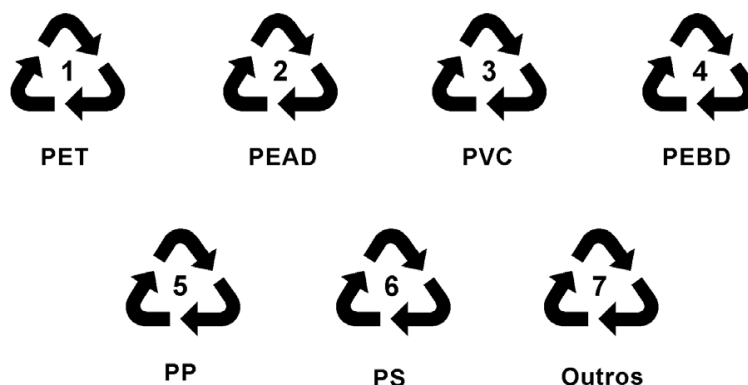
- Reciclagem primária: consiste na conversão dos resíduos poliméricos industriais por métodos de processamento padrão em produtos com características equivalentes às daquelas dos produtos originais produzidos com polímeros virgens, por exemplo, aparas que são novamente introduzidas no processamento (polímero pós-industrial).
- Reciclagem secundária: conversão dos resíduos poliméricos provenientes dos resíduos sólidos urbanos (pós-consumo) por um processo ou uma combinação de processos em produtos que tenham menor exigência do que o produto obtido com polímero virgem, por exemplo, reciclagem de embalagens de PP para obtenção de sacos de lixo.
- Reciclagem terciária ou reciclagem química: processo tecnológico de produção de insumos químicos ou combustíveis a partir de resíduos poliméricos.
- Reciclagem quaternária ou reciclagem energética: processo tecnológico de recuperação de energia de resíduos poliméricos por incineração controlada.

No Brasil, o principal tipo de reciclagem utilizada é a primária ou de pré-consumo, a qual é feita a partir da moagem do material limpo e homogêneo, seguida do reprocessamento do polímero sozinho ou com uma porcentagem da matéria virgem, para a obtenção de produtos com qualidade de material virgem. A reciclagem pré-consumo também pode ser realizada na

própria indústria geradora dos resíduos ou em empresas transformadoras, com materiais termoplásticos provenientes de resíduos industriais (ALMEIDA, 2010).

De acordo com D'almeida, M. L. O. e Vilhena (2000), como no Brasil a maioria das empresas de reciclagem é de pequeno porte e a mão-de-obra é barata, a separação é feita principalmente de forma manual. A separação dos polímeros pode ser feita através da identificação da simbologia contida no produto acabado (Figura 7) ou por meio da utilização de testes simples, como o de odor dos vapores de queima, separação por diferença de densidade, aparência da chama, temperatura de fusão e solubilidade, os quais são baseados em suas características físicas e de degradação térmica, que são distintas. Além disto, os polímeros são utilizados para fabricação de diversos produtos acabados, no entanto, alguns deles só podem ser produzidos a partir de um tipo específico de polímero, como as embalagens de bebidas carbonatadas que são fabricadas de PET, facilitando assim sua identificação e separação do resíduo polimérico.

Figura 7: Simbologia utilizada para identificação de embalagens poliméricas.



Fonte: Norma NBR 13.230 da ABNT.

Uma pesquisa realizada no ano 2017 pela FIA (Fundação Instituto de Administração) para o PICPlast (Plano de Incentivo à Cadeia do Plástico) aponta que no Brasil as embalagens plásticas correspondem cerca de 90% do material reciclado, porém o índice de reciclagem está em torno apenas de 26% do volume de matéria-prima plástica consumida para a produção de embalagens.

Dessa forma, vale ressaltar que ainda faltam incentivos à coleta e reciclagem dos resíduos plásticos, isso pode ser evidenciado pelo baixo valor agregado ao uso desse resíduo, tanto para quem coleta e recicla, quanto para quem fabrica produtos a partir do material reciclado.

Uma solução promissora para a problemática envolvida no descarte do plástico está em pesquisas da área de produção de materiais plásticos biodegradáveis competitivos com o plástico comum. Sacolas de compras para supermercados, sacos de lixo, canetas, pratos, talheres, copos, cobertura para fraldas, vasos de plantas, garrafas e frascos em PET, além de muitos outros tipos de embalagens, podem ganhar características de degradabilidade, biodegradabilidade, compostabilidade e/ou hidrossolubilidade se produzidos a partir de aditivos inertes ou matérias primas de origem vegetal.

3 - PROPRIEDADES DOS POLÍMEROS

Uma variedade de considerações de engenharia é necessária na criação e desenvolvimento de uma embalagem plástica rígida para um produto específico. Dessa forma, a avaliação da resistência mecânica, térmica e química da matéria-prima polimérica empregada constitui-se uma etapa importante na seleção do plástico mais adequado para a embalagem.

Os diversos tipos de polímeros apresentam uma vasta gama de propriedades, as quais são determinantes na escolha para as aplicações desses materiais. Nesse sentido, a definição da composição da blenda termoplástica é uma etapa de suma importância no projeto do produto final, pois é nesse momento que as propriedades da embalagem plástica são definidas. Tais propriedades serão avaliadas durante a produção da embalagem pelo controle de qualidade para averiguar o desempenho das embalagens produzidas.

De acordo com Oliveira et al. (2008) as propriedades e, conseqüentemente, as aplicações dos plásticos dependem da natureza química e física do polímero. Estas são determinadas pela natureza química do monômero, pela estrutura química e massa molecular das cadeias poliméricas, pelo grau de cristalinidade e pelo nível de interação entre as cadeias do polímero. Esses fatores, por sua vez, afetam a densidade e as temperaturas de transição física a que o polímero está sujeito.

É necessário conhecer os esforços a que serão submetidas as embalagens a partir do momento da sua fabricação até o uso de todo o produto nela acondicionado quando, pelo menos no caso das embalagens descartáveis, é encerrado seu ciclo de vida útil. No caso de embalagens reutilizáveis deve-se estar particularmente atento ao número de retornos para o envase, ao efeito do processo de higienização sobre as propriedades da embalagem e de reutilização pelo próprio consumidor final do produto, como no caso dos produtos que oferecem refil (OLIVEIRA et al., 2008).

Há vários fatores que devem ser considerados na seleção da resina plástica adequada para a fabricação da embalagem, o primeiro passo é eleger as propriedades desejadas de proteção do produto acondicionado. Whelan (1999) compara as propriedades dos termoplásticos utilizados na produção de embalagens plásticas rígidas (Quadro 3), na qual retrata a intensidade das propriedades nos polímeros abordados no Capítulo 2. No Quadro 3 as letras “A”, “M” e “B” significam que a propriedade se apresenta de forma alta, moderada e baixa, respectivamente.

Quadro 3: Propriedades dos materiais para embalagens plásticas rígidas.

Propriedades	Polímeros				
	PP	PEAD	PEBD	PVC	PET*
Transparência	B-M	B	M	A	A
Brilho	A	B-M	M	A	A
Rigidez	A	M	B-M	A	A
Resistência ao impacto	M	A	A	M	A
Resistência à baixa temperatura	B-A	A	A	B	A
Resistência à deformação por tensão	A	M-A	M	A	A
Impermeabilidade a umidade	A	A	A	A	M
Impermeabilidade ao oxigênio	B	B	B	M	A
Impermeabilidade ao dióxido de carbono	B	B	B	M	A
Resistência à luz solar	B	B	B	B-M	A
Resistência a ácido fortes	A	A	M	A	M
Resistência a ácido fracos	A	A	A	A	A
Resistência a álcalis fortes	A	A	A	A	A
Resistência a álcalis fracos	A	A	A	A	A
Resistência a solventes orgânicos	B-M	A (abaixo de 80 °C)	A (abaixo de 60 °C, exceto solventes clorados)	B	M

* PET biorientado

Fonte: WHELAN (1999)

Dessa forma, esse Capítulo associa as propriedades intrínsecas das blendas poliméricas com as características das embalagens plásticas rígidas produzidas a partir destas.

3.1 Massa molecular

O grau de polimerização expressa a média do número de monômeros e comonômeros utilizados na formação da molécula. A massa molecular é uma indicação do tamanho da molécula. Oliveira et al. (2008) afirma que nos processos industriais há uma variação característica entre as massas moleculares das moléculas individuais (MM). Desta forma, os sistemas poliméricos também devem ser caracterizados pela MM média e pela distribuição de massa molecular (DMM). Quanto maior a distribuição de massa molecular, maior a quantidade de moléculas com massa molecular inferior e superior à massa molecular média. A tendência de influência da MM e da DMM sobre as propriedades dos polímeros são apresentadas no Quadro 4.

Quadro 4: Tendência de influência da massa molecular e da distribuição de massa molecular nas propriedades de um polímero.

Propriedades	MM	DMM
Resistência do fundido	Direta	Direta
Resistência ao impacto	Direta	Inversa
Resistência à tração	Direta	Inversa
Resistência ao <i>stress cracking</i>	Direta	Direta
Processabilidade	Inversa	Direta
Viscosidade do fundido	Direta	Inversa

Fonte: OLIVEIRA et al. (2008)

3.2 Cristalinidade

Sabe-se que a cristalinidade está diretamente relacionada à densidade, rigidez, resistência mecânica, térmica e química do polímero, e inversamente relacionada à sua transparência. As regiões não-cristalinas do polímero contribuem para reduzir sua dureza e aumentar sua flexibilidade, de modo que se deve buscar um balanço adequado dessas características para atingir uma larga faixa de aplicações práticas do material (MANO e MENDES, 2004).

Devido ao longo comprimento das cadeias, parte delas não consegue se alinhar para permitir a cristalização, o que evita a completa cristalização de um polímero, ao contrário do que ocorre com os metais. Logo, a cristalinidade de plásticos consiste em milhares de ilhas de

regiões cristalinas rodeadas por regiões desordenadas e amorfas. As áreas ordenadas são denominadas cristalitos e as desordenadas de amorfas (OLIVEIRA et al., 2008).

