

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

DIOGO STRAPASSON

**DESENVOLVIMENTO DE COPO DE PAPEL DE BAIXA DENSIDADE,
DEGRADÁVEL E FABRICADO COM MATÉRIAS PRIMAS RENOVÁVEIS**

PONTA GROSSA
2019

DIOGO STRAPASSON

**DESENVOLVIMENTO DE COPO DE PAPEL DE BAIXA DENSIDADE,
DEGRADÁVEL E FABRICADO COM MATÉRIAS PRIMAS RENOVÁVEIS**

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, na Universidade Estadual de Ponta Grossa, área de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho.

PONTA GROSSA
2019

S897 Strapasson, Diogo
Desenvolvimento de copo de papel de baixa densidade, degradável e
fabricado com matérias primas renováveis / Diogo Strapasson. Ponta Grossa,
2019.
76 f.

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

Orientador: Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho.

1. Ecovio. 2. Biopolímero. 3. Barreira. 4. Papel cartão. 5. Biodegradação. I.
Carvalho, Benjamim de Melo. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Desenvolvimento e Caracterização de Materiais. III.T.

CDD: 620.11

DIOGO STRAPASSON

**DESENVOLVIMENTO DE COPO DE PAPEL DE BAIXA DENSIDADE,
DEGRADÁVEL E FABRICADO COM MATÉRIAS PRIMAS RENOVÁVEIS**

Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre na Universidade Estadual de Ponta Grossa, Área de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

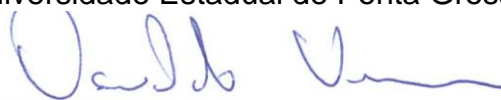
Ponta Grossa, 09 de dezembro de 2019.



Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho – Orientador
Doutor em Engenharia de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Prof.ª Dr.ª Adriane Bassani Soweck
Doutora em Engenharia de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Dr. Osvaldo Vieira
Doutor em Engenharia Química
Klabin S.A

Aos melhores pais Mario e Graziela, pelo valor que sempre deram à educação
À minha esposa Sibebe e minhas queridas filhas Luísa e Teresa que são minhas
fontes de motivação diante de qualquer obstáculo ou desafio.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por me conceder as condições necessárias para assumir este desafio;

Agradeço aos meus pais, Mario e Graziela, por acreditarem na importância da educação e não medirem esforços em me propiciar o melhor ensino e educação que lhes era possível;

À minha esposa Sibebe e filhas Luísa e Teresa, que compreenderam a minha ausência e que me deram forças e equilíbrio para poder concluir esta importante etapa da minha vida acadêmica e profissional.

Ao meu professor orientador, Dr. Benjamim de Melo Carvalho, pela compreensão e discernimento no que se refere às particularidades de se ter como mestrandos profissionais da indústria, que têm que equilibrar as responsabilidades referentes às suas funções dentro das empresas, juntamente com as responsabilidades exigidas pela pós-graduação.

À empresa Klabin S.A. e meu caro gestor e amigo Geraldo Sales da Silva, pela oportunidade de desenvolver este projeto.

Aos meus colegas da UEPG, Lucas Veide e André que foram fundamentais para a conclusão deste trabalho.

Ao departamento de Engenharia de Materiais e C-LABMU/PROPESP da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela disponibilidade de equipamentos para que o trabalho fosse realizado.

Ao povo brasileiro, que com o suor de seu trabalho mantém viva a Universidade pública de qualidade.

Agradeço a todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

RESUMO

A busca pela redução de quantidade de lixo gerado e a preocupação com o tempo de degradação deste lixo tem gerado grandes esforços da comunidade científica. Para contribuir com esta demanda foram produzidos e avaliados dois papéis cartão de diferentes composições de fibras celulósicas, visando obter redução de massa total da embalagem e foram avaliados dois diferentes polímeros de revestimento: Polietileno de baixa densidade e o biopolímero ecovio®. O papel cartão cuja composição da camada meio continha CTMP mostrou redução de 15% da massa específica da camada meio do papel cartão, evidenciando assim a capacidade deste material em reduzir a massa da embalagem final. Na avaliação da capacidade do biopolímero Ecovio® (parcialmente de fontes renováveis) de substituir o Polietileno (fonte não renovável) laminaram-se filmes de 18g/m² sobre uma das superfícies do papel cartão e foram avaliadas as propriedades mecânicas (tração, alongação, TEA e resistência a flexão), resistência a absorção de água e vapor d'água (Cobb test e WVTR), taxa de biodegradação e foi realizada também análise morfológica através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Em termos de propriedades mecânicas e resistência à absorção de água não se observaram diferenças significativas entre os papéis cartão revestidos com os dois diferentes polímeros, mas no que se refere à taxa de transmissão de vapor d'água o papel cartão revestido com ecovio® chegou a alcançar até 131gH₂O/(m².dia), que é em torno de 8 vezes maior do que o valor alcançado pelo Polietileno 18gH₂O/(m².dia). Um ponto positivo do papel revestido com o ecovio® é a sua alta capacidade de biodegradação, chegando a alcançar 56% de biodegradação em um período de 90dias.

Palavras chave: barreira, biodegradação, copo, ecovio®, papel cartão, revestimento, PBAT, PLA.

ABSTRACT

The search for the reduction of the amount of waste generated and the concern with the degradation time of this waste has generated great efforts by the scientific community. To contribute to this demand, two paperboards of different cellulosic fiber compositions were produced and evaluated, aiming at reducing the total mass of the packaging and two different coating polymers were evaluated: low density polyethylene and the ecovio® biopolymer. The paperboard whose composition of the middle layer contained CTMP showed a reduction of 15% in the specific mass of the middle layer of the paperboard, thus evidencing the capacity of this material to reduce the mass of the final packaging. In assessing the capacity of the Ecovio® biopolymer (partially from renewable sources) to replace Polyethylene (non-renewable source), 18g / m² films were laminated on one of the paper surfaces and the mechanical properties (tensile strength, tensile stretch, TEA and bending resistance), water absorption and water vapor transmission rate (Cobb test and WVTR), biodegradation rate, and morphological analysis was also performed using scanning electron microscopy (SEM). In terms of mechanical properties and water absorption, no significant differences were observed between paperboard coated with different polymers, but with regard to the water vapor transmission rate, paperboard coated with ecovio® reached up to 131gH₂O / (m².dia), which is around 8 times greater than the value achieved by Polyethylene 18gH₂O / (m².dia). A positive point of paperboard coated with ecovio® is its high biodegradation capacity, reaching 56% biodegradation in a period of 90 days.

keywords: barrier, biodegradation, paperboard, cup, ecovio®, coating, PBAT, PLA.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Perfil de espessura do papel cartão..... | 17 |
| Figura 2 - Estrutura do papel cartão utilizado neste trabalho..... | 18 |
| Figura 3 - Morfologia das fibras provenientes de diversas espécies de madeira. | 20 |
| Figura 4 - Revestimentos a base de biopolímeros..... | 25 |
| Figura 5 - Representação esquemática da diversidade de materiais degradáveis..... | 26 |
| Figura 6 - Síntese do poli(ácido láctico)..... | 27 |
| Figura 7 –Estrutura química do ecoflex®..... | 29 |
| Figura 8 – Curva de degradação dos polímeros ecoflex e celulose..... | 29 |
| Figura 9 – Módulo de elasticidade e alongação de diversos polímeros..... | 30 |
| Figura 10 – Temperatura de fusão e transição vítrea de polímeros..... | 31 |
| Figura 11 - Método de revestimento por extrusão..... | 33 |
| Figura 12 - Método de revestimento por cortina..... | 34 |
| Figura 13 - Método de revestimento por prensagem..... | 35 |
| Figura 14 - Método de revestimento por barras | 35 |
| Figura 15 - Método de revestimento por imersão..... | 36 |
| Figura 16 - Processo de formação do copo de papel..... | 37 |
| Figura 17 - Modelo da biodegradação do PLA..... | 40 |
| Figura 18 – Método de 2,3 e 4 pontos para medir resistência a flexão..... | 42 |
| Figura 19 – Condutividade térmica de termoplásticos..... | 44 |
| Figura 20 - Filme de Ecovio® obtido via processo de solubilização..... | 48 |
| Figura 21 – Termolaminadora..... | 49 |
| Figura 22 - Configuração do sistema utilizado para teste Cobb..... | 51 |
| Figura 23 - Sistema utilizado para medições de WVTR..... | 52 |
| Figura 24 - Configurações do sistema de WVTR..... | 53 |
| Figura 25 - Sistema de WVTR com amostra de cartão..... | 53 |
| Figura 26 - Preparo e análise de MEV..... | 54 |
| Figura 27 - Esquema experimental de ensaio de biodegradação..... | 56 |
| Figura 28 - Foto do aparato experimental para ensaio de biodegradação..... | 56 |
| Figura 29 - Tração [kN/m] para as amostras de cartão A e amostras revestidas..... | 59 |
| Figura 30 - Tração [kN/m] para as amostras de cartão B e amostras revestidas..... | 59 |
| Figura 31 – Alongação [%] para as amostras de cartão A e amostras revestidas..... | 60 |

| | |
|---|----|
| Figura 32 – Elongação [%] para as amostras de cartão B e amostras revestidas..... | 61 |
| Figura 33 - TEA [J/m ²] para as amostras de cartão A e amostras revestidas..... | 62 |
| Figura 34 – TEA [J/m ²] para as amostras de cartão B e amostras revestidas..... | 62 |
| Figura 35 – Resistência a flexão [mN.5cm] a 15° para as amostras de cartão A e amostras revestidas..... | 63 |
| Figura 36 – Resistência a flexão [mN.5cm] a 15° para as amostras de cartão B e amostras revestidas..... | 64 |
| Figura 37 - Análise visual das amostras submetidas a biodegradação..... | 67 |
| Figura 38 - Percentual de degradação..... | 68 |
| Figura 39 - Imagens de MEV da superfície do papel cartão A..... | 69 |
| Figura 40 - Imagens de MEV da superfície do papel cartão B..... | 70 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Modelos de copos de papel..... | 16 |
| Tabela 2 - Morfologia das fibras provenientes de diversas espécies de madeira..... | 20 |
| Tabela 3 - Rendimento dos processos de individualização das fibras celulósicas..... | 22 |
| Tabela 4 – Metas de médio e longo prazo..... | 41 |
| Tabela 5 – Propriedades físicas e mecânicas do PEBD..... | 46 |
| Tabela 6 - Propriedades típicas de um filme de 50 µm de ecovio® F2224..... | 46 |
| Tabela 7 - Tabela com gramatura e espessura..... | 57 |
| Tabela 8 – Cobb teste..... | 65 |
| Tabela 9 – WVTR..... | 66 |
| Tabela 10: Massa das amostras submetidas à biodegradação..... | 68 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|--------------|--|
| AKD | Dímero alquil ceteno |
| CD | Direção da máquina (cross-machine direction) |
| C-LABMU | Complexo de Laboratórios Multiusuários |
| CTMP | Polpa quimiotermomecânica |
| GWD | Pasta mecânica |
| TMP | Polpa Termomecânica |
| <i>D</i> | Densidade |
| <i>E</i> | Módulo de elasticidade |
| ECF | Livre de Cloro Elementar (Elemental Chlorine Free) |
| <i>E</i> | Espessura |
| FBB | Folding Boxboard |
| <i>MC</i> | Percentual de umidade do cartão |
| MEV | Microscopia Eletrônica por Varredura |
| MD | Machine direction |
| <i>PLA</i> | Poli (Ácido) Láctico |
| <i>PHA</i> | Poli (Hidróxi) Alcanoato |
| <i>PBAT</i> | Poli Butileno Adipato Co-Tereftalato |
| <i>PEBD</i> | Polietileno de Baixa Densidade |
| <i>TAPPI</i> | Technical Association of the Pulp and Paper Industry |
| <i>TGA</i> | Análise termogravimétrica |
| <i>Tg</i> | Temperatura de transição vítrea |
| <i>TEA</i> | Energia absorvida no tensionamento |
| <i>WVTR</i> | Taxa de transmissão de vapor d'água |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 13 |
| 2 | OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS | 15 |
| 2.1 | OBJETIVO GERAL | 15 |
| 2.2 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 15 |
| 3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 16 |
| 3.1 | COPOS DE PAPEL | 16 |
| 3.2 | MATERIAL BASE: PAPEL CARTÃO | 17 |
| 3.2.1 | Estrutura do Papel Cartão | 18 |
| 3.2.2 | Fibras Celulósicas e Suas Características | 18 |
| 3.2.3 | Químicos Dosados às Fibras Celulósicas | 23 |
| 3.2.4 | Revestimento Superficial do Papel | 24 |
| 3.3 | MATERIAIS DE REVESTIMENTO | 25 |
| 3.3.1 | Poli (ácido láctico) – PLA | 26 |
| 3.3.2 | Poli (butileno adipato-co-tereftalato) - PBAT | 28 |
| 3.3.3 | ecovio® F-224 | 30 |
| 3.3.4 | Polietileno de Baixa Densidade – PEBD | 31 |
| 3.4 | PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE CORPOS DE PAPEL | 32 |
| 3.4.1 | Processos de Revestimento | 32 |
| 3.4.1.1 | Extrusão | 32 |
| 3.4.1.2 | Cortina de revestimento | 33 |
| 3.4.1.3 | Revestimento por prensagem (Size Press) | 34 |
| 3.4.1.4 | Revestimento por barras | 35 |
| 3.4.1.5 | Revestimento por imersão | 36 |
| 3.4.2 | Processo de Formação do Copo | 36 |
| 3.5 | CARACTERÍSTICAS DE COPOS DE PAPEL | 38 |
| 3.5.1 | Barreira a Água | 38 |
| 3.5.2 | Barreira ao Vapor d'Água | 38 |
| 3.5.3 | Ausência de Sabor e Odor | 38 |
| 3.5.4 | Intereção com o Meio Ambiente | 39 |
| 3.5.5 | Resistência à Flexão | 42 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 3.5.6 | Segurança no Contato com Alimentos | 43 |
| 3.5.4 | Condutividade Térmica..... | 43 |
| 4 | MATERIAIS E MÉTODOS..... | 45 |
| 4.1 | MATERIAIS..... | 45 |
| 4.1.1 | Papeis Cartões | 45 |
| 4.1.2 | Polietileno | 45 |
| 4.1.3 | Ecovio® | 46 |
| 4.2 | PREPARO DE AMOSTRAS | 47 |
| 4.2.1 | Solubilização..... | 47 |
| 4.2.2 | Laminação | 48 |
| 4.3 | MÉTODOS EXPERIMENTAIS..... | 49 |
| 3.3.1 | Teste de Tração..... | 50 |
| 3.3.2 | Resistência à Flexão | 50 |
| 3.3.3 | Absorção de Água | 51 |
| 3.3.4 | Permeabilidade ao Vapor d'Água | 52 |
| 3.3.5 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 54 |
| 3.3.6 | Teste de Biodegradação..... | 55 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 57 |
| 5.1 | CARACTERIZAÇÃO INICIAL | 57 |
| 5.2 | TESTES MECÂNICOS: TRAÇÃO E RESISTÊNCIA À FLEXÃO..... | 58 |
| 5.3 | TESTES DE SUPERFÍCIE: WVTR e COBB | 64 |
| 5.4 | BIODEGRADAÇÃO | 66 |
| 5.5 | CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA - MEV | 68 |
| 6 | CONCLUSÃO..... | 72 |
| | REFERENCIAS..... | 73 |

1 INTRODUÇÃO

Os copos reutilizáveis devem ser lavados após o seu uso. Em situações em que não há instalações para lavagem de copos no local, a opção reutilizável se torna inviável ou inconveniente diante de alto consumo, como em grandes eventos ou quando o indivíduo não deseja consumir no estabelecimento.

Neste contexto surgiram os copos descartáveis, que trouxeram grandes facilidades para estabelecimentos comerciais e industriais, e viabilizaram negócios antes inviáveis diante da dependência de copos reutilizáveis.

Copos descartáveis geralmente são feitos de polímeros a base de petróleo ou papel cartão. Os copos de papel cartão consistem de fibras de celulose revestidos com uma fina camada polimérica, geralmente a base de petróleo.

De todo o petróleo produzido no mundo, em torno de 4 a 6% é convertido em plásticos anualmente (cerca de 280 milhões de toneladas), dos quais as embalagens representam em torno de 40%. (CONVERSIO MARKET & STRATEGY GMBH, 2016).

Embalagens poliméricas convencionais têm problemas associados ao acúmulo de lixo, levando a poluição dos oceanos, reuso e reciclagem, devido à baixa taxa de degradação no ambiente e a falta de infraestrutura adequada para coleta e reciclagem.

Na Europa, continente com maior conscientização ambiental, um total de 16,7 milhões de toneladas de resíduos plásticos são coletadas de um consumo total de 49,9 milhões de toneladas. Do que é coletado, 40,9% são reciclados, 20,3% destinados a aterros sanitários e 38,8% destinados para aproveitamento energético (CONVERSIO MARKET & STRATEGY GMBH, 2016).

Os copos plásticos a base de petróleo são frequentemente associados a um uso desnecessário de recursos naturais que são limitados e levam a geração de resíduos. Como alternativas aos copos de plástico a base de petróleo existem o “biopaper” (copo de papel revestido com biopolímero) e os copos biopoliméricos, produzidos a partir de recursos renováveis, ou seja, material vegetal.

Temas associados à quantidade de embalagens consumidas, reciclagem de embalagens, taxa de degradação após sua utilização e o ciclo de vida pós-consumo são cada vez mais pesquisados por parte das empresas e da sociedade.

Segundo Farmer (2013), as embalagens de papel e papel cartão se beneficiam grandemente no mercado devido sua capacidade de fornecer material que

pode ser facilmente reciclado, garantindo maiores vantagens em sustentabilidade no uso de materiais. Embalagens de papel são os materiais mais reciclados na Europa.

Ainda de acordo com Farmer (2013), as inovações mais importantes têm sido desenvolvidas nas áreas de meio ambiente, sustentabilidade, disposição de resíduos e reciclagem.

Diante deste contexto apresentado acima, o foco principal deste trabalho é o desenvolvimento de copo de papel cartão de baixa densidade (que proporcione redução de massa das embalagens e condutividade térmica) revestido com biopolímero, que seja degradável e fabricado com matérias-primas renováveis.

2 OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver copos de papel de baixa densidade, degradáveis e fabricados a partir de fontes renováveis, mantendo todos os requisitos técnicos para comercialização deste produto.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar e encontrar a melhor composição de fibras celulósicas em termos de polpas químicas e polpas mecânicas na camada meio do papel cartão que proporcionem a menor densidade do papel e menor condutividade térmica;

- Analisar o efeito da composição de fibras celulósicas sobre as propriedades do copo de papel: Tração, alongação, TEA, resistência à flexão, espessura e gramatura.

- Analisar o efeito do polímero de revestimento sobre as propriedades do copo de papel: Resistência à absorção de água, permeabilidade ao vapor d'água, qualidade do filme polimérico e biodegradação

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA




3.1 COPOS DE PAPEL

O copo de papel consiste de papel cartão e uma fina camada de plástico como revestimento que previne contra vazamentos e absorção do líquido pelo material.

Copos descartáveis podem ser utilizados para bebidas quentes ou geladas e ser encontrados no mercado com uma camada interna de revestimento ou com revestimento interno e externo, assim como estão disponíveis em diferentes tamanhos e impressos ou não. O uso de copos descartáveis engloba locais como, restaurantes, lanchonetes, grandes eventos, fábricas e escritórios. (HARST, 2013; NPCCS, 2014).

Os copos descartáveis a base de papel podem ser encontrados em diversos modelos, como apresentado na tabela 1.

Tabela 1 - Modelos de copos de papel

| Foto | Tipo | Descrição |
|---|-------------------------------|---|
|  | Copo isolado por camada de ar | Estes copos apresentam uma folha interna e uma folha externa, separadas por uma camada de ar que proporciona isolamento térmico. |
|  | Copo de papel polirevestido | Podem ter um revestimento simples ou duplo, oferecendo maior resistência à flexão. Este revestimento mantém a temperatura dos líquidos e protege a parte externa do copo de ceder devido à condensação. |
|  | Copo pós-consumo | Copos de papel reciclado aprovados pela FDA (<i>Food and Drug Administration</i>). Esses copos são recomendados para servir líquidos quentes ou frios. |

Fonte: (WEBSTAURANTSTORE, 2018).

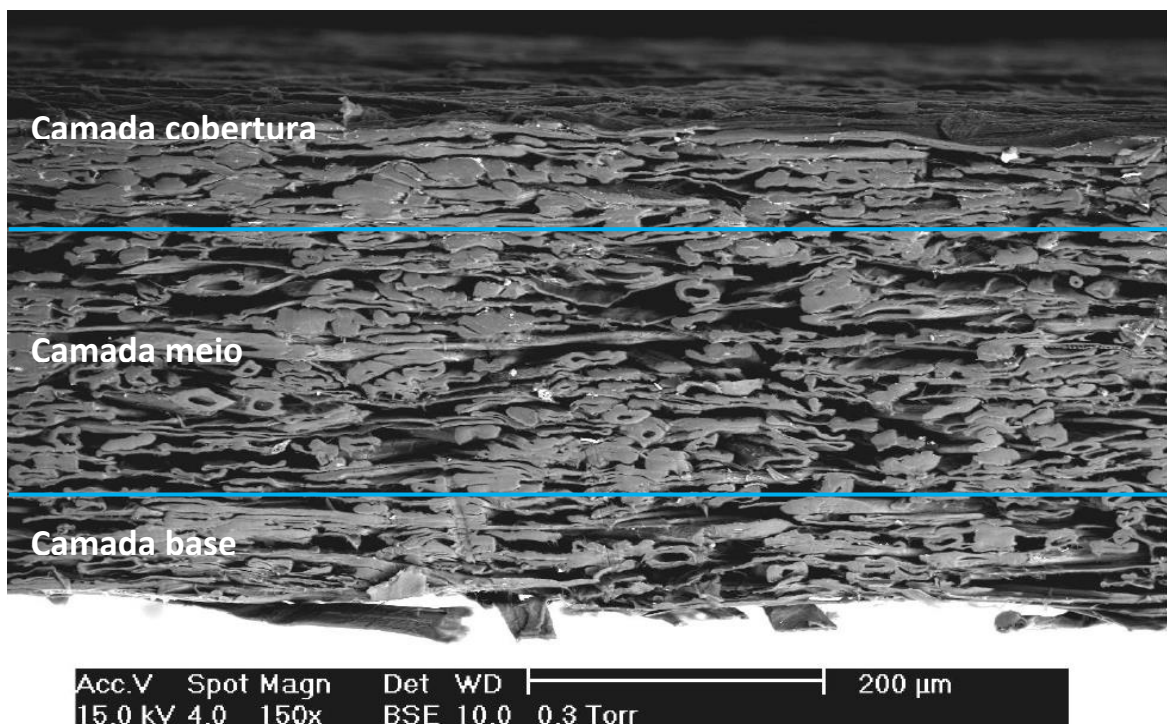
3.2 MATERIAL BASE: PAPEL CARTÃO

O papel cartão pode ser classificado como um material compósito, sendo que o mesmo consiste por fibras unidas umas as outras. As fibras que compõem o cartão são preferencialmente orientadas na direção da máquina durante a produção, levando a uma distribuição de orientação não uniforme. (HUANG, 2011).

As propriedades do papel cartão se diferenciam na direção longitudinal da máquina (machine direction - MD) da sua direção transversal (cross-machine direction - CD), assim como da direção perpendicular ao plano (ZD). Essas diferenças de propriedades caracterizam o papel cartão como sendo um material ortotrópico. (PERSSON, 1991).

O papel cartão pode ser constituído por uma ou múltiplas camadas. Diferentes propriedades mecânicas do cartão são obtidas por múltiplas camadas. A Figura 1 identifica as diferentes camadas de um papel cartão com três camadas: cobertura, meio e base. (HUANG, 2011; PERSSON, 1991).

Figura 1 - Perfil de espessura do papel cartão com destaque para as camadas cobertura, meio e base. Imagem obtida via MEV com aumento de 150x.

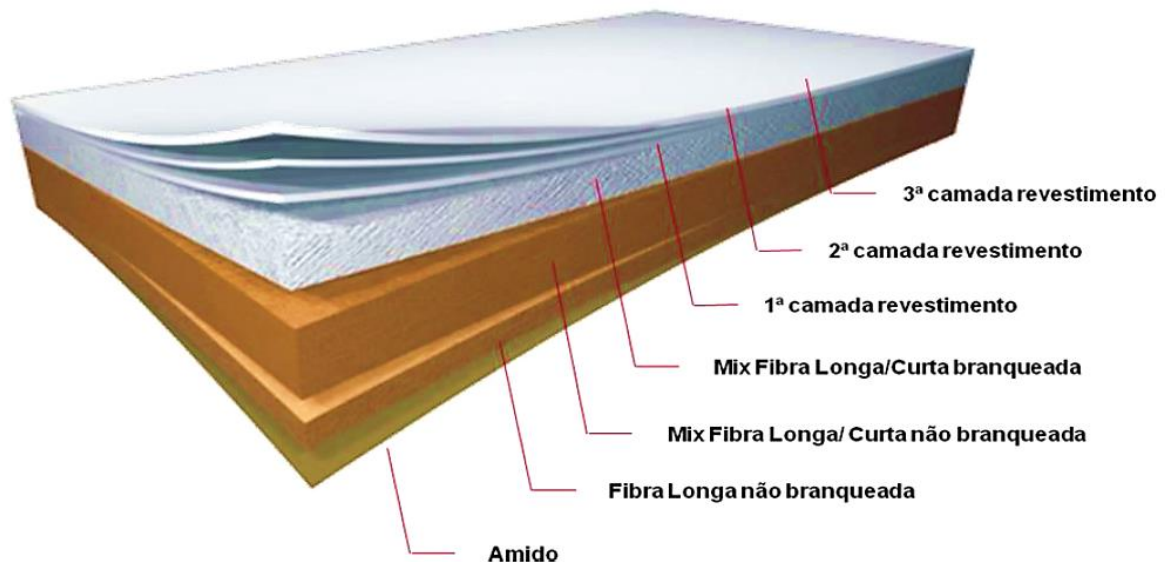


Fonte: Adaptado de HUANG, 2018.

3.2.1 Estrutura do Papel Cartão

A estrutura genérica do papel cartão utilizada neste trabalho é apresentada na Figura 2. O papel cartão é fabricado empregando-se fibras virgens obtidas pelo processo Kraft e polpa de alto rendimento. A camada da cobertura é composta por um mistura de fibra curta e fibra longa branqueada por processo ECF (Livre de Cloro Elementar). A camada do meio é uma mistura de fibra curta, fibra longa e fibra do processo de CTMP (polpação quimiotermomecânica). A base é composta por fibra longa não branqueada. (KLABIN, 2010).