Dessa forma, do ponto de vista da cristalinidade, os polímeros são classificados em cristalinos e amorfos. Em um polímero cristalino as regiões amorfas contribuem para propriedades como resistência ao impacto, elasticidade e capacidade de termoformação, ao passo que as regiões cristalinas estão associadas a propriedades como estabilidade térmica, dureza, resistência a abrasão, rigidez e barreira a gases e aromas. Os polímeros amorfos, por efeito da natureza química do monômero, não tendem a formar regiões cristalinas (OLIVEIRA et al., 2008).

A proporção das regiões cristalinas sobre a massa total de polímero é definida como grau de cristalinidade. A transparência de plásticos sem cargas ou pigmentos é uma função do grau de cristalinidade. As regiões cristalinas refletem e desviam um feixe de luz incidente, comprometendo a transmissão de luz regular dos plásticos. Polímeros amorfos têm excelente transparência. Os outros polímeros podem variar de translúcidos a opacos, dependendo do grau de cristalinidade (OLIVEIRA et al., 2008).

3.3 Propriedades reológicas

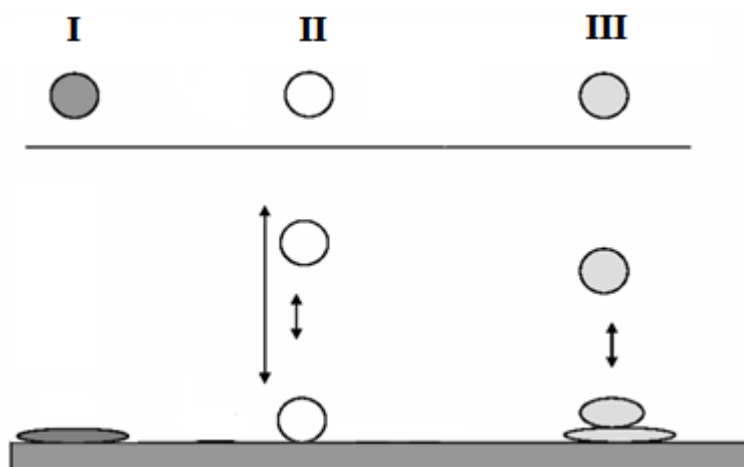
A reologia é a ciência que estuda o fluxo de deformação dos materiais. Sabe-se que todos os materiais fluem, ainda que de forma variada, sendo que para atingir tal objetivo faz-se a análise da resposta da deformação ou tensões de um material. Cada material exige certa quantidade de energia e tempo para se deformar (BRETAS e D'AVILA, 2006).

Segundo o ponto de vista da viscoelasticidade, e como ilustrado na Figura 8, os materiais podem ser classificados em três tipos:

- Materiais viscosos: durante a deformação dissipam toda a energia aplicada externamente;
- Materiais elásticos: armazenam toda a energia externa aplicada;
- Materiais viscoelásticos: dissipam e armazenam toda a energia externa aplicada.

Os polímeros em sua maioria se comportam como materiais viscoelásticos, ou seja, tanto no estado sólido como no líquido apresentam o mesmo tempo de resposta de materiais viscosos e elásticos. Pode-se dizer que eles também possuem comportamento pseudoplástico (ALMEIDA, 2010)

Figura 8: Comportamento viscoelástico: (I) material viscoso (II) material elástico (III) material viscoelástico.



Fonte: ALMEIDA (2010).

Almeida (2010) afirma que é importante medir as propriedades reológicas dos materiais para conhecimento da estrutura molecular do polímero, obtendo informações sobre ramificações de cadeias, distribuição da massa molecular e a ocorrência de incidência e formação de ligações cruzadas. Tais dados são necessários para o desenvolvimento de novos materiais, equipamentos de processamento e simulação de processo de moldagem. As principais técnicas para medir o escoamento dos polímeros fundidos são o Índice de Fluidez (MFI) e também a Reometria Capilar, que igualmente possuem dimensões e pressões adequadas para medir a viscosidade e taxa de cisalhamento de um material.

O índice de fluidez (IF), indicativo da processabilidade do polímero, é a quantidade de massa de material termoplástico fundido que flui em um determinado intervalo de tempo sob condições normalizadas. Tais informações são normalmente apontadas pelos fornecedores de resinas, sendo uma indicação aproximada da viscosidade a uma tensão e temperatura de cisalhamento.

3.4 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas compreendem a totalidade das propriedades que determinam a resposta dos materiais às influências mecânicas externas, são manifestadas pela

capacidade desses materiais desenvolverem deformações reversíveis e irreversíveis, e resistirem a fratura. Essas propriedades são altamente sensíveis à temperatura e a natureza química do ambiente (presença de água, oxigênio, solventes orgânicos e etc). O comportamento ou mecanismo de fratura de um polímero, dependendo da propagação das trincas, está apoiado na teoria da viscoelasticidade (resposta elástica e viscosa) e ao poder de absorver ou não a energia fornecida ao sistema (MARICH, 2005).

As propriedades mecânicas de uma embalagem podem ser avaliadas por solicitação na forma de tração ou compressão utilizando ensaios estáticos ou dinâmicos, destrutivos ou não e com duração variável.

3.4.1 Resistência ao Impacto

A resistência ao impacto representa a tenacidade ou a resistência de um material rígido à deformação a uma velocidade muito alta. Segundo Mano (2011), a resistência ao impacto é a capacidade de um determinado material de absorver a energia do impacto. Os materiais que apresentam pouca resistência ao impacto são chamados de materiais frágeis. Já os que apresentam resistência relativamente alta durante o impacto são chamados de materiais tenazes.

O tipo de fratura apresentada no ensaio depende da temperatura, do tamanho da amostra, da taxa de deformação, do modo de aplicação da carga durante o ensaio, entre outros (CALLISTER e RETHWISCH, 2013).

Os polímeros termofixos apresentam fratura frágil por possuírem redes com muitas ligações cruzadas. Já os polímeros termoplásticos podem apresentar tanto fratura dúctil como fratura frágil. Muitos materiais também são capazes de apresentar uma transição dúctil frágil. A temperatura contribuirá bastante para a característica da fratura dos polímeros. Uma fratura frágil, por exemplo, é favorecida quando há redução de temperatura (CALLISTER e RETHWISCH, 2013).

3.4.2 Resistência ao empilhamento

Resistência ao empilhamento é um termo prático aplicado à propriedade da embalagem de resistir à solicitação de compressão estática, ou seja, uma carga constante (em magnitude, direção e sentido) aplicada por longo tempo, como é característico das condições de empilhamento e estocagem (OLIVEIRA et al., 2008).

Fatores externos determinam o desempenho da embalagem sob carga estática como arranjo da pilha, pontos de contato entre embalagens no empilhamento, condições ambientais da estocagem e estabilidade da pilha, uma vez que desvios da vertical levam à concentração da carga, à perda de estabilidade ou mesmo ao colapso das embalagens localizadas sob região de concentração de carga (OLIVEIRA et al., 2008).

O limite máximo de empilhamento é definido em função da carga máxima que se estima que a embalagem será submetida na prática durante a estocagem e distribuição, ou seja, qual a carga que deverá suportar a embalagem que ficará na base da pilha e que deverá suportar o peso de todas as unidades que serão posicionadas sobre ela (OLIVEIRA et al., 2008).

3.4.3 Resistência à tração

Resistência à tração é a máxima tensão que um material pode suportar ao ser tracionado antes de se romper. É uma propriedade intensiva, não dependente do tamanho da amostra, porém outros fatores interferem no resultado do teste, tais como: presença de defeitos na superfície e temperatura do material (MANO, 2011).

A deformação máxima e a ruptura trazem uma importante informação sobre a resistência ao impacto do material e, portanto, sobre a sua tenacidade. Um material com alta resistência a tração, mas com baixa deformação, tenderá a romper facilmente durante o uso (MANRICH, 2005).

O limite de resistência à tração é determinado em um ensaio de tração no qual se relaciona a tensão com a deformação. No ensaio de tração, diferentes materiais apresentam diferentes curvas de tensão-deformação. Alguns materiais fraturam sem se deformar plasticamente, esse tipo de fratura é considerado fratura frágil. Os materiais dúcteis apresentam deformação plástica e um possível estiramento antes da fratura (MANO, 2011).

3.4.4 Dureza

A dureza de um material é caracterizada pela resistência à penetração, quando pressionado por outro material, ou ao risco de formação de uma marca permanente devido à penetração de outro material (MANO, 2011).

A dureza depende diretamente da força de ligação entre os átomos, íons ou moléculas e do estado do material (processo de fabricação, tratamento térmico, processo de estampagem,

entre outros). A maioria dos ensaios de dureza consiste na impressão de uma pequena marca feita na superfície da peça, pela aplicação de pressão, com uma penetração durante um intervalo de tempo. A medida da dureza do material é dada em função das características da marca de impressão e da carga aplicada (MANO, 2011).

3.5 Propriedades térmicas

De acordo com Callister e Rethwisch (2013), um polímero pode se comportar como um vidro em temperaturas muito baixas, como uma borracha em temperaturas intermediárias (acima da temperatura vítrea) e como um líquido viscoso em temperaturas muito altas. Em temperaturas baixas o comportamento mecânico do polímero se comporta conforme a lei de *Hooke*. Nas temperaturas altas o material polimérico se comporta de forma semelhante a um líquido viscoso. Nas temperaturas intermediárias o polímero é um material sólido com características de uma borracha. Nessa condição as propriedades mecânicas dos polímeros são combinações dos dois extremos. Essa condição é chamada de viscoelasticidade.

A mobilidade dos átomos nas moléculas se dá em função da agitação, sendo diretamente proporcional à temperatura. Normalmente, quando apresenta o comportamento de um fluido viscoso, o polímero é processado em altas temperaturas e utilizado em aplicações que exigem flexibilidade ou rigidez. A variedade de características é muito explorada na indústria para a seleção do melhor material para uma dada aplicação (CANEVAROLO, 2006).