Figura 2 - Estrutura do papel cartão utilizado neste trabalho.



Fonte: (KLABIN, 2010).

Para atender os requisitos sanitários o papel base deve ser composto apenas por fibras virgens (não recicladas). Utilizam-se fibras recicladas apenas em aplicações que apresentam uma camada extra de isolamento térmico de papelão corrugado, que não tem contato com o produto. (NPCS, 2014).

3.2.2 Fibras Celulósicas e suas Características

As polpas para fabricação de papel são classificadas em duas grandes classes: *softwood* ou *hardwood*. Essas duas classes de polpas contêm fibras que são diferentes nas suas características físicas. Em geral, as fibras de madeira *hardwood*

são muito curtas e rígidas, enquanto as fibras de madeira *softwood* são longas e flexíveis. (TWEDE; SELKE; SHIRES, 2015).

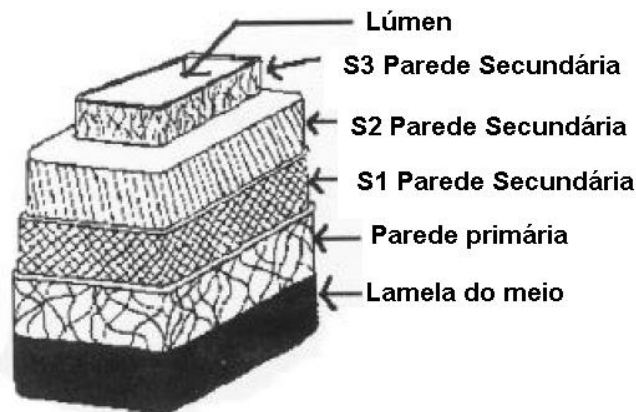
A seleção da fibra a ser utilizada, ou a combinação delas, depende do tipo de papel sendo produzido e as propriedades de uso final. Também é importante o comprimento médio da fibra e a resistência à flexão que variam dentro da ampla categoria de polpas. (PORTELA, 2014).

As fibras são constituídas principalmente por moléculas de cadeia longa de celulose que estão dispostas de modo que a celulose seja parcialmente cristalina. Essas moléculas formam então longas cadeias paralelas de fibras chamadas microfibrilas que, por sua vez, formam longas cadeias paralelas chamadas de fibrilas. Estas fibrilas são enroladas em ângulos variáveis, denominados ângulos de fibrila, ao redor do eixo da fibra. Além da celulose cristalina e não cristalina nas fibrilas, existem várias outras moléculas de polissacarídeos de comprimento de cadeia muito mais curto. Esses são coletivamente referidos como hemiceluloses. (EK; GELLERSTED; HENRIKSSON, 2009).

As fibras de madeira são células tubulares alongadas cônicas em cada extremidade. As fibras *softwood* têm um comprimento médio de 2,0 – 4,0 mm. As fibras de *hardwood* têm um comprimento médio na faixa de 0,6 – 2,0 mm. As fibras de *softwood* têm uma largura média de 0,02 – 0,05 mm enquanto as fibras de *hardwood* têm uma largura média de 0,01 – 0,04 mm. Existem diferenças significativas no tamanho relativo e na espessura média da parede das fibras, dependendo da espécie de madeira. (EK; GELLERSTED; HENRIKSSON, 2009).

A estrutura geral de qualquer fibra dada está adequadamente representada na Figura 3. A parede da fibra consiste em uma bainha externa chamada parede primária (P) que é relativamente fina e não tem ângulo de fibrilação predominante. A parede secundária muito mais espessa é composta por três camadas distintas identificadas como S1, S2 e S3. (PORTELA, 2014).

Figura 3 - Morfologia das fibras provenientes de diversas espécies de madeira.



Fonte: (PORTELA, 2014).

A camada S1 é relativamente fina e fica logo abaixo da parede primária. A camada S2 representa a maior parte da massa da fibra e seu ângulo médio de fibrila é o que determina as propriedades de ângulo de fibras. A camada de parede secundária mais interna, S3, é fina como o S1 e fica adjacente ao núcleo interno oco da célula. Este núcleo oco é chamado de lúmen. As células (ou fibras) na madeira são cimentadas em conjunto por um material amorfo chamado lignina. A camada de lignina entre as células é referida como a lamela do meio. (PORTELA, 2014).

Embora a parede celular seja principalmente de celulose e hemicelulose, ela também contém uma alta porcentagem de lignina, particularmente na região externa da camada S2. Enquanto celulose e lignina são os principais constituintes de madeira e são as principais fontes de preocupação no processo de fabricação de papel, as hemiceluloses também podem afetar significativamente propriedades do papel (PORTELA, 2014).

A composição geral da madeira é descrita na Tabela 2.

Tabela 2 - Morfologia das fibras provenientes de diversas espécies de madeira.

| MATERIAL | SOFTWOODS | HARDWOODS |
|-----------------|------------------|------------------|
| Celulose | 42 ± 2% | 45 ± 2% |
| Hemicelulose | 27 ± 2% | 30 ± 5% |
| Lignina | 28 ± 2% | 20 ± 4% |
| Extrativos | 3 ± 2% | 5 ± 3% |

Fonte: Adaptado de AIKAWA.

Para usar as fibras de celulose encontradas nas árvores para fabricação de papel, algum tipo de processo de polpação é necessário para reduzir a madeira às suas fibras. Tem dois métodos amplos para produzir polpa diretamente da madeira: polpação química e polpação mecânica. A polpa de madeira é frequentemente chamada de polpa virgem, como distinção das pastas de fibras recicladas que são produzidas a partir de resíduos de papel. (PORTELA, 2014).

A polpa química usa alguma forma de digestão química para remover a lignina que liga as fibras à madeira. Isso resulta em uma separação relativamente completa das fibras individuais com pouco consumo de energia mecânica. Os tratamentos químicos mais amplamente utilizados são os processos kraft e sulfito.

A grande maioria das pastas químicas utilizadas para papel cartão são produzidas com a processo de sulfato, mais comumente referido como o processo kraft. O objetivo da polpação química é remover a lignina enquanto causa mínimos danos à celulose e hemicelulose. A dissolução da lignina começa em um digestor quente e pressurizado onde os cavacos de madeira absorvem a solução de produtos químicos chamados de licor de polpação. O lúmen oco da fibra atua como um canal para o licor, assim como fez para a seiva da árvore original. O licor passa pela parede celular microscópicamente porosa e rapidamente ataca a lamela média rica em lignina que mantém as fibras juntas na madeira. A lignina contida dentro da parede celular da fibra é mais resistente ao ataque e é mais lentamente dissolvido pelo licor de polpação e em seguida a polpa será lavado para remover os resíduos remanescentes. (CAMPOS, 2010).

O grau de deslignificação da polpa (quantidade de lignina removida) é medido pelo indicador intitulado Número Kappa e é uma das principais variáveis de controle de qualidade da polpa química. Uma polpa com alto número Kappa apresenta uma maior dificuldade de tratamento da fibra durante o processo subsequente de refinação. (CAMPOS, 2010).

A refinação é o tratamento mecânico das polpas celulósicas na presença de um meio aquoso. A operação unitária causa a modificação na morfologia das fibras e em sua estrutura físico-química, visando melhorar a capacidade de ligação das mesmas, conferindo aumento nas propriedades ópticas e físicas do papel acabado. (PORTELA, 2014).

Devido ao trabalho mecânico, a refinação permite a penetração de água na fibra, pois durante a operação se rompem parcialmente as paredes primárias e

secundária externa da fibra, que provoca seu inchamento e possibilita a fibrilação interna. Como consequência da entrada de maiores quantidades de água, a fibra adquire um aspecto desfibrilado, ficando mais flexível e macia. E, devido aos efeitos mecânicos, aumenta sua superfície e bulk. (RAZZOLINI, 1994).

Na polpa mecânica, uma máquina é usada para moer ou refinar a madeira de modo a reduzi-la em fibras individuais e fragmentos de fibras. Alto consumo de energia é necessário para conseguir este tipo de separação mecânica, e pouca ou nenhuma lignina é removida no processo conforme a Tabela 3. (CAMPOS, 2010).

Tabela 3 - Rendimento dos processos de individualização das fibras celulósicas. O rendimento representa a porcentagem da substância seca original da madeira que permanece após a polpação.

| TIPO DE POLPA | RENDIMENTO (%) |
|-------------------------------|-----------------------|
| GWD e RMP | 93 – 98 |
| TMP | 94 – 96 |
| CTMP | 85 – 94 |
| Semi-química | 65 – 90 |
| Kraft de alto rendimento | 55 – 65 |
| Kraft de Eucalipto branqueado | 48 – 50 |
| Kraft de Pinus branqueado | 42 – 45 |

Fonte: (AIKAWA)

Polpas mecânicas podem ser produzidas por uma variedade de meios. No processo básico de produção, todo o tronco é pressionado contra grandes rolos de pedra, enquanto quantidades substanciais de água são adicionadas. Os grãos das pedras de moagem rasgam as fibras e fragmentos da superfície exposta do tronco, produzindo uma pasta de polpa. A pasta de celulose crua contém fibras, fragmentos de madeira e pequenos feixes de fibras chamados *shives*. Após depuração, lavagem e etapas de correção de alvura, esta polpa está adequada para a produção de muitos papéis. Um desenvolvimento mais recente é o processo de moagem pressurizado (PGW) onde a madeira é moída a alta temperatura em uma atmosfera pressurizada.

Isso resulta em fibras mais longas e polpa mais forte do que o processo convencional, mas com uma perda de capacidade de dispersão de luz. (MARIN, 2014).

Outra classe de polpa mecânica é produzida alimentando cavacos de madeira em refinadores de discos pressurizados que desfibram os cavacos em fibras individuais. Quando um estágio de pré-vaporização é usado para amolecer os cavacos antes da refinação, o processo é chamado polpação termomecânica (ou TMP). Uma variedade de adições químicas ou pré-vaporização também pode ser usado, produzindo polpa químiotermomecânica (CTMP) ou polpa químiotermomecânica branqueada (BCTMP). As adições químicas podem remover lignina ou outros materiais de carboidratos, e pode reduzir a energia necessária do processo de polpação. No entanto, estas polpas mantêm as características gerais da polpa mecânica na medida em que a parede celular das fibras das polpa resultantes não se dobram facilmente e as fibras não se colapsam facilmente para gerar um papel denso.

As polpas mecânicas e TMP são tipicamente branqueadas usando hidrossulfito e / ou peróxido antes da mistura com outros componentes de material. E ambas as polpas podem se beneficiar com pós-refinação de baixa consistência para melhorar a resistência e exibir redução de *shives* antes da máquina de papel. (MARIN, 2014).

3.2.3 Químicos Dosados às Fibras Celulósicas

Além das fibras de celulose, vários produtos químicos são utilizados na produção de produtos à base de papel. Estes produtos químicos podem ser aplicados internamente antes do processo de formação de folhas ou através de tratamento da superfície de papel.

Uma série de propriedades tradicionais dos produtos à base de papel podem ser melhoradas pela adição de produtos químicos, tais como resistência, capacidade de impressão, capacidade de escrita e opacidade. Por outro lado, o uso de produtos químicos proporciona uma possibilidade interessante para conferir funções especiais, como propriedades super-hidrofóbicas, barreira a gases, propriedades magnética, fotocatalítica, ignífugas, eletricamente condutoras e desodorizantes para materiais celulósicos à base de papel. (JING, 2014).

De acordo com Jing (2014), os produtos químicos utilizados na parte úmida são usados para cumprir uma série de propósitos. Esses produtos químicos são divididos em vários grupos, que incluem:

- (a) aditivos de refinação para modificar as propriedades das fibras;
- (b) aditivos de resistência para melhorar a resistência do papel seco e / ou úmidos;
- (c) Agentes de retenção e drenagem para melhorar a retenção de fibras e finos na seção de desaguamento do material aquoso na seção de formação da máquina de papel;
- (d) agentes de colagem para reduzir a penetração de líquidos no papel;
- (e) Carga mineral para redução de custos e melhorias das propriedades ópticas do papel;
- (f) aditivos de formação para melhorar a distribuição de fibras dentro da folha de papel;
- (g) corantes para coloração de papel;
- (h) aditivos para aumento de porosidade e bulk do papel.

As funções gerais desses produtos químicos são melhorar as propriedades do papel, conferir performances especiais ao papel ou facilitar o processo de fabricação de papel. Em geral, produtos químicos com bases minerais (por exemplo, carbonato de cálcio e argila), produtos químicos à base de óleo (por exemplo, poliácridamida) e produtos químicos de base biológica (por exemplo, amido catiônico) são amplamente utilizados. (JING, 2014).

3.2.4 Revestimento Superficial do Papel

O papel cartão é revestido para obter uma superfície uniforme e lisa. A porosidade do revestimento na superfície evita que a tinta de impressão penetre na estrutura da fibra. Uma impressão brilhante do papel cartão só é possível com papéis revestidos. A espessura típica do revestimento está na gama de 5 a 20 μm , o que é equivalente a um peso de revestimento de 5 – 20 g/m^2 por lado do papel cartão. (SAARI, 1998).

De acordo com Saari (1998), quanto maior a camada de revestimento necessária, mais camadas são usadas para alcançar a espessura desejada. Isto é

devido à economia (ingredientes mais baratos podem ser usados nas camadas inferiores de revestimento).

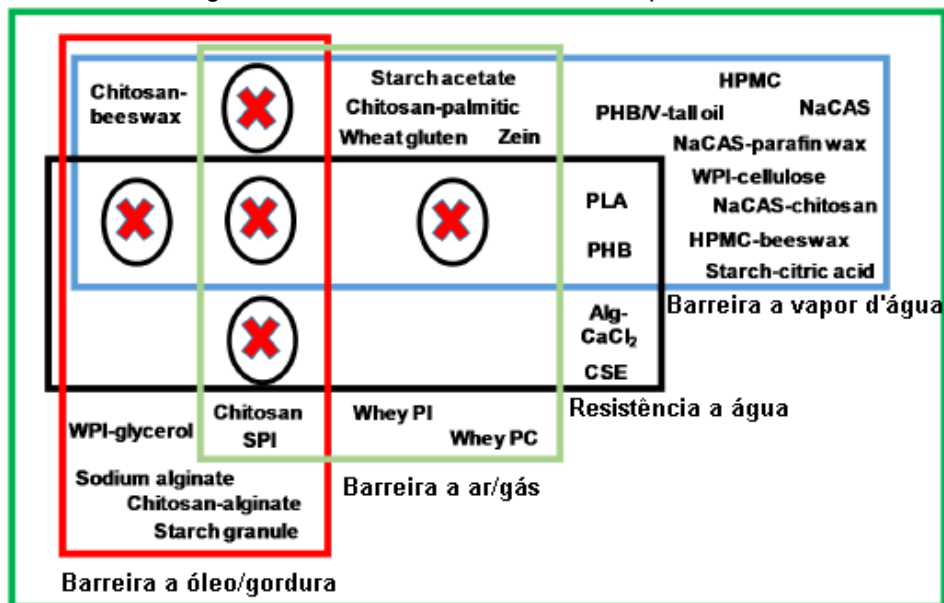
O papel cartão passa por uma etapa de revestimento na seção de revestimento acoplada ao fim da máquina de papel. Nesta seção, geralmente aplicam-se 3 camadas de revestimento sobre a superfície superior do papel totalizando uma gramatura aplicada que varia entre 20 – 25g/m². (SAARI, 1998).

3.3 MATERIAIS DE REVESTIMENTO

São diversos os polímeros que podem ser utilizados no revestimento do papel base de copos de papel com a função de material barreira. Um material barreira é aquele que possui a habilidade em restringir a passagem de gases, vapores e líquidos através de seus limites. (MAIA, 2000; MASSEY, L.; 2003).

A definição do revestimento depende da necessidade de barreira do produto, custo e funcionalidades da barreira. A Figura 4 apresenta um mapa em que enquadra os principais biopolímeros e suas aplicações como barreira.

Figura 4 - Revestimentos a base de biopolímeros.



Fonte: (RASTOGI; SAMYN, 2015).

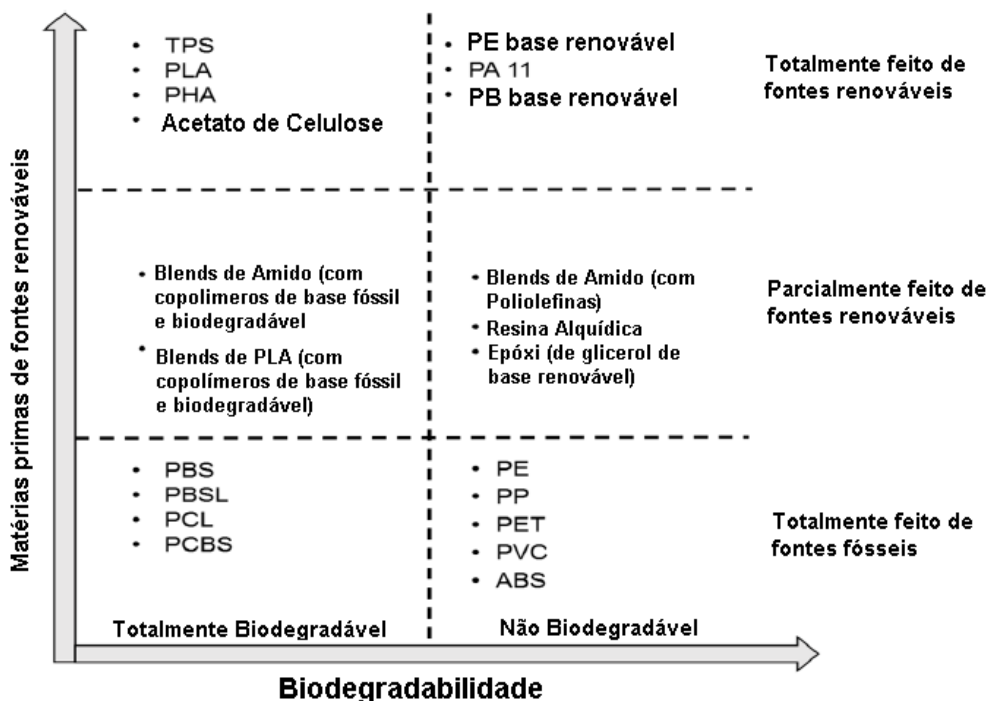
O quadro azul apresenta os materiais barreira a vapor d'água. O quadro preto, os materiais com resistência a água. No quadro verde, os materiais com barreira a ar/gás. No quadro vermelho, materiais que proporcionam barreira a óleo e gordura.

As interseções entre estes quadros apresentam materiais com mais de uma aplicação como barreira, como é o caso do PLA (ácido polilático) que apresenta barreira a vapor d'água e resistência à água e apresenta grande potencial na aplicação de revestimento de papeis base para copos descartáveis.

Não há nenhum biopolímero que apresenta capacidade de proporcionar barreira a todas as situações expostas na Figura 4.

Em termos de biodegradabilidade os polímeros podem ser classificados em totalmente biodegradáveis ou não biodegradáveis, conforme apresentado na Figura 5. Esses materiais podem ainda serem feitos de fontes fósseis, como o caso do PE e PET; parcialmente feitos de fontes renováveis, como por exemplo, blendas de amido e poli(ácido) láctico (PLA); ou serem feitos de fontes totalmente renováveis, como o acetato de celulose ou o PE de base renovável.

Figura 5 - Representação esquemática da diversidade de materiais degradáveis



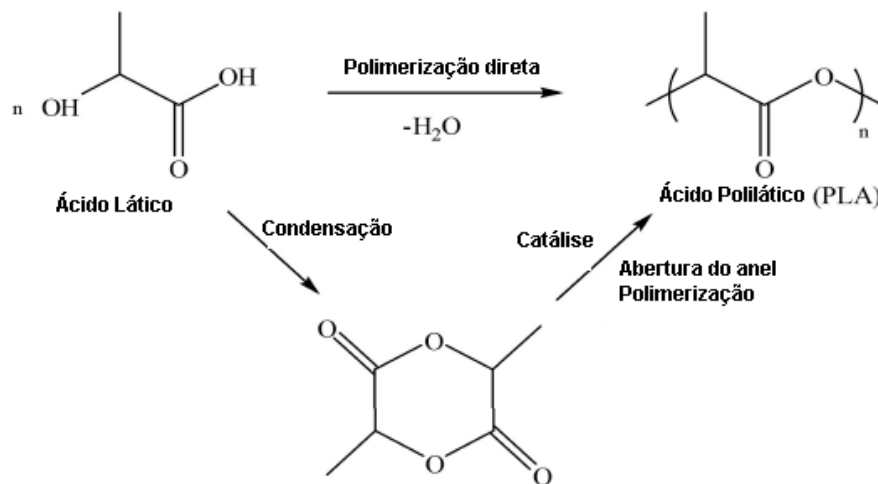
Fonte: (SHEN; HAUFÉ; PATEL, 2009).

3.3.1 Poli (ácido láctico)– PLA

O Poli (ácido láctico) (PLA) é um polímero poliéster alifático produzido por síntese química a partir do ácido láctico obtido por fermentação bacteriana de glicose

(Figura 6) extraída de fontes renováveis, como amido de milho, melão de cana, sucos de beterraba, licores de sulfito ou produtos de resíduos agrícolas. (RASTOGI, V. B.; SAMYN, P., 2015).

Figura 6 - Síntese do Poli (ácido láctico)



Fonte: (RASTOGI; SAMYN, 2015).

O PLA é um polímero termoplástico, semicristalino ou amorfo, biocompatível e biodegradável. A sua utilização remete à confecção de embalagens, itens descartáveis, fibras têxteis e aplicações biomédicas. Devido a sua elevada fragilidade e resistência à flexão, o PLA não pode ser utilizado em determinadas aplicações. Desta forma, a maneira mais prática e econômica de superar estas características é através da confecção de blendas.

A molécula de PLA tende a formar uma estrutura helicoidal que facilita a cristalização. Além disso, o dímero láctico tem três tipos de isômeros: uma forma L que gira a luz polarizada no sentido horário, uma forma D que gira a luz polarizada no sentido anti-horário e uma forma racêmica que é opticamente inativa (Dugan, JS 2001)

Durante a polimerização, as proporções relativas dessas formas podem ser controladas, resultando em controle relativamente amplo sobre propriedades importantes do polímero. O L-PLA resulta em alta cristalinidade, enquanto o D-PLA torna o produto amorfo com melhores propriedades de formação de filmes. (RASTOGI, V. B.; SAMYN, P., 2015).

PLA com 100% de L-lactídeo é muito quebradiço para uso em aplicações de embalagem. Entretanto fazendo uma proporção com 2 a 10% molar de isômeros de

D-lactídeo as propriedades mecânicas se tornam adequadas para aplicações em embalagem. O PLA com 94% de isômeros de L-lactídeo apresenta um módulo de Young de 2,5 GPa, que é 2 e 3 vezes maior do que os calculados para PP (1,3 GPa) e PHA (1,5 GPa), respectivamente. Da mesma forma, a resistência à tração do PLA (74–82 MPa) é maior do que a dos PHAs (15–40 MPa). No geral, PLA (94% L-lactide) tem propriedades mecânicas adequadas para aplicações relacionadas a embalagens (DUGAN, JS 2001).

O PLA tem barreira à umidade moderada e pobre barreira ao oxigênio e dióxido de carbono. O PLA é insolúvel em água e tem uma janela de processamento estreita devido à instabilidade durante a fusão. (RASTOGI, V. B.; SAMYN, P., 2015).

Quanto à barreira a vapor de água o PLA mostra apenas um décimo do desempenho de barreira do PP, independentemente da umidade relativa. Estudos de (Davis et al. 1993) relataram uma difusão não-Fickiana de água no PLA. Eles sugeriram que dois fenômenos estão acontecendo ao mesmo tempo: Um é a difusão impulsionada pela concentração de H₂O, e o outro fenômeno é a penetração lenta da H₂O, produzindo um relaxamento ou um inchaço do polímero induzido pelo estresse devido ao estado de não-equilíbrio do PLA (estado vítreo).

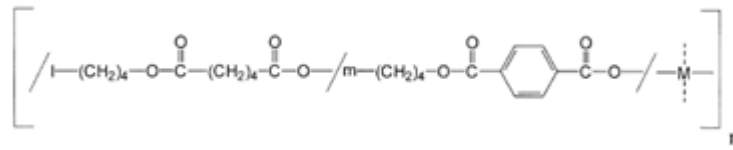
Adicionalmente, a criação de uma fração amorfa rígida (RAF) presente no PLA semicristalino parece ser responsável por um aumento da permeabilidade na fração de PLA semicristalino.

As faixas de temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão (T_m) do PLA são respectivamente 55-60°C e 145-170°C. A massa específica do PLA é em torno de 1,24-1,25g/cm³ (Ingeo, 2019).

3.3.2- Poli (butileno adipato-co-tereftalato) - PBAT – ecoflex®

O PBAT é um polímero biodegradável que vem sendo estudado e sugerido para a fabricação de embalagens. Pertence à classe dos co-poliésteres alifáticos aromáticos chamado comercialmente de Ecoflex®. É constituído por dois tipos de dímeros, um de seção rígida formada por uma unidade de repetição de éster que consiste em 1,4 butanodiol e os monômeros de ácido tereftálico; e outro de seção flexível, que consiste em 1,4 butanodiol e monômeros de ácido adípico. A composição estimada do Ecoflex é de 50 mol% de 1,4 butano-diol, 27,8 mol% de Ácido Adípico, 22,2 mol% de Ácido Tereftálico (KOWLOON, 2014).

Figura 7 – Estrutura Química do Ecoflex® (M=componentes modulares, ex: monômeros com ramificação ou efeito de extensão de cadeia)



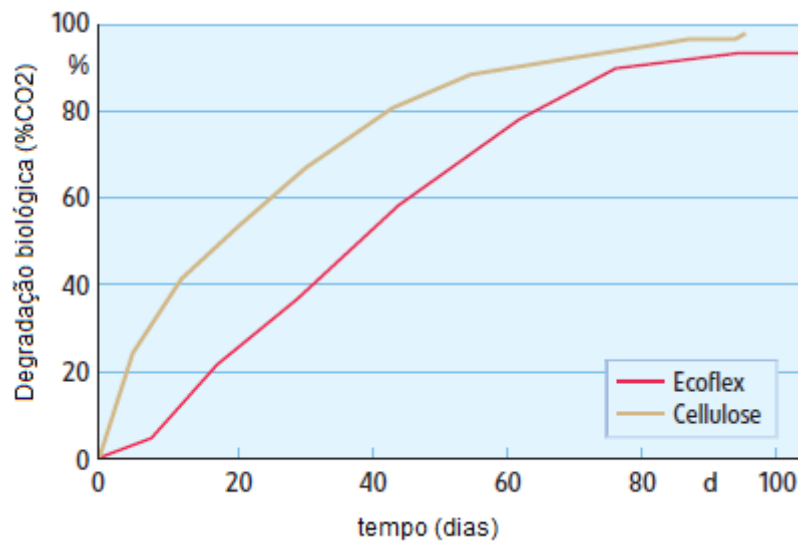
Fonte: (RASTOGI, V. B.; SAMYN, P., 2015).