Normalmente, o fornecedor da matéria-prima indica a temperatura de processamento recomendada (temperatura do fundido) para cada processo específico (injeção, extrusão, calandragem, etc.). Esses valores dependem do polímero, com tendência ou não a se degradar termicamente, e da sua fluidez a altas temperaturas.

A caracterização térmica de polímeros termoplásticos é estabelecida determinando-se as temperaturas de transição: temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão cristalina (T_m). Na Tabela 1 são apresentados os valores sugeridos das temperaturas T_g e T_m para alguns polímeros, uma vez que, na prática as temperaturas de transição dependem do *grade* do polímero e do processo de polimerização (ROBERTSON, 1993).

Tabela 1: Temperatura de transição vítrea T_g e temperatura de fusão cristalina T_m de alguns polímeros.

Polímero	T_g (°C)	T_m (°C)
PEAD	-125	137
PEBD	-25	98
PP (homopolímero)	-18	176
PET (homopolímero)	69	267
PS	100	-
PVC	87	-
PC	150	-

Fonte: ROBERTSON, 1993.

3.5.1 Temperatura de transição vítrea (T_g)

A temperatura de transição vítrea está associada à natureza amorfa dos polímeros, sendo mensurável apenas nas regiões amorfas. Quanto mais cristalino o polímero, menor o efeito de T_g sobre as propriedades deste. É uma transição de segunda ordem termodinâmica, pois não ocorre mudança de fase (MANRICH, 2005).

Todos os polímeros possuem T_g , mas os polímeros essencialmente amorfos não possuem T_m , pois fusão significa a transformação da fase cristalina sólida em fase líquida. Polímeros amorfos não têm fusão, mas migram do estado vítreo (duros) para o estado fluido (mole) ao passarem por T_g (MANRICH, 2005).

A temperatura de transição vítrea, portanto, é aquela abaixo da qual as moléculas apresentam-se quase totalmente imóveis, apenas vibram parcialmente; acima da qual, as moléculas começam a vibrar cada vez mais, entrando no estado borrachoso, sendo mais facilmente deformáveis por cisalhamento; e bem mais acima de T_g , fluem com facilidade, pois sua viscosidade é baixa (MANRICH, 2005).

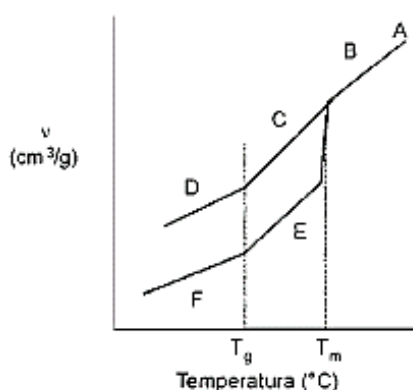
Blass (1988) afirma que certos materiais (polietileno e polipropileno) apresentam temperatura de transição vítrea bem abaixo das temperaturas ambientes usuais, e se apresentam, por isso, comumente como materiais flexíveis. Já, materiais como os policarbonatos e o poliestireno são frágeis e quebradiços por que suas respectivas temperaturas de transição vítrea situam acima das temperaturas ambientes usuais.

3.5.2 Temperatura de fusão cristalina (T_m)

Prosseguindo o aumento da temperatura, acima da T_g , atinge-se a temperatura T_m , conhecida como temperatura de fusão cristalina, em que desaparecem completamente as regiões cristalinas, e a partir da qual o material passa a comportar-se mais ou menos como líquido viscoso, com todas as moléculas no estado amorfo e em movimento browniano contínuo. É acima dessa temperatura que se pode moldar o material (transição de primeira ordem termodinâmica). Mas se o aquecimento prosseguir, atinge-se a temperatura de degradação do polímero, na qual o mesmo queima e se decompõe, numa reação química irreversível (BLASS, 1988). Portanto, essa temperatura é de grande importância como parâmetro de processamento, pois é a partir dela que se estabelece o valor da temperatura do polímero no estado fundido durante o seu processamento.

Os polímeros apresentam normalmente uma faixa de temperatura de 2 a 10 graus centígrados, na qual ocorre a fusão dos cristais. As temperaturas de transição podem ser extraídas de uma curva de volume específico (v) *versus* temperatura, como apresentado por Manrich (2005) na Figura 9. Nessa figura a região “A” representa a região líquida, “B” a líquida com algumas respostas elásticas, “C” a borrachosa, “D” a região vítrea, “E” uma matriz borrachosa com cristalitos e por fim, a “F” uma matriz vítrea com cristalitos.

Figura 9: Curva volume específico (v) *versus* temperatura na determinação das temperaturas T_m e T_g .

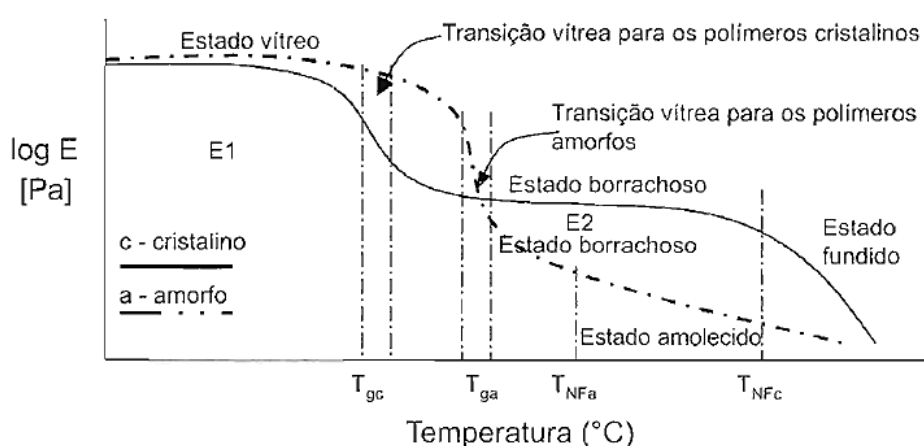


Fonte: MANRICH, 2005.

3.5.3 Temperatura de não-fluxo (T_{NF})

A temperatura de não-fluxo é o ponto a partir do qual o polímero é predominantemente viscoso, se estiver acima, e altamente viscoelástico, se estiver abaixo. A Figura 10 mostra o comportamento deformacional dos polímeros com relação à temperatura, através de uma curva de módulo *versus* temperatura.

Figura 10: Curva de variação do módulo para a obtenção da T_{NF} .



Fonte: MANRICH (2005).

A curva mostrada na Figura 10 varia de polímero para polímero, bem como para um mesmo polímero, varia com o peso molecular ou com a aditivção. MANRICH (2005) afirma que ocorrem, no entanto, diferenças bem acentuadas entre polímeros amorfos e cristalinos. O módulo do polímero cristalino não varia muito ao passar por T_g devido à presença de cristais. Estes cristais são construídos por moléculas que ainda continuam imóveis e fixas em suas posições. Dependendo do grau de cristalinidade temos o grau de variação do módulo na região de transição. Para polímeros cristalinos, somente próximo de T_m é que vai ser observada a temperatura de fluxo e não-fluxo.

Ensaio para determinar T_{NF} , podem ser realizados de várias formas. Uma forma adequada é através do ensaio de relaxação de tensão por cisalhamento, medindo-se o módulo em função da temperatura. A faixa de temperatura deve ser logo acima de T_g para polímeros amorfos e próximo a T_m para polímeros cristalinos. Normalmente, para polímeros cristalinos, adota-se $T_{NF} = T_m + 10^{\circ}\text{C}$ caso o polímero não seja aditivado (MANRICH, 2005).

3.6 Propriedades Químicas

Propriedades químicas são aquelas que se referem a mudança molecular, isto é, mudanças estruturais. São exemplos de propriedades químicas: resistência à oxidação, resistência à degradação térmica, resistência à radiação ultravioleta, resistência à água, resistência a ácidos, resistência a bases, resistência a solventes e reagentes e inflamabilidade (MANO, 2011).

Pode-se dizer que plásticos geralmente possuem uma boa resistência química, porém em todos os polímeros a resistência química diminui com o aumento da temperatura, isso porque o alto grau de empacotamento das macromoléculas dificulta a difusão de moléculas de baixo peso molecular através do material polimérico.

A resistência química a curto prazo da maioria dos plástico é bem conhecida. Um fato que não é tão bem conhecido é a resistência química a longo prazo, ou a resistência ambiental e quebra sob tensão. O problema da resistência ao ambiente e quebra sob tensão pode ser até mais difícil de resolver em alguns casos. O termo significa, que quando uma amostra é exposta à tensão, num ambiente em particular, por exemplo, a um produto químico que parece ser inofensivo, a amostra falhará (WHELAN, 1999).

Uma das mais importantes classificações dos polímeros se dá em relação ao seu comportamento térmico e solubilidade em resposta ao aquecimento e solubilidade aos solventes. Em um processo que pode se repetir várias vezes, os termoplásticos ao aquecer, começam a fluir; e sob resfriamento, tornam-se sólidos novamente. Os termoplásticos podem, portanto, ser aquecidos, dissolvidos, moldados e soldados repetidas vezes a menos que tenham sofrido degradação química ou contaminação que comprometam a sua aplicação (STRONG, 1996).

Os efeitos dos produtos químicos sobre os polímeros variam desde nenhum efeito ou intumescimento (inchaço) devido à absorção e fraca solvatação do material, até um ataque abrasivo o suficiente para causar a falha da embalagem, sendo que todos os casos dependem das composições envolvidas (OLIVEIRA et al., 2008).

A deterioração em polímeros pode acontecer de diversas formas. Uma delas é através da exposição a luz, em particular à radiação ultravioleta (UV). A radiação ultravioleta atua nas cadeias moleculares dos polímeros causando o rompimento de algumas ligações covalentes, o que pode resultar na formação de ligações cruzadas (CALLISTER e RETHWISCH, 2013).

A estabilização da radiação UV pode ser feita de duas formas distintas. A primeira consiste em adicionar uma fina camada feita de um material que absorve a radiação UV sobre a superfície do polímero. Este material atua como bloqueador da radiação solar, não permitindo que os raios penetrem no polímero. A segunda forma consiste na adição de materiais que impedem que as ligações quebradas pela radiação UV participe de outras reações que danifiquem o polímero. Isso é possível porque esse material reage com essas ligações que foram quebradas (CALLISTER e RETHWISCH, 2013). Outro tipo de dano para o polímero é a oxidação. Nesse caso, os estabilizantes atuam no consumo do oxigênio antes que este chegue a atingir o polímero.

Segundo Oliveira et al. (2008) o meio mais agressivo para os plásticos são os solventes orgânicos, uma vez que os polímeros, em sua grande maioria, constituem-se em materiais orgânicos. Dependendo do peso molecular e da cristalinidade, de uma modo geral, os polímeros apolares são suscetíveis ao ataque por solventes apolares.

Dependendo da composição e da natureza química do produto acondicionado e do tipo de polímero da embalagem, este pode ser atacado quimicamente por compostos específicos ou classes de compostos (OLIVEIRA et al., 2008). O Quadro 5 apresenta a resistência de alguns polímeros em contato com alguns produtos químicos.

Quadro 5: Resistência química de alguns polímeros a 20°C.

Produto químico	PP	PEAD	PS	PVC rígido
Ácido sulfúrico 95%	Boa	Boa	Média	Boa
Hidróxido de sódio concentrado	Boa	Boa	Não disponível	Não disponível
Óleos vegetais	Boa	Boa	Fraca	Não disponível
Álcool etílico 96%	Boa	Boa	Fraca	Boa
Suco de frutas	Boa	Boa	Boa	Boa
Vitamina C	Boa	Boa	Não disponível	Não disponível
Clorofórmio	Fraca	Fraca	Nenhuma	Nenhuma
Tetracloro de carbono	Fraca	Média a fraca	Nenhuma	Nenhuma

Fonte: OLIVEIRA et al. (2008).

4 – MOLDAGEM POR SOPRO

Os processos de moldagem por sopro mais importantes são: extrusão-sopro e injeção-sopro, cada qual com o seu método particular, com o objetivo único de produzir artigos ocós fechados a partir de matérias-primas termoplásticas. Diante disso, este Capítulo detalha brevemente esses dois processos de produção de embalagens plásticas.

4.1 Moldagem por extrusão e sopro

O processo de extrusão é possivelmente a operação unitária mais importante na área de conformação de materiais poliméricos por ser um processo contínuo e apresentar elevada produtividade. O processo de extrusão como meio para a conformação dos materiais tem sido utilizado desde o século XVIII. Entretanto, só a partir da segunda metade do século XX que o processo se tornou um método útil para a indústria da borracha e manufatura de cabos, e consequentemente seu potencial só foi totalmente apreciado com o advento dos materiais poliméricos termoplásticos (FISHER, 1970).

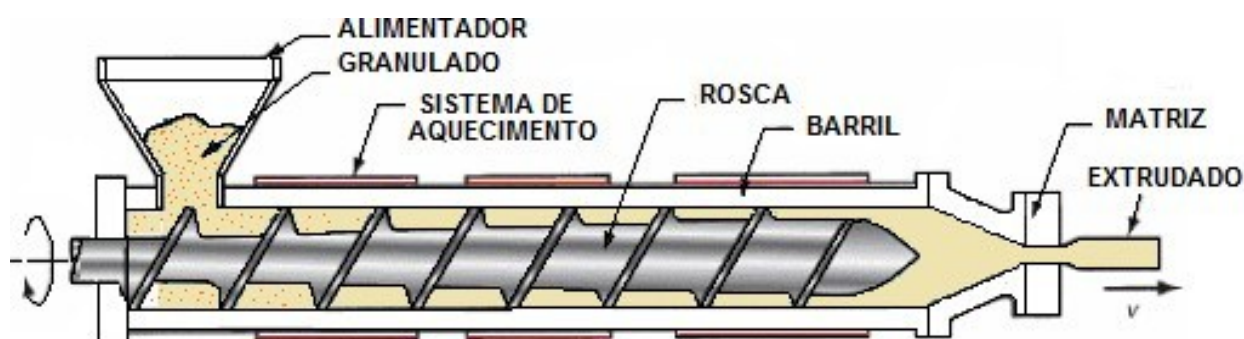
A grande utilização da extrusora pela indústria de materiais poliméricos é devido a sua operação ser contínua e a configuração do cilindro e do perfil de rosca ser versátil, o que faz o processo de extrusão apresentar alta produtividade. Apesar de ser um processo de fácil operação, é importante mencionar que na extrusão ocorrem vários fenômenos físicos de difícil compreensão, tais como: transporte de material sólido em geometrias complexas, transferência de energia (térmica, cinética, viscosa), mudança de fase e escoamento de material não-Newtoniano (WHITE, 1990).

Existem vários tipos de moldagem por extrusão, como por exemplo, moldagem por extrusão contínua ou moldagem por extrusão intermitente. Porém, como a moldagem por extrusão contínua é mais utilizada industrialmente, pois é o método de produção de peças de pequeno e médio porte (até 30 litros), esse processo será exposto com mais detalhes.

Pereira (2009) explica que o processo de extrusão consiste basicamente na alimentação do material polimérico, na forma de grãos ou em pó, por meio de um funil conectado ao barril (cilindro) da extrusora, sendo este aquecido através de resistências elétricas. Por meio da atuação do movimento de uma rosca sem fim dentro do barril, o polímero, que foi alimentado, é transportado e durante este percurso ao longo da rosca, o material é progressivamente aquecido, fundido, plastificado, homogeneizado, comprimido e finalmente forçado a passar através de uma abertura na extremidade de saída (matriz).

Depois de sair da matriz, o material ganha uma forma definida (peça), o mesmo deve ser resfriado abaixo da temperatura de transição vítrea ou de cristalização, de modo a assegurar a estabilidade dimensional. Este resfriamento é geralmente realizado através de jato de ar ou por um sistema de arrefecimento a água. As principais variáveis operacionais do processo de extrusão de rosca única são: a velocidade de rotação da rosca, e o perfil de temperatura ao longo do barril. A Figura 11 mostra uma vista em corte de uma extrusora de rosca simples (PEREIRA, 2009).

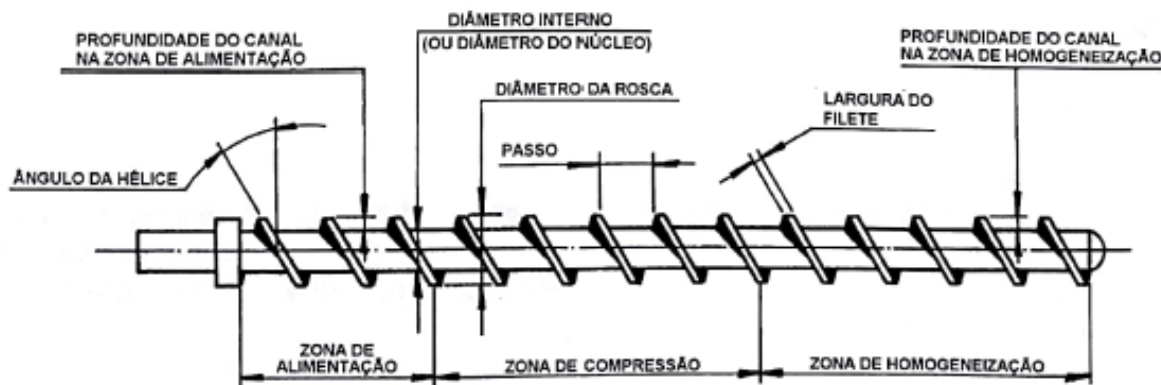
Figura 11: Corte transversal de uma extrusora de rosca simples



Fonte: PEREIRA (2009)

Dentre as principais partes de uma extrusora, a rosca pode ser considerada o componente mais importante, pois é através da sua extensão que o material passa pelos fenômenos térmicos e mecânicos envolvidos no processo. Os principais parâmetros geométricos de uma rosca de extrusora são o número de filetes paralelos, diâmetro interno da rosca, diâmetro externo, passo da rosca, ângulo da hélice e a profundidade do canal (RAUWENDAAL, 2013). A geometria da rosca tem relação direta com a transferência de calor, a taxa de cisalhamento e a uniformidade da vazão. A maioria das extrusora são máquinas de rosca única (monorosca), pois esse tipo de rosca apresenta uma produção contínua com facilidade. A Figura 12 expõe as seções integrantes desse tipo de rosca.

Figura 12: As três seções (zonas) da rosca única.



Fonte: WHELAN (1999)

De acordo com Rauwendaal (2013) as características e as funções das três zonas, localizadas ao longo do perfil axial rosca, são:

- Zona de alimentação: nesta zona a profundidade do canal é constante, e o material sólido move-se através do resultado do movimento relativo entre os contornos das partículas, isto é, a superfície da rosca e a do barril. O fluxo das partículas nessa zona é determinado pelas forças atuantes, basicamente de fricção, compactando-se rapidamente, formando um leito sólido que se movimenta em direção à zona de compressão.
- Zona de Compressão: esta zona tem diâmetro de núcleo crescente, e é nesta seção da rosca que o polímero é fundido, basicamente por aquecimento viscoso e pelo calor fornecido pelo aquecimento externo. O ar preso no granulado é expelido para trás através da zona de alimentação para o funil.
- Zona de homogeneização: nesta região o diâmetro do canal é constante, entretanto um pouco maior que na zona de alimentação. Sua função é absorver a flutuação da pressão resultante da compressão, garantindo que o material esteja homogeneizado, no que diz respeito à uniformidade de composição e temperatura, para então ser bombeado para o cabeçote e matriz da extrusora, onde ocorre a conformação do material.