O PBAT possui propriedades semelhantes ao Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) devido a sua alta massa molecular e estrutura química de cadeia longa ramificada. Possui características como elasticidade, resistência à água e à ruptura, processável em plantas de filme soprado convencionais como o Polietileno (PE), imprimíveis, soldáveis e adequados para contato com alimentos.

O ecoflex® possui ponto de fusão de 110-120 °C, densidade de 1,25-1,27 g cm³ e massa molar de $14,2 \times 10^4$ g mol⁻¹. (Kowloon, 2014).

O polímero biodegradável PBAT vem sendo proposto como um bom polímero biodegradável para uso em embalagens. Na figura 8 abaixo podemos ver que o PBAT apresenta mais de 90% de degradação em 90 dias, resultado muito parecido do que obtido para a celulose, ligeiramente maior do que isso.

Figura 8: Curva de degradação dos polímeros Ecoflex e Celulose de acordo com padrão EN 13432.



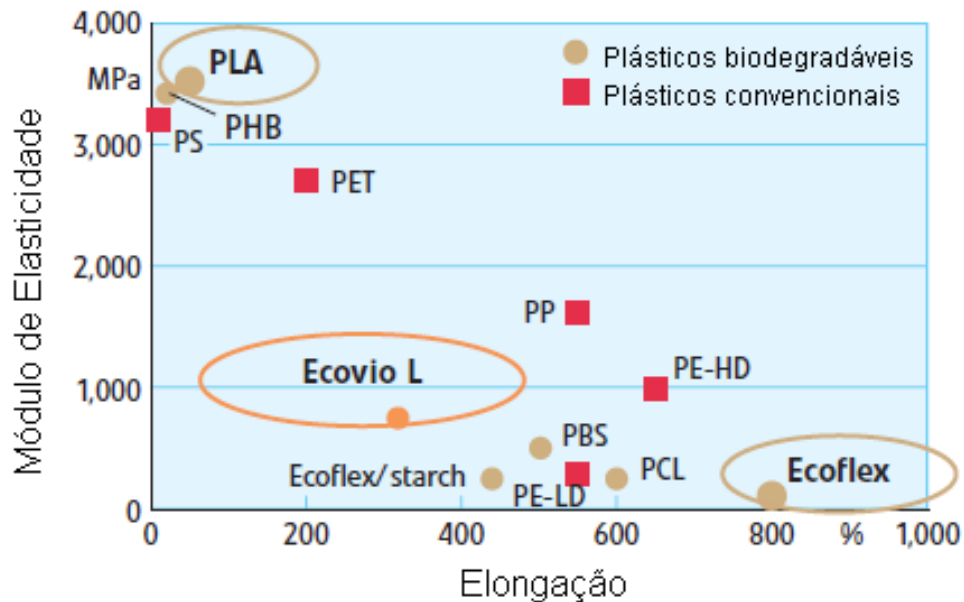
Fonte: (KÜNKEL, 2008).

3.3.3- ecovio® F-2224

O PLA sozinho apresenta baixa flexibilidade e resistência ao impacto e estas propriedades podem ser melhoradas misturando-se este biopolímero com o ecoflex® que possui excelente flexibilidade. A alongação do ecoflex® pode atingir até 500%, enquanto a alongação do PLA não ultrapassa 15% (Kowloon, 2014).

Na Figura 9 abaixo podemos ver claramente a diferença entre estes dois polímeros.

Figura 9 – Módulo de elasticidade e alongação de diversos polímeros

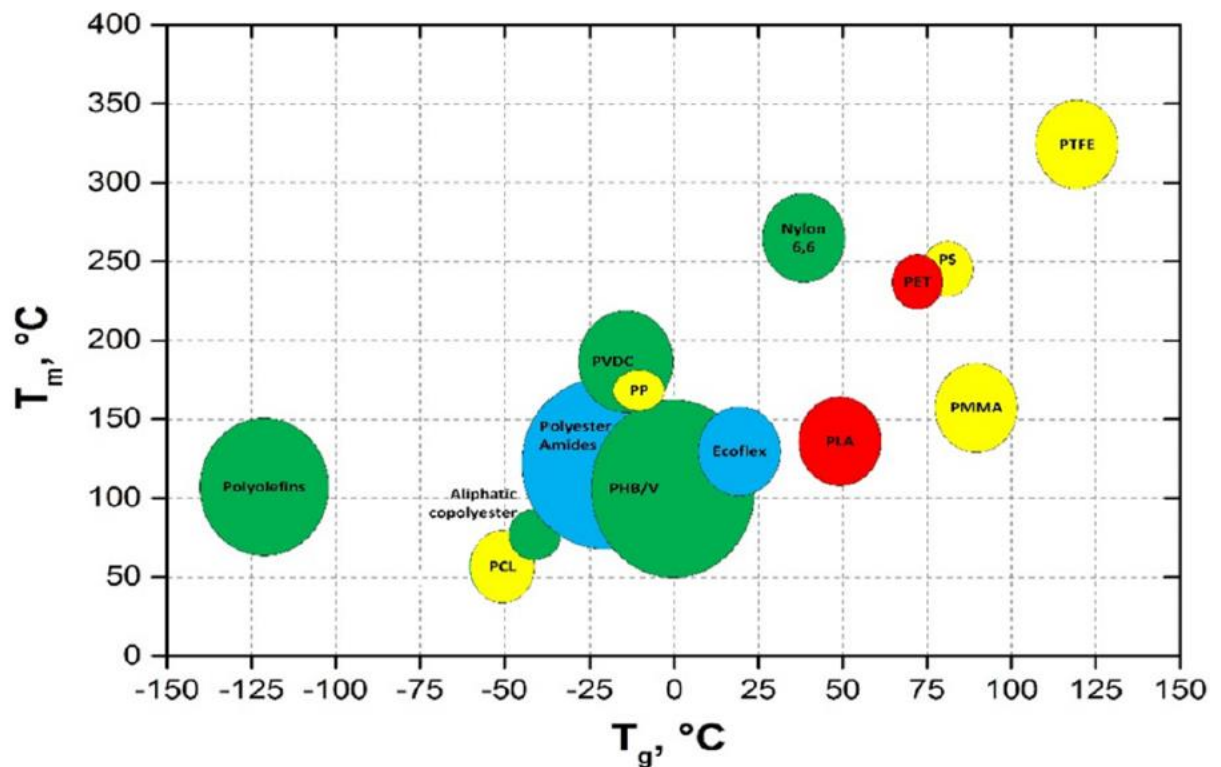


Fonte: (KÜNKEL, 2008).

Podemos dizer, portanto, que o ecoflex® supri as deficiências mecânicas do PLA e permite a utilização do PLA, que é obtido de fontes renováveis, em aplicações em embalagens com bons resultados.

A principal razão para o comportamento mecânico apresentado pelo PLA e Ecoflex é a temperatura de transição vítrea (T_g) que define o nível de mobilidade do polímero nas condições ambientais em que o polímero se encontra. Abaixo, na figura 10, podemos conhecer as temperaturas de fusão e de transição vítrea dos principais polímeros:

Figura 10 – Temperatura de fusão e de transição vítrea de polímeros



Fonte: (RASTOGI; SAMYN, 2015).

3.3.4 Polietileno de Baixa Densidade – PEBD

O polietileno de baixa densidade (PEBD) provém do etileno, o qual é um intermediário químico proveniente da nafta do petróleo usado para produzir diferentes polímeros, como por exemplo, Poli(tereftalato de etileno) (PET), Poli(cloreto de vinila) (PVC) e poliestireno (PS). (MORSCHBACKER,2009).

O PEBD é um polímero semicristalino (50 – 60%) de cadeias ramificadas o qual possui temperatura de fusão (T_m) na região de 110 a 115°C. (BILLMEYER, F. W. J. 1984).

O PEBD apresenta uma combinação única de propriedades: tenacidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade, estabilidade químicas e boas propriedades elétricas. Alguns valores típicos para as propriedades físicas e mecânicas do PEBD são apresentadas na Tabela 6 - Propriedades físicas e mecânicas do PEBD. Estes valores aparecem em intervalos devido à dependência da temperatura e densidade. (DOAK, K. W. 1986).

O PEBD é estável quimicamente à água e algumas soluções aquosas,

inclusive a altas temperaturas, porém, o PEBD sofre degradação lenta por agentes oxidantes. O seu inchamento a temperatura ambiente pode ser causado pela ação de solventes alifáticos, aromáticos e clorados. (BILLMEYER, F. W. J., 1984).

A permeabilidade do PEBD à água é baixa, quando comparado à outros polímeros. Compostos orgânicos polares, como por exemplo, álcool ou éster não penetram facilmente no PEBD, ao contrário dos solventes apolares, como, por exemplo, o heptano ou éter dietílico. (DOAK, K. W., 1986).

O processamento do PEBD pode ser realizado por processos de extrusão, moldagem por sopro e moldagem por injeção. Sendo assim, a sua aplicação range campos, como, filmes para embalagens industriais e agrícolas, filmes destinados a embalagens de alimentos líquidos e sólidos, filmes laminados e plastificados para alimentos, embalagens para produtos farmacêuticos e hospitalares, brinquedos e utilidades domésticas, revestimento de fios e cabos, tubos e mangueiras. (DOAK, K. W., 1986).

3.4 PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE COPOS DE PAPEL

3.4.1 Processos de Revestimento

São cinco os principais métodos de revestimento com polímeros sobre a superfície do papel: extrusão, cortina de revestimento, revestimento por prensagem, revestimento por barras e revestimento por imersão.

3.4.1.1 Extrusão

O processo de extrusão é uma das técnicas mais utilizadas industrialmente para revestimento de papel devido as suas várias vantagens, tais como: processamento contínuo (fornecendo revestimento uniforme), baixa geração de aparas e trincas, e aplicação sem solventes.

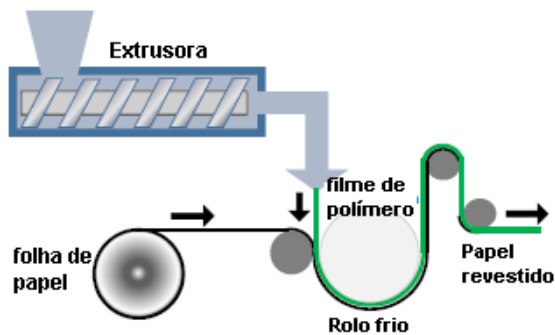
O material polimérico na forma de grânulos é convertido ao estado plástico pela ação da temperatura e pressão dentro do barril da extrusora. O material amolecido é pressionado contra um orifício e então depositado sob a superfície do cartão e logo entra em contato com um rolo frio para o controle da temperatura e do acabamento superficial, como mostra a Figura 11. (IGGESUND).

O revestimento por extrusão tem algumas limitações, tais como:

necessidade de alto peso do revestimento para atingir as propriedades necessárias e instabilidade de fusão do polímero.

O PLA apresenta grandes dificuldades ao ser aplicado via extrusão em escala industrial. Para a sua aplicação, são necessários adequação do volume de biopolímero para melhorar seu processamento, utilização de aditivos e outros polímeros, copolímeros ou produtos químicos para melhorar a sua estabilidade térmica devido sua facilidade em se degradar quando exposto a altas temperaturas. (RASTOGI, V. B.; SAMYN, P., 2015).

Figura 11 - Método de revestimento por extrusão



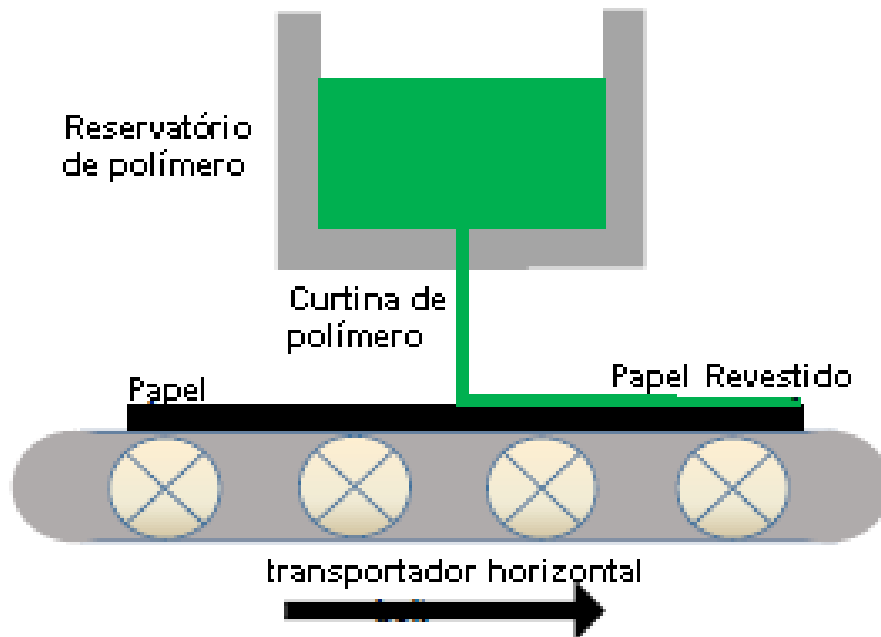
Fonte: (RASTOGI; SAMYN, 2015).