Segundo Whelan (1999) a rosca rotativa e o canhão são as duas unidades que agem para transportar o material plástico. Uma vez fundido, o material é forçado a passar pelo cabeçote. A unidade de acionamento, baseada normalmente em um motor elétrico, efetua a

rotação da rosca a uma velocidade pré-definida que pode ser ajustada para qualquer valor dentro da gama estabelecida.

Controladores de temperatura são conectados aos elementos de aquecimento e refrigeração no canhão para manter a temperatura no ponto pré-ajustado. A capacidade da unidade rosca/canhão de extrudar um material determinado não depende apenas das características do material plástico, mas também das características ou da construção da rosca e canhão, e da maneira como o sistema é operado.

4.2 Moldagem por injeção e sopro

A moldagem por injeção e sopro é o processo frequentemente escolhido pela indústria de embalagens na produção de grandes volumes de recipientes pequenos de ciclos rápidos. Entretanto, ele é adequado também, pelas mesmas razões, para pequenas moldagens técnicas em resinas de engenharia. Este processo tem a vantagem de possuir um controle mais preciso das dimensões e das tolerâncias.

Apesar do alto custo de troca de uma peça para outra, devido ao grande número de moldes e pinos que se fazem necessários, esse processo apresenta diversas vantagens, tais como:

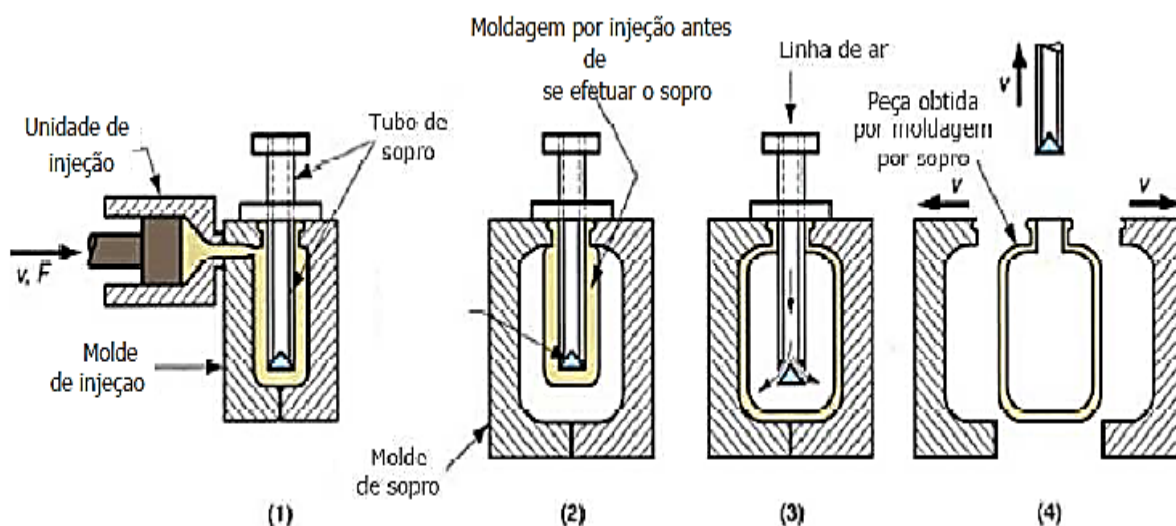
- Gargalos de vários formatos, tamanhos e espessuras de paredes podem ser moldados com precisão, livres de rebarbas;
- As espessuras de parede de um corpo oco podem ser predeterminadas com exatidão;
- Não há costura (emenda) na base;
- Pode ser usado para soprar qualquer tipo de resina que possa ser injetada.

Existem diversas técnicas envolvendo o processo de injeção: a injeção convencional propriamente dita; a injeção a gás; a injeção com água; a microinjeção e nanoinjeção; a injeção por compressão; injeção por transferência; injeção de espumas estruturais; injeção de peças com superfícies microestruturadas; injeção rápida e injeção de peças com paredes muito finas; múltipla injeção ou co-injeção; injeção com decoração direta no molde; injeção de peças com núcleos fundidos; entre outros (MANRICH, 2005).

A injeção não é um processo contínuo, mas sim intermitente, seguindo um ciclo conhecido como "ciclo de injeção". Esse ciclo pode possuir eventos que se interceptam e eventos que só ocorrem após terminar o antecedente. Podemos dizer que existe um ciclo com

ocorrências sequenciais da rosca recíproca e um ciclo com eventos sequenciais do molde. No entanto, os ciclos da rosca e do molde são interdependentes (MANRICH, 2005). A Figura 13 mostra a representação das partes de uma injetora tradicional.

Figura 13: Esquema simplificado do processo de moldagem por injeção e sopro.



Fonte: Adaptado de WHELAN (1999).

O ciclo de injeção se inicia quando o polímero é alimentado na injetora através de um funil de alimentação. A rosca carrega o polímero do funil para a parte frontal desta, girando e atuando como um parafuso sem fim (como se fosse uma extrusora). Enquanto a rosca gira, ela se locomove para trás, pois precisa criar um espaço à sua frente para depositar o polímero que ela mesma homogeneizou e fundiu. Portanto, a rosca deposita uma quantidade de polímero pronto para ser injetado em sua parte dianteira (MANRICH, 2005).

Assim que a rosca homogeneiza a quantidade necessária de polímero, a rosca ao invés de atuar como parafuso sem fim, age como se fosse um pistão, fazendo movimento para frente, injetando propriamente a massa fundida para dentro do molde (MANRICH, 2005).

A rosca, após terminar de injetar o material para dentro do molde, tem um tempo chamado de tempo de empacotamento, onde ela continua a exercer pressão sobre o injetado. Terminado o tempo de empacotamento ou de pressurização e recalque, como também é conhecido, a rosca gira e volta para a direção do funil, produzindo a próxima dosagem (MANRICH, 2005).

O molde, para receber o polímero fundido, deve estar fechado e vazio. Portanto, essa etapa consiste no preenchimento do molde, além do resfriamento da peça. Assim que o polímero entra através dos canais do molde, onde o acabamento se completa e a quantia exata de material necessário é injetada ao redor dos pinos de injeção, inicia-se o processo de resfriamento do fundido. Água refrigerada entre aproximadamente 6 e 8 °C corre através dos canais do molde de sopro, refrigerando o material plástico quando este entra em contato com as paredes do molde. Após o molde ser totalmente preenchido e pressurizado, atua sobre ele a pressão de recalque ou pressão de compensação (MANRICH, 2005).

Após a pressão de recalque não ser mais necessária, o molde continua fechado para terminar o processo de resfriamento, que normalmente demanda maior tempo do total do ciclo. Assim que o moldado estiver na temperatura desejada, o molde se abre, ejetando a peça.

Manrich (2005) explica que as propriedades do produto final podem ser alteradas devido à interferência dos seguintes parâmetros de injeção: contrapressão da rosca durante a plastificação da massa polimérica; dosagem de material; temperatura do polímero fundido e sua homogeneidade; velocidade de injeção ou gradiente de velocidades; pressão de pressurização (comutação); pressão de recalque e tempo de recalque; temperatura do molde e uniformidade da temperatura do fluido refrigerante do molde; tempo de resfriamento do molde; tratamento do produto fora do molde (tempo que demora em atingir a temperatura ambiente, contato com umidade, entre outros).

5 – CONTROLE DE QUALIDADE DAS EMBALAGENS PLÁSTICAS RÍGIDAS

A obtenção de embalagens plásticas de boa qualidade está diretamente associada a importantes fatores técnicos: ao projeto e construção do molde, aos ajustes da máquina injetora ou extrusora e à preparação de matéria-prima polimérica.

Os parâmetros especificados no projeto da embalagem sofrem variações devido às condições de controle de temperaturas, pressões, velocidades, tempos, e todos os outros parâmetros de controle. Em virtude disso, esse processo produtivo exige um sistemático acompanhamento do controle de qualidade, por meio de testes, com o objetivo de verificar se não houve alteração da embalagem quando comparada com os limites de tolerância da especificação. Isso está diretamente relacionado aos requisitos de vedação, fechamento e rotulagem da embalagem (OLIVEIRA et al., 2008).

Nesse Capítulo são abordadas as formas de caracterização das embalagens plásticas rígidas, bem como os defeitos associados a fabricação das embalagens e as formas de resolvê-los.

5.1 Avaliação visual

Sarantópoulos et al. (2002) afirma que a avaliação visual de embalagens plásticas permite a detecção de pontos relacionados com a aparência e a formação da embalagem que pode influenciar tanto no seu desempenho físico-químico, quanto no seu aspecto visual.

A inspeção dos atributos (defeitos qualitativos) pode ser efetuada, de forma puramente visual, em todo o lote ou em uma amostra representativa. A análise é feita por meio de critérios de aprovação e rejeição para cada tipo de defeito, dessa forma os envolvidos na inspeção devem conhecer todos os tipos de atributos que podem vir a aparecer nas embalagens.

De acordo com Oliveira et al. (2008), a metodologia comum de avaliação visual da embalagem consiste em observar cuidadosamente cada unidade sob uma luz branca, sem o auxílio da ampliação, com o intuito de identificar a ocorrência das seguintes anomalias: alteração visual do formato ou dimensões, distribuição heterogênea de pigmento, má distribuição da espessura, fundo desnivelado, costura palpável; presença de furos, trincas, fraturas, riscos, manchas, amassamento, bolhas de ar, rebarbas, sujidades, pontos pretos (material carbonizado), inclusões (partículas estranhas à massa plástica), entre outros.