3.4.1.2 Cortina de revestimento

O revestimento do tipo cortina apresenta excelente cobertura do revestimento devido ao baixo impacto no substrato. A sua aplicação se baseia principalmente para a produção de papeis autocopiativos, térmicos e fotofiguras.

Algumas das vantagens deste tipo de revestimento são: não há contato com o papel para medição da camada de revestimento; o revestimento é aplicado por fluxo volumétrico (Figura 12) e não é necessário dispositivo nivelador; o filme aplicado não apresenta rachaduras; redução do custo de revestimento em função do maior poder de cobertura; o revestido é capaz de se moldar à superfície irregular do substrato. (SIMIONI, 2007).

Figura 12 - Método de revestimento por cortina



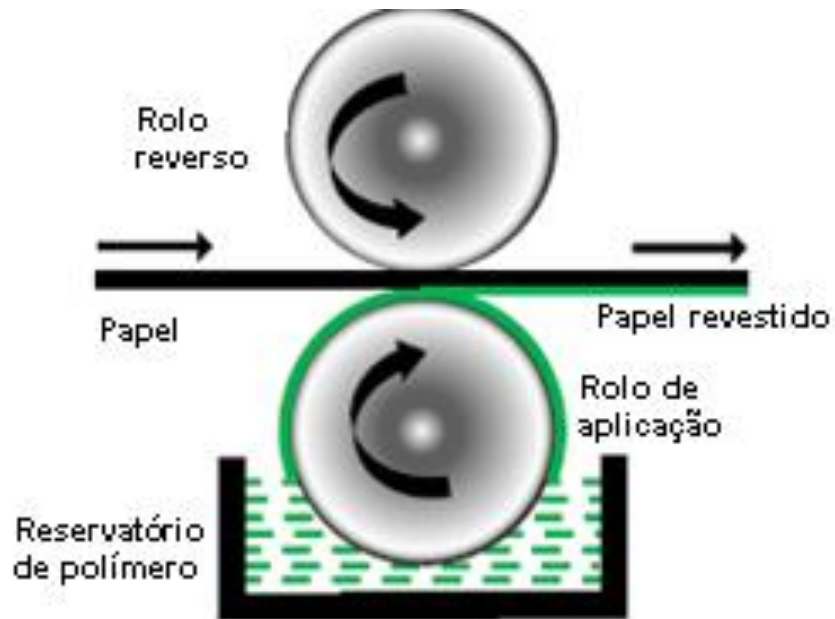
Fonte: (RASTOGI; SAMYN, 2015).

Em contra partida, o revestimento do tipo cortina não é indicado para produções que demandam baixa velocidade de processo, além de que necessita de um controle rigoroso da reologia do revestimento e a lisura do revestimento apresenta qualidade inferior a uma aplicação do tipo lâmina.

3.4.1.3 Revestimento por prensagem (Size Press)

É um dos métodos mais utilizados industrialmente para aplicação de um revestimento aquoso sobre o papel (Figura 13). Neste método, o teor de sólidos da solução de revestimento é mantido baixo (<10%) para manter a solução em viscosidade admissível. Entretanto devido às limitações de teor de sólidos muitas vezes este processo de revestimento não é capaz de cobrir a superfície do papel completamente e não proporciona as propriedades de barreira requeridas. (RASTOGI, SAMYN, 2015).

Figura 13 - Método de revestimento por prensagem

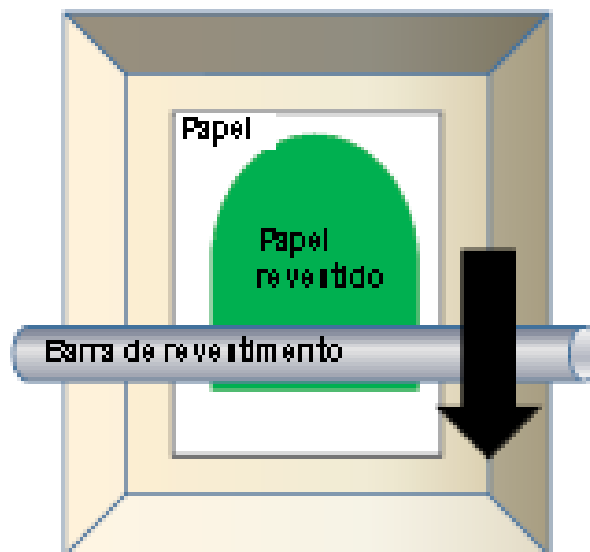


Fonte: (RASTOGI; SAMYN, 2015).

3.4.1.4 Revestimento por barras

Proporciona um melhor controle da espessura da camada de revestimento, mas é mais amplamente utilizado em escala laboratorial ou piloto, como apresentado na Figura 14. (RASTOGI; SAMYN, 2015).

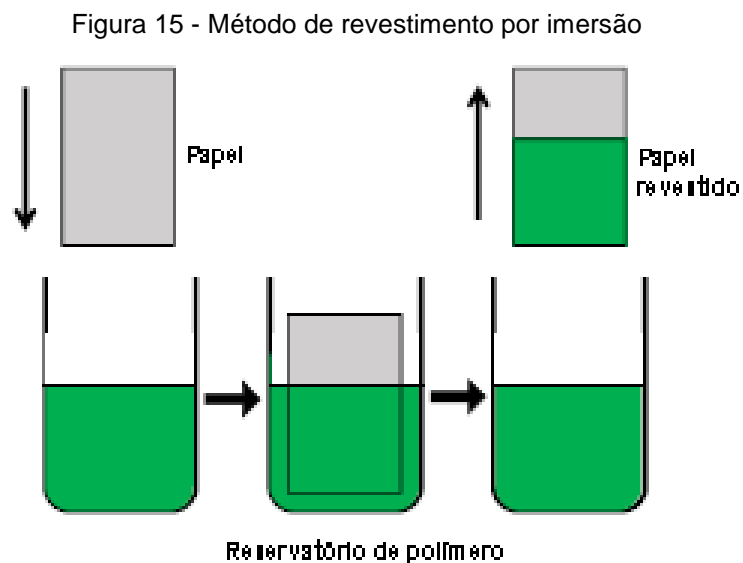
Figura 14 - Método de revestimento por barras



Fonte: (RASTOGI; SAMYN, 2015).

3.4.1.5 Revestimento por imersão

É considerado um método de fácil aplicação da suspensão de revestimento aquoso sobre o papel e um teste rápido do desempenho do revestimento pode ser determinado (Figura 15). No entanto, é difícil controlar a espessura do revestimento e, portanto, é mais utilizado em escala de laboratório. (RASTOGI, V. B.; SAMYN, P., 2015).



Fonte: (RASTOGI; SAMYN, 2015).

Os métodos de revestimento à base de solventes e dispersão (cortina, prensagem, barras e imersão) têm a vantagem de usar gramaturas de revestimento baixas (em torno de 10 g / m^2) para obter as propriedades de barreira necessárias, porém, em algumas situações são necessárias duas camadas para eliminar as irregularidades de superfície e obter uma barreira eficiente.

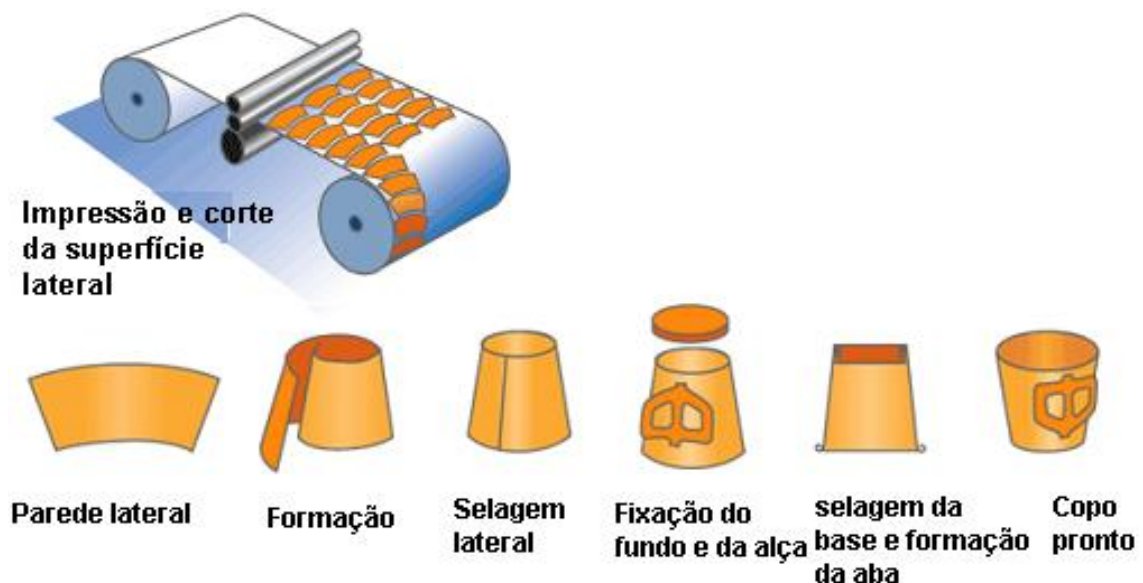
Os biopolímeros que têm sido aplicados através da técnica de extrusão são PLA, PHB e glúten de trigo. Estes biopolímeros demandam alto peso de revestimento para obter as propriedades de barreira necessárias.

3.4.2 Processo de Formação do Copo

De acordo com NPCS (2014), o processo de formação do copo (Figura 116) conta com seis etapas:

- 1) O papel base revestido, impresso e cortado no formato desejado é alimentado numa correia transportadora na entrada da máquina de formação de copo.
- 2) O material alimentado é transferido para o molde de selagem da lateral do copo, formando então, um copo de papel no formato de um cone.
- 3) Em outra seção da máquina de formação, o papel base revestido e impresso é alimentado na seção aonde se promove o corte da porção que será a base do copo. Esta seção possui formato circular e é transferida na base inferior do cone recém-formado
- 4) Neste estágio o copo de papel no formato de cone, com a sua base já inserida, é então pré-aquecido, dobrado e aquecido. A fixação da base ao cone se dá através da selagem com calor e pressão.
- 5) A dobra da borda do topo copo acontece pela aplicação de pressão, formando-se assim a dobra superior e o copo assume o seu formato final.
- 6) O copo pronto é descarregado em uma mesa e então transferido para área de embalagem.

Figura 16 - Processo de formação do copo de papel



Fonte: (HUHTAMAKI, 2018).

3.5 CARACTERÍSTICAS DE COPOS DE PAPEL

3.5.1 Barreira à Água

A barreira à água pode ser mensurada através da quantidade de água absorvida pelo papel em um tempo especificado e em condições padronizadas. A absorção de água é uma função de várias características do cartão, tais como colagem, porosidade, etc. (TAPPI/ANSI T 441 om-13, 2013).

Pode ser mensurada através do método Cobb (Mensura absorção de água). Este método analisa a massa de água absorvida em um tempo específico por metro quadrado de papel sob uma coluna de água de 1cm (TAPPI/ANSI T 441 om-13, 2013).

3.5.2 Barreira ao Vapor d'Água

Para mensurar a barreira a vapor d'água, mede-se a taxa de transmissão de vapor de água (WVTR). Este método fornece um meio para medir a capacidade de um material em proteger o conteúdo interno de sua embalagem de mudanças indesejáveis devido à transmissão de vapor de água entre o interior da embalagem e o ambiente. (TAPPI, 2009).

A taxa de transmissão de vapor de água (WVTR) de um material é a massa de vapor de água transmitida por unidade de tempo e por unidade de área ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$) de uma face da folha para a outra sob condições especificadas. (TAPPI, 2009).

A influência da temperatura e da umidade na taxa de transmissão do vapor de água em finas camadas raramente é linear, de modo que os resultados dos testes obtidos em diferentes temperaturas e umidades não podem ser extrapolados com segurança para se aplicar a essas condições. Em casos em que a barreira é não homogênea, pode haver diferença considerável na taxa de transmissão. (TAPPI, 2009).

3.5.3 Ausência de Sabor e Odor

Os testes de sabor e odor são realizados através de análise sensorial, que é a sensação subjetiva pelos órgãos dos sentidos realizada por um grupo de avaliadores.

Para um material de embalagem, a transferência de sabor ou odor é uma propriedade sensorial crítica. O objetivo do teste de odor é estabelecer se o material possui odor inerente. O motivo para testar o sabor ou odor é determinar se o material contém substâncias que podem ser transmitidas para uma substância de teste e alterar o sabor dos alimentos embalados. (LEVLIN, 1998).

Uma banca de avaliadores treinados avalia as propriedades sensoriais. O número de avaliadores varia, mas uma banca deve ter pelo menos oito pessoas. A ISO 8586-1 descreve a seleção e treinamento de avaliadores. Uma banca bem treinada e supervisionada dará resultados consistentes. (LEVLIN, 1998).

3.5.4 Interação com o Meio Ambiente

A Definição da American Society Testing and Materials (ASTM), na norma D 6400-04, o termo biodegradável se refere ao material capaz de se degradar e produzir dióxido de carbono, metano, água, compostos inorgânicos ou biomassa, sendo o mecanismo predominante a ação enzimática de microrganismos, que pode ser medida por testes padronizados, em um período especificado de tempo.