A classificação desses defeitos é feita de acordo com a sua gravidade. Tais categorias são descritas por Oliveira et al. (2008) da seguinte forma:

- Defeitos críticos: São aqueles que impedem a embalagem de exercer a função de proteger e conter o produto embalado ou que podem produzir algum dano efetivo ao conteúdo ou ao consumidor como, por exemplo, um bocal ou uma terminação malformada de um frasco ou uma garrafa.
- Defeitos graves: São aqueles que prejudicam o desempenho da embalagem, de modo que esta possa falhar sob *stress*, embora seu desempenho possa ser adequado sob condições normais de estocagem e transporte. Exemplos de defeitos graves são: distribuição de espessura irregular, dimensões fora de tolerância e bolhas de ar.
- Defeitos toleráveis: São aqueles que prejudicam a aparência da embalagem, mas não necessariamente suas funções de contenção e proteção. Como exemplos de defeitos toleráveis pode-se citar má qualidade da impressão, presença de rebarbas, entre outros.

O Nível de Qualidade Aceitável (NQA) e os critérios de aceitação e rejeição para cada tipo de defeito são variáveis em função do tipo de embalagem e sua aplicação. Em muitos casos, estes parâmetros são estabelecidos em comum acordo entre o fornecedor e o cliente.

5.2 Avaliação dimensional

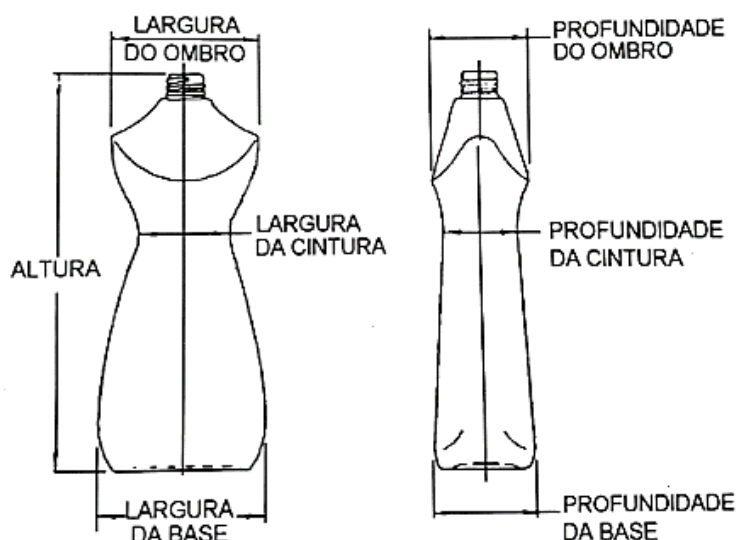
Para que as funções de conter e proteger um produto sejam eficientemente desempenhadas pela embalagem, esta deve apresentar dimensões uniformes e adequadas à aplicação. Oliveira et al. (2008) afirma que é fundamental para isso, uma base metrológica que possibilite, por meio de medições, a obtenção de informações a respeito de um produto que permitam a identificação e a solução de problemas, o controle da produção e da avaliação de produtos e serviços. Portanto, a medição é um suporte para a tomada de decisões. Devido à grande diversidade de formatos das embalagens plásticas rígidas, existem diversas maneiras adequadas de se determinar as suas dimensões. Dois aspectos, entretanto, devem ser levados em consideração, a funcionalidade e as condições de acondicionamento nas quais as embalagens serão submetidas.

Assim sendo, ensaios em laboratório devem ser realizados de forma padronizada e, portanto, reproduzíveis em diferentes momentos e locais, servindo principalmente para avaliação de qualidade e diagnóstico de problemas. Sempre que possível é desejável estabelecer correlações entre os resultados obtidos em laboratório e o desempenho real da embalagem em campo (OLIVEIRA et al., 2008).

Os limites de variações dimensionais aceitáveis são determinadas em função das características dos equipamentos de enchimento e fechamento, do acerto dimensional entre a tampa, da estabilidade dimensional e a região de fechamento e da compatibilização com as dimensões da embalagem de transporte. Logo, o fabricante e o cliente devem estar de acordo quanto aos limites de tolerância das dimensões e à forma de medição.

Oliveira et al. (2008) afirma que normalmente a avaliação dimensional de uma embalagem plástica rígida consiste na determinação da altura total, do diâmetro do corpo em diversas posições no caso de embalagens cilíndricas, da medidas do comprimento e largura em diversas posições para outros formatos de embalagens e das dimensões da terminação. A Figura 14 exemplifica as variáveis dimensionais avaliadas em um frasco de formato oval.

Figura 14: Dimensões avaliadas em um frasco soprado oval.



Fonte: WHELAN (1999)

5.3 Defeitos nas embalagens plásticas rígidas

Em todo e qualquer processo produtivo, em virtude das inúmeras variáveis a eles associadas, é essencial considerar todos os possíveis modos de falhas que possam eventualmente ocorrer na peça produzida. Dessa forma, entender as possíveis causas do

problema é crucial na mitigação ou eliminação dos defeitos nas embalagens e, consequentemente, na minimização de perdas produtivas.

Alguns destes defeitos podem ser decorrentes de um mau ajuste da máquina, fazendo com que o lote ou parte deste seja produzido fora de especificação. Esse tipo de defeito ocorre de forma sistemática durante o processo de fabricação da embalagem. Outros defeitos ocorrem de modo aleatório e podem ser causados, por exemplo, por uma breve interrupção da alimentação. (SARANTÓPOULOS et al., 2002)

As relações de causa e efeito para o ajuste do processo estão, em um primeiro nível ligados a quatro parâmetros iniciais: temperatura do polímero fundido, vazão da matéria-prima, taxa de resfriamento e a pressão interna na cavidade do molde. O controle destes quatro itens através do ajuste dos parâmetros de processo da máquina, permitem encontrar a solução para diversos defeitos encontrados nas peças plásticas. Estes parâmetros estão intimamente ligados à como o polímero flui dentro do molde, e em conformidade com a aplicação da reologia dos polímeros.

Nesse sentido, com o intuito de auxiliar na resolução de problemas durante a extrusão e sopro das resinas termoplásticas, Whelan (1999) apresenta alguns defeitos encontrados nas embalagens, relacionando-os com alternativas possíveis para ações que devem ser tomadas para minimizar ou eliminar tais problemas. O Quadro 6 apresenta as causas de alguns defeitos comuns, demonstrando como é possível correlacionar os defeitos sistemáticos com as variáveis do processo de fabricação.

Quadro 6: Defeitos e possíveis causas de embalagens plásticas produzidas por extrusão/sopro.

Defeito/ Problema	Possíveis causas
Produto leve demais	Alta temperatura do parison
	Velocidade de extrusão baixa, resultando em alongamento do parison
	Pequena abertura entre o bocal e o núcleo
Produto pesado demais	Baixa temperatura do parison
	Grande abertura entre o bocal e o núcleo
Produto com linhas (riscado)	Acabamento ruim ou sujeira nas ferramentas de extrusão
	Orifício de sopro muito pequeno, impedindo velocidade de sopro adequada
	Baixa velocidade de extrusão, gerando resfriamento precoce do parison

Continuação

Contração dimensional excessiva	Temperatura ao parison elevada
	Pressão de sopro baixa
	Corte prematura do ar de sopro
	Velocidade baixa de sopro causada por pino de sopro
	Metades do molde desalinhadas
Gargalo não conforme em intervalos ocasionais	Pressão de ar insuficiente ou variável
	Refrigeração da rosca
	Pressão de massa insuficiente
Superfície rugosa	Velocidade de extrusão muito alta
	Temperatura baixa do parison
	Superfície do molde rugosa
Solda fraca na região da rebarba	Temperatura do parison alta
	Temperatura do molde alta
	Velocidade de fechamento do molde muito alta
	Projeto da rebarba inadequado
Superfície do produto de má qualidade	Temperatura de extrusão baixa
	Temperatura do bocal muito baixa
	Mau acabamento ou sujeira nas ferramentas de extrusão
	Pressão do sopro muito baixa
	Temperatura do molde muito baixa (abaixo do ponto de orvalho), condensando água no interior da cavidade
	Velocidade de sopro muito baixa

Fonte: WHELAN (1999)

6 – ESTUDO PARTICULAR: EMBALAGEM PLÁSTICA PARA PRODUTOS FARMACÊUTICOS

Como abordado nos capítulos anteriores, os materiais termoplásticos são adequados para uma variedade de aplicações sem modificação significativa de materiais ou artigos, porém em outros casos não são apropriados, porque são permeáveis a certos meios do ambiente externo, como por exemplo, gases, odores e vapor de água.

Na indústria farmacêutica, a embalagem plástica se apresenta como uma forma viável no acondicionamento de determinados tipos de medicamentos devido ao seu baixo peso quando comparado com outros materiais, à diversidade de cores e formatos e ao custo de produção relativamente baixo, o que reduz o preço do produto final.

Um medicamento é uma associação de um ou mais fármacos, os quais apresentam energia interna e estão sujeitos a reagir entre si, mediados ou não por fatores intrínsecos, relativos à formulação (hidrólise, oxidação, fotólise, pH, tamanho da partícula e incompatibilidade) e extrínsecos, relativos a fatores ambientais (temperatura, umidade, gases atmosféricos e radiações). (SANT'ANNA, 2013)

Dessa forma, a embalagem para produtos farmacêuticos deve atuar como barreira a influências externas que podem levar a degradação e aumento de impurezas, particularmente as de natureza tóxica ou irritante, perda do princípio ativo do medicamento, alterações de aroma, cor, textura e aparência geral, ou seja, alterações organolépticas e redução da vida útil. Os principais fatores que causam essas alterações, sobre os quais as embalagens têm influência são: fatores ambientais e interações de embalagem com o produto (FIORENTINO, 2008).

Cavalcante e Ciceri (2002) explicam que os materiais de acondicionamento e embalagem constituem prolongamento das formas farmacêuticas, sendo responsáveis pela manutenção e eficácia terapêutica dos medicamentos garantindo a integridade do fármaco. A escolha da embalagem específica para cada produto constitui argumentos constantes de estudos e avaliações das várias propostas de materiais disponíveis no mercado. Estes materiais devem assegurar a conservação do medicamento e do seu princípio ativo durante o período de estocagem até o momento da utilização assegurando a estabilidade e não formação de produtos de degradação. Os materiais de embalagem dos medicamentos devem possuir algumas características clássicas: resistência física; ser leve e o menos volumoso possível; ser impermeável aos constituintes do medicamento; isolar o medicamento dos fatores externos que podem prejudicar a sua conservação (ar, luz, umidade); ser inerte em relação ao seu conteúdo;

as trocas (dissolução ou reações químicas) entre o recipiente e conteúdo devem ser quase inexistente e absolutamente inócuas.

Os materiais usados mais frequentemente como componentes de recipientes para preparações farmacêuticas líquidas são o vidro e o plástico. O vidro tem sido o material ideal para embalar medicamentos devido a sua resistência à decomposição pelas condições atmosféricas ou pelos conteúdos com composições químicas diferentes. Além disso, o vidro é amplamente utilizado devido à variação de sua composição química, na qual é possível ajustar comportamento químico e a resistência desse vidro a radiação. (LACHMAN et al, 2001)

Embora o vidro tenha muitas propriedades adequadas, tem-se verificado o uso cada vez maior de recipientes que tem toda, ou parte de sua estrutura, composta por plástico para a armazenagem de preparações farmacêuticas. Um dos fatores de maior ponderação está relacionado aos aspectos ambientais, uma vez que o tempo mínimo de decomposição do vidro é de 4 mil anos, muito mais tempo que itens fabricados com alumínio (200 a 500 anos) ou plástico (450 anos).

Em se tratando de fármacos, os cuidados requeridos são ainda maiores, pois normalmente os consumidores desses produtos encontram-se com o sistema imunológico debilitado. O rigor quanto aos aspectos de segurança visando garantir a integridade dos efeitos terapêuticos dos fármacos não se restringe a sua formulação e produção. Envolve também, a embalagem do produto que tem a função de acondicionar, proteger, informar e atender requisitos de funcionalidade. Pelos cuidados exigidos, as embalagens de produtos farmacêuticos devem seguir as determinações das Current Good Manufacturing Practice (CGMP) ou “Boas Práticas de Fabricação”, como são conhecidas em nosso país, objetivando: segurança, identificação, concentração, pureza e qualidade. (CANTO, 1997)

Nesse sentido, a condução de um estudo com o intuito de determinar o material de embalagem mais adequado para o armazenamento de um medicamento é um passo imprescindível na garantia da qualidade e segurança do medicamento. Esse estudo deve considerar fatores como: interação do produto farmacêutico com a embalagem plástica, estabilidade do medicamento acondicionado na embalagem, os níveis aceitáveis de umidade e permeabilidade da embalagem à luz e ao oxigênio. Diante disso, esse Capítulo aborda esses fatores que causam alterações sobre os medicamentos, caso o emprego da embalagem plástica seja feito de forma inadequada.

6.1 Interação entre o fármaco e a embalagem

Existem fenômenos indesejáveis que podem ocorrer entre o recipiente utilizado para acondicionar o fármaco e o próprio fármaco. Entre os problemas encontrados com o uso de plásticos nos acondicionamentos estão: a permeabilidade dos recipientes aos gases atmosféricos e ao vapor úmido, a lixiviação dos constituintes do recipiente para o conteúdo, a sorção dos fármacos para o recipiente, a passagem da luz pelo recipiente e a alteração do recipiente durante o período de estocagem (FIORENTINO, 2008).

A lixiviação é o termo utilizado para descrever a liberação ou movimento dos componentes de um recipiente para o conteúdo. Os compostos lixiviados dos recipientes de plásticos em geral são aditivos poliméricos como plastificantes, estabilizantes ou antioxidantes. Esta ocorre predominantemente com as formas farmacêuticas líquidas ou semissólidas e em grau pequeno com comprimidos e cápsulas (ANSEL et al., 2007). Fiorentino (2008) afirma que a lixiviação pode ser influenciada pela temperatura, pela agitação excessiva do recipiente e pelo efeito de solubilização do conteúdo de um ou mais aditivos poliméricos

Já a sorção é o termo usado para indicar a ligação de moléculas a materiais poliméricos. A sorção ocorre por meios químicos ou físicos ou por ambos, sendo os fenômenos relacionados com a estrutura química das moléculas de soluto, e com as propriedades físicas e químicas do polímero (ANSEL et al., 2007).

6.2 Estabilidade farmacêutica

A estabilidade farmacêutica pode ser definida ainda como o período de tempo compreendido entre a fabricação do produto e o momento em que o mesmo perde 10% de sua potência, desde que os produtos de degradação estejam seguramente identificados e previamente reconhecidos seus efeitos. (ANSEL et al., 2007)

Leite (2005) afirma que a estabilidade farmacêutica é avaliada por estudos que tem como finalidade fornecer dados e evidências de como a qualidade de um produto farmacêutico varia com o tempo. Os testes de estabilidade são um dos passos essenciais na produção de um medicamento após o seu armazenamento e inserção no mercado

De acordo com Lima (2010), a estabilidade dos medicamentos é alcançada quando são tomadas as medidas corretas de armazenamento e preservação. Desta forma a exposição dos medicamentos a diversos fatores e a maneira com que são armazenados influencia diretamente em sua qualidade. No caso das embalagens de medicamentos, os maiores problemas de conservação ocorrem no transporte e na distribuição em farmácias, drogarias e hospitais, a

principal consequência é a diminuição do teor de substância ativa e o comprometimento no aspecto físico da fórmula farmacêutica que a embalagem protege. Um exemplo disto é a exposição dos medicamentos a temperaturas elevadas por períodos prolongados, o que pode causar perda de estabilidade.

As possíveis alterações na estabilidade dos medicamentos são provocadas por fatores, como: temperatura, umidade, luz e ar atmosférico; além de outros como: pH, polimorfismo, susceptibilidade do fármaco a oxidação e hidrólise, interação entre fármaco e /ou excipientes ou materiais de embalagem. Essas alterações podem ocorrer de maneira mais lenta ou mais rápida e interferir nas propriedades organolépticas do fármaco ou não, por vezes podem alterar profundamente a constituição do medicamento, levando à perda parcial ou total de sua atividade e à formação de produtos tóxicos (LACHMAN, 2001).

Os estudos de estabilidade são de grande relevância na área farmacêutica, pois fornecem as condições mais adequadas para o armazenamento de um medicamento, auxiliam na determinação do material de embalagem mais apropriado (vidro, alumínio, plástico, âmbar, opaco ou translúcido), são úteis para prever possíveis interações entre fármacos, excipientes e forma farmacêutica e para estabelecer o prazo de validade. Tanto a eficácia quanto a segurança dos medicamentos estão diretamente relacionadas com sua capacidade em manter a dosagem terapêutica, sem que ocorra um aumento da toxicidade e consequente formação de produtos de degradação (PRISTA, 2008).

6.3 Barreira à luz

A energia radiante de fontes luminosas naturais ou artificiais, seja ultravioleta (UV) ou visível, é capaz de afetar a estabilidade de produtos fotossensíveis, uma vez que pode iniciar e acelerar reações de degradação fotoquímica. Tais reações alteram as características intrínsecas do produto através do aumento dos níveis energéticos dos compostos, formando produtos altamente oxidantes, como radicais livres e íons, que podem levar à alteração do princípio ativo do medicamento e diminuir a eficiência com relação à cura (LOCKHART e PAINE, 1996).

A Farmacopéia Americana determina que embalagens, quando empregadas para o acondicionamento de produtos farmacêuticos fotossensíveis, devem apresentar uma transmitância de, no máximo, 12% e 10%, para embalagens com capacidade nominal de 20 mL e 50 mL, respectivamente, numa faixa de comprimento de onda entre 290 e 450 nm (The United States Pharmacopoeia, 2008).

A fotossensibilidade dos medicamentos depende em grande parte de fatores intrínsecos do próprio produto, sendo particularmente importante a composição do medicamento, seja com relação ao princípio ativo ou ao tipo de excipiente empregado. Dentre estes fatores, destacam-se a concentração, polaridade e reatividade do princípio ativo, tipo de solvente utilizado, composição de aditivos e surfactantes, o pH do meio, a concentração de oxigênio dissolvido, a composição de sais e íons metálicos, a solubilidade, a viscosidade, no caso de medicamentos líquidos, o tamanho e forma das partículas, no caso de medicamentos sólidos, e a cor da formulação. (TENNESEN, 2002)

De acordo com Alves et. al (2008) a instabilidade de um medicamento é perceptível por alterações na cor, odor, sabor e viscosidade do produto. Por outro lado, algumas alterações químicas não são tão evidentes e podem ser confirmadas somente através de análises químicas.

Nas embalagens plásticas são frequentemente utilizados aditivos que atuam como estabilizadores contra radiação UV, com o objetivo de prevenir a fotodegradação causada pela luz solar e pela radiação UV artificial. Os estabilizadores contra radiação UV são classificados como aditivos de antienvelhecimento e podem estabilizar a radiação UV que incide na embalagem e nos produtos, evitando a degradação de ambos.

O mecanismo de ação desses aditivos é a absorção da energia, impedindo a fotossensibilização do polímero. Os absorvedores de radiação UV (hidroxibenzotriazóis e hidroxibenzofenonas), por exemplo, absorvem a radiação UV dissipando-a posteriormente na forma de calor. Substâncias que decompõem hidroperóxidos em produtos estáveis sem radicais livres, supressores de cromóforos excitados e bloqueadores de radicais livres, como é o caso das aminas estericamente impedidas, também são usados como estabilizantes contra radiação UV em material polimérico. Os bloqueadores são amplamente utilizados em poliolefinas (PE e PP), devido à eficiência de seu desempenho (GUGUMUS, 2001).

A pigmentação da embalagem plástica também interfere de forma significativa nas propriedades de barreira à luz. Os compostos que conferem cor a embalagens plásticas podem ser divididos em duas classes: pigmentos e corantes. Suas principais propriedades, que definem a aplicação mais adequada para cada polímero/ embalagem, são: força da cor, poder de recobrimento, transparência, resistência à luz, resistência às condições climáticas, estabilidade ao calor, migração, dispersibilidade, e facilidade de incorporação (SCHERRER, 2001).