Existem diferentes classes de plásticos degradáveis: os biodegradáveis, em que a degradação resulta da ação de microrganismos que ocorrem naturalmente, como bactérias, fungos e algas; os hidro e fotodegradáveis, em que a degradação resulta da ação da água e da luz natural; e os compostáveis, que experimentam degradação por processos biológicos durante a compostagem, produzindo dióxido de carbono, água, componentes inorgânicos e biomassa a uma taxa consistente com outros materiais compostáveis conhecidos e sem deixar resíduos visualmente distinguíveis ou tóxicos.

A especificação se um material é compostável é definida pela norma ASTM D-6400-04. Os EUA possuem regulamentações que somente os polímeros que atendem a esses padrões podem ser rotulados como compostáveis. Normas européias e internacionais de compostabilidade também estão listadas na norma ASTM 6400.

A norma ASTM 6400 exige que 60% do carbono orgânico teórico seja convertido em CO₂ em 180 dias para um único polímero ou para cada componente em misturas de polímeros. A Figura 7 apresenta o processo de biodegradação do PLA.

Figura 17 - Modelo da biodegradação do PLA.



Fonte: (POLYMER INNOVATION, 2018).

A maioria dos biopolímeros é biocompatível (não produz efeito tóxico no solo ou água) e biodegradável (decompondo-se em curto espaço de tempo, em ambientes microbiologicamente ativos). A maioria (90%) se decomporá no prazo de seis meses. (BASTOS, 2007).

Apesar das características interessantes dos biopolímeros, tais como biodegradabilidade e o uso de recursos renováveis, muitos ainda não apresentam propriedades físicas e mecânicas que se assemelham aos polímeros de fontes não renováveis e possuem custos de produção elevados, ainda que em queda nos últimos anos. (BASTOS, 2007).

Especificamente com relação a plásticos biodegradáveis, diversos países têm adotado medidas como a proibição ou a imposição de taxa sobre o uso de embalagens plásticas. (DOTY, 2005).

Em função de razões econômicas, ambientais e geopolíticas, o mundo está cada vez mais atento à utilização de fontes renováveis de matérias-primas, não só para a produção de combustíveis e energia, mas também para a indústria química. Por causa disso, os governos dos países desenvolvidos vêm implementando políticas e concedendo incentivos para estimular desenvolvimentos em rotas baseadas em recursos renováveis, alternativas ao petróleo, voltadas para a produção de produtos químicos que empreguem matérias-primas renováveis, biopolímeros e em especial os biodegradáveis. (BASTOS, 2007)

Os recursos renováveis são aqueles em que o ritmo de renovação pode ser maior ou igual ao do consumo humano. São aqueles que podem crescer novamente em uma vida ou que podem ser utilizados sem esgotar permanentemente os recursos. (DOTY, 2005).

Além das instituições públicas, as empresas privadas também têm buscado materiais de fontes renováveis, que sejam biodegradáveis e facilmente reciclados. Abaixo a Tabela apresenta algumas das metas de médio e longo prazo, estabelecidas por empresas de grande porte a nível mundial:

Tabela 4 - Metas de médio e longo prazo estabelecidas por empresas de grande porte a nível mundial.

| Empresa | Meta |
|------------------|---|
| Unilever | Até 2025 todas as embalagens plásticas serão projetadas para serem totalmente reutilizadas, recicladas ou compostadas. Até 2020 nós reduziremos o peso das embalagens que nós usamos em 1/3. Até 2020 nós temos como objetivo aumentar a taxa de reciclagem de nossas embalagens para 15% |
| Coca-Cola | Coletar e reciclar o equivalente a cada garrafa ou lata que vende globalmente até 2030 |
| Starbucks | Nossos objetivos para 2022 são projetados para acelerar o progresso para alcançar um copo mais verde. Nós objetivamos dobrar a quantidade de copos para líquidos quentes reciclados e explorar materiais alternativos para copos destinados a líquidos quentes. Vamos promover e incentivar o uso de copos reutilizáveis. |
| Procter e Gamble | Nossas metas para embalagens para 2020 incluem: Reduzir 20% de embalagens por consumo; Dobrar o uso de plástico recicláveis nas embalagens; Garantir que 90% de nossas embalagens são recicláveis ou que haja programas para desenvolver o seu reaproveitamento ou reciclagem. |

Fonte: (COCA COLA, 2018; PROCTER & GAMBLE, 2018; STARBUCKS, 2018; UNILEVER. 2018).

3.5.5 Resistência à Flexão

A resistência à flexão descreve a capacidade do material de resistir a uma força de flexão aplicada perpendicularmente à extremidade livre de uma amostra retangular do material fixado em uma ou duas extremidades conforme a figura 18. A força necessária para dobrar amostra em um determinado ângulo especificado é a resistência à flexão. Na prática, as dimensões da amostra e o ângulo de flexão permanecem constantes. A resistência à flexão, portanto, se relaciona diretamente com a resistência à flexão medida como o momento fletor (força x comprimento de flexão). (LEVLIN, 1998).

A resistência à flexão relaciona-se com módulo de elasticidade e a espessura de um feixe uniforme de qualquer material através da seguinte fórmula:

$$S = \frac{EI}{b} = \frac{Eh^3}{12} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

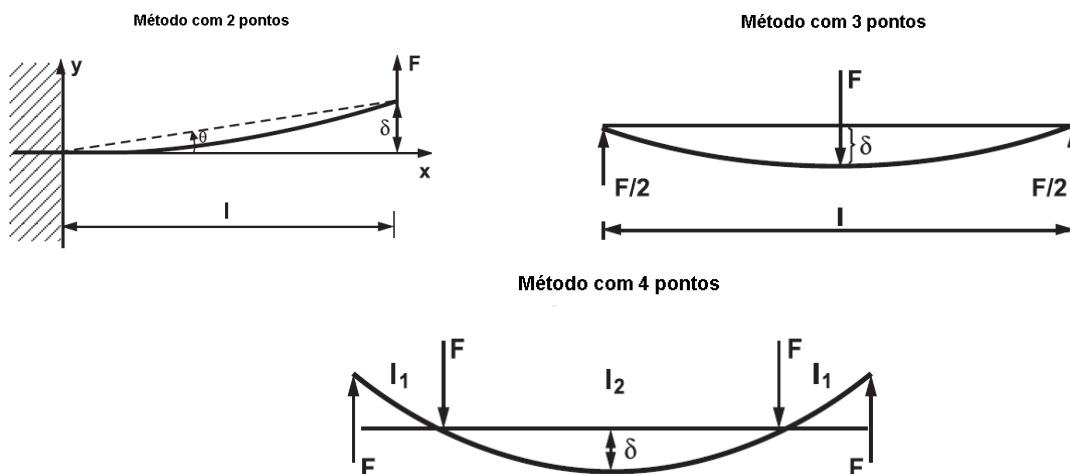
S: Resistência à flexão

E: Módulo de elasticidade

I: Momento de inércia da amostra

h: Espessura da amostra

Figura 18: Métodos de 2, 3 e 4 pontos para medir a resistência à flexão.



Fonte: Levlin, Erik. Papermaking Science and technology: General physical properties of paper and board. Finnish American Paper Engineers' Textbook, 1998.

3.5.6 Segurança no Contato com Alimentos

A definição de que uma embalagem é segura para entrar em contato com alimentos depende basicamente de duas situações: migração de substância perigosas da embalagem para o alimento e nível de contaminação microbiológica da embalagem.

A migração de substâncias perigosas é avaliada inserindo-se um solvente dentro da embalagem por tempo determinado e condições de temperatura e pressão especificadas e em seguida analisam-se possíveis alterações químicas do solvente relacionadas à migração de compostos químicos da embalagem para o solvente.

Em termos do nível de contaminação microbiológica da embalagem contagens de números de colônias de bactérias e fungos devem ser realizadas da embalagem de cartão através de métodos padronizados (Matti, 1998).

3.5.7 Condutividade Térmica

A condutividade térmica é fundamental para as embalagens destinadas ao uso com alimentos quentes ou frios. Quando analisamos os processos de troca térmica, a condutividade térmica, k , é a propriedade mais comumente usada para ajudar a quantificar o transporte de calor através do material. Por definição, energia é transportada proporcionalmente na velocidade do som. Portanto a condutividade térmica segue a relação (OSSWALD, 2012):

$$k \approx C_p \rho \mu l \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

μ : Velocidade do som (m/s);

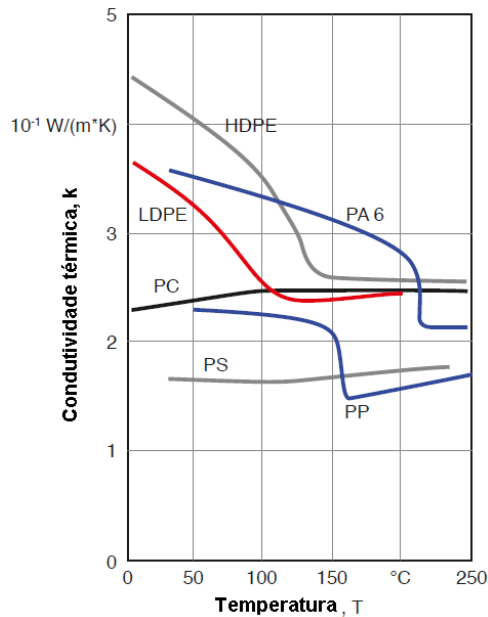
l : separação molecular (m);

C_p : Calor específico (J/kg.°C); e

ρ : Massa específica do material (kg/m³)

Polímeros amorfos mostram um incremento de condutividade térmica com o aumento da temperatura até a temperatura de transição vítrea, T_g . Acima da T_g , a condutividade térmica reduz com o aumento da temperatura. (OSSWALD, 2012). Na figura 19, abaixo podemos ver a condutividade térmica de vários termoplásticos.

Figura 19: Condutividade térmica de termoplásticos



Fonte: Osswald, Tim A. Material science of polymers for engineers. Munich, Germany: Hanser Publications, Terceira Edição, 2012.

Bom isolamento térmico é algumas vezes necessário em embalagens utilizadas para fast-food. O cartão corrugado é um exemplo de bom isolante térmico devido ao espaço vazio com ar entre as capas de papel. (LESKELÄ, 1998)

O calor pode ser transferido para o papel através de condução, convecção e radiação. A condução térmica é a transferência de energia de partículas mais energéticas para partículas menos energéticas através de colisões randômicas. Em gases e líquidos, isto acontece por colisões moleculares. (LESKELÄ, 1998).

De acordo com Leskelä (1998), os parâmetros mais importantes que afetam a condutividade térmica no papel são: umidade, densidade e conteúdo de carga mineral.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados neste trabalho consistem em: fibras celulósicas, químicos funcionais, materiais de revestimento do papel cartão e materiais poliméricos de revestimento. Como não é o intuito deste trabalho atuar em químicos funcionais e materiais de revestimento do papel cartão, estes materiais foram mantidos fixos em suas composições e quantidades durante os experimentos e não serão abordados.

4.1.1 Papeis Cartões

Dois tipos de papéis cartões, identificados por cartão A e cartão B, foram alvo de estudo neste trabalho. Ambos os cartões foram produzidos pela mesma máquina de papel cartão localizada na Klabin S.A. Ambos os cartões consistem de três camadas: cobertura, meio e base. A camada cobertura dos cartões consiste de um mix de fibra curta e fibra longa branqueada. A camada meio consiste de um mix de fibra curta e fibra longa não branqueada, fibras de CTMP e refugo. A camada base consiste de fibra longa não branqueada.

A composição da camada cobertura e da camada base é a mesma para o cartão A e cartão B, a grande diferença se encontra na camada meio, em que o cartão A não possui fibras de CTMP e uma maior quantidade de fibras curta e longa não branqueada, enquanto o cartão B possui fibras de CTMP e uma menor quantidade de fibras curta e longa não branqueada.

4.1.2 Polietileno

O polietileno utilizado como um dos revestimentos de estudo foi o polietileno de baixa densidade (PEBD) produzido pela Braskem, de código BC-818. O PEBD apresenta índice de fluidez (190°C / 2,16 kg) de 8,3 g/10 min e densidade de 0,918 g/cm³. Este material polimérico foi processado via extrusão, a uma velocidade de extrusão de 150m/min e temperatura de 320°C numa empresa de conversão local. O material foi recebido na forma de filme de 18g/m².

Abaixo, na tabela 5, as propriedades físicas e mecânicas do PEBD:

Tabela 5 - Propriedades físicas e mecânicas do PEBD.

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

Fonte: (COUTINHO et al., 2003).

4.1.3 Ecovio®™

O ecovio® F-2224 é um blend de 45% de PLA e 55% de ecoflex®, é translúcido, apresenta estrutura semicristalina e ponto de fusão entre duas faixas: 140-155 °C (PLA) e 110-120 °C (ecoflex®) (BASF, 2018).

Abaixo, na tabela 6, apresentam-se as propriedades do ecovio® F-2224 para um filme de 50µm:

Tabela 6– Propriedades típicas de um filme de 50 µm de ecovio® F2224

| PROPRIEDADE | MÉTODO | Ecovio® F2224 |
|--|---------------|----------------------|
| Módulo de elasticidade (MPa) | ISO 527 | 750/520 |
| Resistência tração (MPa) | ISO 527 | 35/27 |
| Elongação (%) | ISO 527 | 320/250 |
| Taxa permeação de oxigênio (23°C, seco) cm ³ / (m ² · d · bar) | ASTM D 3985 | 860 |
| Taxa permeação de vapor de água (23°C, 85% R.H) [g / (m ² · d)] | ASTM F-1249 | 98 |

Fonte: (ecovio® F2224, 2013).