6.4 Permeabilidade ao oxigênio

A permeabilidade de uma embalagem é função de inúmeros fatores, incluindo a natureza do polímero, as quantidades e os tipos de aditivos utilizados. O movimento do gás, através da parede da embalagem constitui grande ameaça para a estabilidade do produto farmacêutico acondicionado nestes invólucros (SANT'ANNA, 2013).

Em geral pequenas concentrações de oxigênio são suficientes para a propagação de reações de oxidação que podem comprometer a qualidade de um produto. As reações de oxidação podem ser minimizadas utilizando-se embalagens com barreira ao oxigênio e sistemas de acondicionamento que reduzem o teor deste gás no interior da embalagem, como por exemplo, o fluxo de gases inertes (nitrogênio, gás carbônico) ou o uso de absorventes de oxigênio (LIMA, 2010).

6.5 Permeabilidade ao vapor d'água

A permeabilidade real é considerada um fenômeno físico químico. Abrange a absorção da molécula do vapor (por afinidade química ou solubilidade) e depois a difusão pela parede e a dissorção na outra face. A absorção acontece através dos espaços vazios na rede macromolecular. A difusão se explica pelo deslocamento dos espaços vazios sob o efeito da agitação térmica da rede (CAVALCANTE; CICERI, 2002).

Uma série de adjuvantes farmacêuticos, especialmente os usados nas formulações de comprimidos, como diluentes, aglutinantes e desintegrantes, são vulneráveis à umidade. A maioria desses excipientes são carboidratos (amidos, gomas naturais) e, devido à sua higroscopicidade, mantêm a umidade e podem servir como nutrientes para o crescimento de micro-organismos. Muitos dos desintegrantes de comprimidos realizam suas funções ganhando volume em meio aquoso e, quando expostos a vapor úmido intenso durante o armazenamento podem ganhar volume prematuramente e deformar os comprimidos, alterando a integridade dos mesmos (ANSEL et al., 2007).

Sendo assim, as embalagens para estes produtos devem impedir que o vapor d'água presente na atmosfera permeie através da embalagem e entre em contato com seu conteúdo. Na presença de umidade, os pós tendem a solidificar e as formas farmacêuticas sólidas podem alterar a cor ou a integridade física (LIMA, 2010).

7 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante do exposto, conclui-se que o conhecimento das propriedades dos polímeros e das etapas do processamento dessa matéria-prima é de fundamental importância para a obtenção de uma embalagem plástica rígida de qualidade. As características dos principais polímeros utilizados na produção desse tipo de embalagem foram confrontadas com o intuito de nortear a etapa de seleção do sistema de embalagem. Foi possível constatar que a embalagem plástica é uma opção que oferece vantagens no acondicionamento de medicamentos, quando essa não altera a composição do fármaco até que a última dose seja administrada.

Nesse sentido, o desenvolvimento da embalagem plástica deve sempre considerar a possibilidade de interação com o produto embalado, a qualidade da proteção física do material, o custo de produção e os fatores ambientais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRE. Disponível em: < <http://www.abre.org.br/setor/dados-de-mercado/dados-de-mercado/>>. Acesso em 12/08/2018.

ALMEIDA, R. S. Influência da velocidade de rotação no processo de extrusão do polipropileno – virgem e reciclado. Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2010. Dissertação (Mestrado).

ALVES, R.M.V.; JAIME, S.B.M.1; GONÇALVES, M.P.1; SUZUKI, P.W. Embalagens plásticas e de vidro para produtos farmacêuticos: avaliação das propriedades de barreira à luz. Centro de Tecnologia de Embalagem, CETEA, Instituto de Tecnologia de Alimentos, ITAL, Campinas, 2008.

ANSEL, V.; POPOVICH, N. G.; ALLEN H, C. Farmacotécnica: formas farmacêuticas & sistemas de liberação de fármacos. 8. ed. Porto Alegre: Artmed; 2007.

ASTM. American Society for Testing Materials. Disponível em: <<https://www.astm.org/>>. Acesso em: 16/11/2018.

BLASS, A. Processamento de polímeros. Universidade Federal de Santa Catarina. 2ª edição. Florianópolis. Ed da USC, 1988.

BRETAS, R. E. S., D'AVILA, M. A. Reologia de Polímeros Fundidos. 2. ed. – São Carlos: Editora EdUFSCar, 2005.

CALLISTER, W.D.J.; RETHWISCH, D.G., Ciência e engenharia de materiais – Uma introdução, Ed. LTC, 2013.

CANEVAROLO, S. V. Ciências dos Polímeros, 2. ed. – São Paulo: Editora Artiliber, 2006.

CANTO, A.P.A. Razão de Ser do cGMP / BPF. Campinas: Editora Komedi, 1997.

CAVALCANTI, O. A.; CICERI, L. Material de acondicionamento e embalagem primária: a avaliação da permeabilidade ao vapor d'água. Arq.Ciênc. Saúde Unipar, v.6, n.1, 2002.

D'ALMEIDA, M. L. O.; VILHENA A.; Lixo municipal: manual de gerenciamento integrado, 2a ed., IPT/CEMPRE: São Paulo, 2000.

EHRIG, R. J.; Curry, M. J. Plastics recycling: products and processes; Oxford University Press: New York, 1992.

FERNANDES, B.L., DOMINGUES, A.J., Caracterização de Polipropileno reciclado para indústria automotiva. Curitiba, Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 17, nº2, p.85- 87, 2007.

FIorentino, Flávia A. M. Análise microbiológica de embalagens para acondicionamento de medicamentos e cosméticos. Latin American Journal of Pharmacy. nº 27, 2008.

FISHER, E. G. Extrusion of plastics. Liffe Books LTD, 1970. Tradução: Carlos Velaco Loredó, Monsanto Mexicana S.A.

GUGUMUS, F. Light stabilizers. In: Zweifel H, editor. Plastics additives handbook. 5th. ed. Munich: Hanser; 2001. p.141- 425.

LACHMAN, L.; LIEBERMEN, H. A. e KANIG, J. L. Teoria e Prática na Indústria Farmacêutica. 1 ed. Lisboa: Fundação Galousté Guldenkian, 2001. Vol II. 1017 p.1, 2002.

LEITE, G. E. Estabilidade: importante parâmetro para avaliar a qualidade, segurança e eficácia de fármacos e medicamentos. Monografia. Curso de Pós- graduação em ciências Farmacêuticas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

LIMA, B. R. A importância do desenvolvimento da embalagem na indústria farmacêutica, Faculdade de Tecnologia da Zona Leste, São Paulo, 2010.

LOCKHART H, PAINE F. Packaging of pharmaceuticals and healthcare products. London: Blackie Academic & Professional; 1996. 211p.

MANO, E. B. Polímeros como materiais de engenharia, Ed. Edgar Blucher Ltda., 2011.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. Introdução a Polímeros. 2. ed. São Paulo, Editora Edgard Bluncher, 2004. 191 p.

MANRICH, S. Processamento de Termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e molde, 1. ed. - São Paulo: Artiliber Editora, 2005.

Norma NBR 13.230 da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas).

OLIVEIRA, L. M. et al. Embalagens Plásticas Rígidas: Principais Polímeros e Avaliação da Qualidade. Campinas, SP: ITAL/CETEA, 2008.

PEREIRA, F. S. G. Polímeros Fundamentos Científicos e Tecnológicos. Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia. Recife – PE, 2009.

PIATTE, M. T. Plásticos: características, uso, produção e impactos ambientais. Universidade Federal de Alagoas-UFAL, Maceió, 2005.

PRISTA, N.L.; ALVES, C.A.; MORGADO, R. Tecnologia Farmacêutica: estabilidade dos medicamentos. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian: 2008.

RAUWENDAAL, C. Polymer Extrusion. Hanser Publishers. 5th edition, Munich, 2013.

RECHIA, L. M., Desenvolvimento e avaliação da estabilidade de gel a base de extrato de Melissa Officinalis, Florianópolis, 2010.

ROBERTSON, G. L. *Food Packaging: principles and practice*. New York: Marcel Dekker, 1993.

ROSA, D. S.; GUEDES, C. G. F.; CARVALHO, C. L. Processing and thermal, mechanical and morphological characterization of post-consumer polyolefins/thermoplastic starch blends. São Paulo, Journal of Materials Science. v.42, 2007.

SANT'ANNA, T.B. A interferência do material de embalagem na estabilidade de um medicamento – Estudo de caso (Dietilcarbamazina 50mg). Trabalho de conclusão de curso em Tecnologias Industriais Farmacêuticas de Farmanguinhos – Instituto de Tecnologia em Fármacos, Rio de Janeiro, 2013.

SARANTÓPOULOS, et al. Embalagens Plásticas Flexíveis, CETEA/ITAL, 2002.

SCHERRER R. Colorants – part 1: color, pigments and dyes. In: Zweifel H, editor. *Plastics additives handbook*. 5th. ed. Munich: Hanser; 2001. p.813-50.

SIMIELLI, E. R; SANTOS, P. A. Plásticos de Engenharia: principais tipos e sua moldagem por injeção. São Paulo, Artliber Editora, 2010. 93.

STRONG, A. B. PLASTICS – Materials and Processing – New Jersey: Prentice – Hall, 1996.

TENNESEN, H. H. Photodecomposition of drugs. In: *Swarbrick J, Boylan JC, editors. Encyclopedia of pharmaceutical technology*. 2nd. ed. New York: Marcel Dekker; 2002. v.3, p.2197-203.

THE UNITED STATES PHARMACOPOEIA. Rockville: United States Pharmacopeial Convention; 2008. 31th.ed. Containers - Performance testing. Part 671, 10 p.

WHELAN, T. The Bekum blow moulding Handbook. Edição 1. Politeno. London, 1999.

WHITE, J. L. Twin screw extrusion: technology and principles. Hanser, 1990