O Ecovio®™ foi recebido na forma de grânulos (*pellets*), sendo necessário a sua transformação na forma de filmes. Assim, utilizou-se do método de solubilização,

4.2 PREPARO DE AMOSTRAS

4.2.1 Solubilização

Os *pellets* de Ecovio® foram submetidos ao processo de solubilização a fim de confeccionar filmes para posterior laminação nas amostras de cartão A e B. Para isso, utilizou-se o reagente clorofórmio P.A. como solvente, de forma similar descrita por outros trabalhos (RHIM, 2009; DUMRIGHT, 2000).

Inicialmente, pesaram-se 0,7 g de Ecovio® para a confecção dos filmes. Esta massa foi determinada a fim de se garantir a produção de filmes com gramatura de 18 g/m² - a mesma gramatura do filme de PEBD utilizado neste trabalho. O polímero foi depositado num béquer de 50 ml juntamente a 30 ml de clorofórmio, totalizando uma concentração de Ecovio® de 2%. Segundo RHIM (2009), a quantidade de clorofórmio utilizada no processo de solubilização apenas influencia na facilidade de dissolução do polímero. Após uma hora, não havia resquícios de *pellets*, indicando que o polímero foi completamente solubilizado. A solução viscosa obtida ao final do processo foi vertida num prato com área de 0,0388 m² e então mantida sob circulação de ar para completa evaporação do solvente. O filme polimérico foi removido da superfície do prato com o auxílio de água corrente e seco com o auxílio de papel descartável. Figura apresenta um filme de Ecovio® produzido via processo de solubilização.

Figura 20 - Filme de Ecovio® obtido via processo de solubilização



Fonte: o Autor.

O processo de solubilização e formação dos filmes ocorreu dentro de uma capela localizada no DEMA, sob condições de circulação de ar a fim de garantir a segurança do operador.

4.2.2 Laminação

Os filmes poliméricos foram laminados na camada cobertura das amostras do cartão A e cartão B. O processo de laminação contou com o uso de uma termolaminadora (Figura 1), modelo Gazela – 0835200, localizada no Centro de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação (PDI) da Klabin S.A. A laminação ocorreu na temperatura de 142°C, tanto para os filmes de Ecovio® quanto para os filmes de PEBD, sendo esta a temperatura máxima da termolaminadora. A velocidade de passe foi de 0,25 m/s, sendo esta a menor velocidade alcançada pela máquina e escolhida a fim de garantir máximo tempo de contato dos rolos com o cartão e polímero. Ao final

do processo de laminação, obtiveram-se cartões laminados com os filmes de PEBD e com os filmes de Ecovio® produzidos via processo de solubilização.

Figura 21 - Termolaminadora Gazela utilizada para o processo de laminação das amostras de cartão com os filmes poliméricos.



Fonte: o Autor.

4.3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

As avaliações utilizadas neste trabalho englobam testes no cartão base (A e B), nos materiais de revestimento (PEBD e Ecovio®) e nos cartões revestidos com os polímeros. A preparação das amostras e testes foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento de Processos (LDP), Centro de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação (PDI), ambos localizados na Klabin S.A. em Telêmaco Borba, no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C – LABMU) e no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA), ambos localizados na Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

4.3.1 Teste de Tração

A resistência à tração e a alongação na fratura para cada condição testada neste trabalho foi avaliada no equipamento Tensile Tester L&W, modelo SE 62/64, localizado no LDP. Os testes de tração foram realizados de acordo com o método TAPPI T-494. As amostras para o teste de tração foram seccionadas em retângulos de dimensões 15 x 250 mm, utilizando uma guilhotina manual localizada no LDP. A distância inicial entre garras utilizada para o teste de tração foi de 180 mm e velocidade de tração de 25 mm/min. A tensão necessária para fratura foi calculada dividindo-se a força pela largura da seção transversal da amostra. A deformação foi calculada dividindo-se a deformação pelo comprimento inicial da amostra entre garras e multiplicando-se por 100. Para cada condição, realizaram-se testes em triplicata.

A resistência à tração é mensurada na direção MD (direção em que a polpa celulósica é conduzida na máquina de papel), na direção CD (direção transversal a direção de processamento da máquina) e a tração geométrica que é obtida através da equação abaixo:

$$\text{Tração GM} = \sqrt{\text{tração MD} \cdot \text{tração CD}} \quad \text{Equação 3}$$

4.3.2 Resistência à Flexão

A resistência à flexão (resistência à flexão) foi determinada de acordo com a norma TAPPI 556 om-10, utilizando-se medidor da marca L&W, modelo SE160, localizado no LDP. As amostras foram seccionadas no formato retangular com dimensões 76 x 38 mm, utilizando uma prensa com molde da marca L&W, localizado no LDP. Cada amostra foi posicionada no equipamento medidor de resistência à flexão a uma distância da célula de carga de 50 mm. O equipamento realizou flexão de 15° em relação à posição inicial e determinou a força necessária. Com os dados de força para fletir uma amostra a 15° em relação à posição inicial e suas dimensões, determina-se a resistência à flexão. Para cada condição, realizaram-se testes em triplicata.

4.3.3 Absorção de Água

O poder de absorção de água pelas amostras foi determinado utilizando o teste Cobb, de acordo com a norma TAPPI 441/13. Uma amostra de cada condição foi seccionada nas dimensões 14 x 14 cm e pesada para aferimento da massa inicial. Cada amostra foi posicionada no equipamento com o topo para cima, de acordo com a Figura 72, no LDP. Despejou-se 100 ml de água no interior do equipamento a fim de recobrir toda a superfície do cartão. Esta condição foi mantida por um período de 1 minuto e 40 segundos. Em seguida, retirou-se a água do equipamento e secou-se a superfície do cartão com o auxílio de um rolo em contato com papel mata borrão. A massa final da amostra foi aferida e registrada para cálculo da quantidade de água absorvida (g/m^2) sob pressão de uma coluna de água de 10 mm. Para cada condição, realizaram-se testes em triplicata.

Figura 72 - Configuração do sistema utilizado para teste Cobb. Neste uma amostra de papel cartão com as dimensões de 14 x 14 cm está anexada e existe uma coluna de água (100 ml) em sua superfície.



Fonte: o Autor.

4.3.4 Permeabilidade ao Vapor d'Água

A permeabilidade ao vapor d'água (WVTR) foi medida utilizando-se discos próprios de medição com dimensões de 46 mm de diâmetro e 27 mm de altura, de acordo com a norma TAPPI 464/06, de acordo com a Figura .

Figura 23 - Sistema utilizado para medições de WVTR.

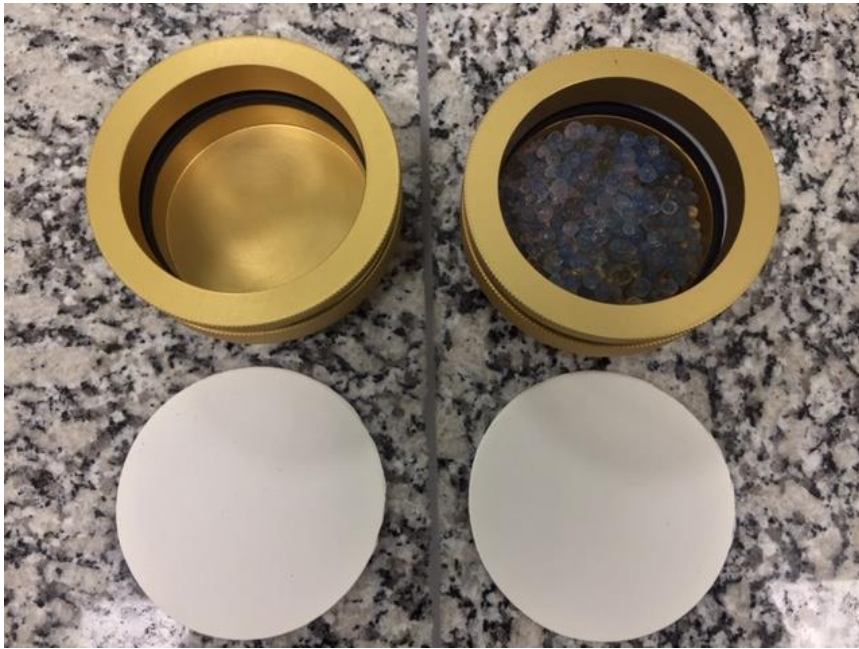


Fonte: o Autor.

As amostras foram preparadas num formato circular com diâmetro de 7,5 cm, utilizando-se uma guilhotina pressurizada da marca Albert, modelo 240-7B, e presas nos discos com o lado cobertura/revestimento para cima. Duas amostras de cada condição foram selecionadas para análise com 20 g de sílica e uma amostra sem a sílica, a fim determinar a real quantidade de vapor d'água que passou pela amostra e eliminar a absorção de umidade pelo cartão. A massa do sistema amostra – disco – com ou sem sílica foi aferida antes e após alocação na câmara climatizadora, de marca Mecalor, localizada no PDI. Duas condições foram testadas: A primeira foi a 25°C e umidade relativa de 50% e a outra a 38°C e umidade relativa de 90% por um período de 24 horas.

A Figura 84 apresenta as duas configurações de sistemas, o sistema sem a sílica e o sistema com a sílica. A Figura apresenta o sistema com o cartão montado para análise. Para cada condição, realizaram-se testes em triplicata.

Figura 84 - Configurações do sistema de WVTR sem a sílica (esquerda) e com a sílica (direita). Na parte inferior da imagem estão as amostras de cartões.



Fonte: o Autor.

Figura 25 - Sistema de WVTR com amostra de cartão.



Fonte: o Autor.

4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As sessões superficiais e transversais das amostras de cartão e cartão com revestimento de polietileno e de Ecovio® foram analisadas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura, modelo Vega 3 / Tescan, localizado no C-LABMU. As amostras foram mantidas levemente tracionadas num equipamento Instron, modelo 3360, e suas sessões transversais seccionadas com o auxílio de uma lâmina descartável. Este procedimento garantiu que a estrutura da sessão transversal não fosse danificada durante o corte.

As amostras em seguida foram posicionadas no porta amostras com o auxílio de uma fita de carbono e posteriormente recobertas com uma fina camada de ouro no equipamento Shimadzu IC-50, conforme se pode ver na figura 26 abaixo:

Figura 26: Preparo e análise de microscopia eletrônica de varredura.

a) equipamento Shimadzu IC-50; b) câmara de aspersão; c) e d) amostras recobertas com fina camada de ouro; e) microscópio eletrônico de varredura, modelo Vega 3 / Tescan.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

Fonte: o Autor

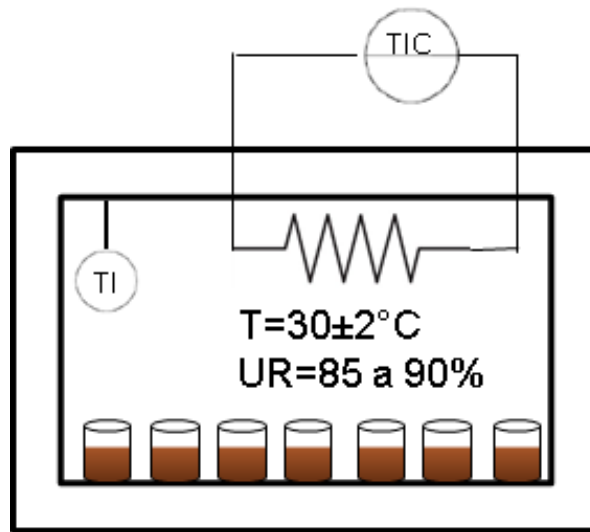
4.3.6 Teste de Biodegradação

O teste de biodegradação foi realizado a fim de avaliar a biodegradabilidade das amostras de cartão e das amostras laminadas com filmes poliméricos. Para isso, confeccionaram-se amostras com dimensões de 50 x 50 mm de cada condição.

O sistema utilizado para o teste de biodegradação, representado nas figuras 27 e 28, foi construído no DEMA o qual conta com uma lona transparente a fim de isolar o sistema e garantir a observação do mesmo, sensores de temperatura, os quais foram ligados diretamente a um aquecedor a fim de manter a temperatura do ambiente constante e um sensor de umidade.

O recipiente utilizado para comportar o solo e as amostras foram copos descartáveis de PP, de acordo com a norma ASTM G160-4012.

Figura 27: Esquema experimental para análise de biodegradação



Fonte: O Autor

Figura 28: Foto do aparato experimental para ensaio de biodegradação



Fonte: O Autor

O solo utilizado para o ensaio de biodegradação foi preparado de acordo com a norma ASTM G160-4012, sendo composto de três partes iguais de solo, areia e esterco. Depois do período de maturação de 3 meses os materiais foram inseridos no solo três replicatas e removidas a intervalos de 30, 60 e 90 dias, quando as amostras foram limpas, secas ao ar da câmara de teste por 24h e pesadas.

O percentual de biodegradação foi calculado através da diferença entre a massa inicial e a massa final.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados dos experimentos realizados neste trabalho utilizaram as siglas “+ PE” para identificar as amostras de cartão revestidas com filme de PEBD e “+ ECO” para identificar as amostras de cartão revestidas com filme de Ecovio®.

5.1 CARACTERIZAÇÃO INICIAL

Tabela 7 - Tabela com gramatura e espessura.

| Amostra/ Camada | Gramatura (g/m ²) | | Espessura (μm) | | Massa Específica (kg/m ³) | |
|--------------------|----------------------------------|-------|-------------------|-------|---------------------------------------|--------|
| | A | B | A | B | A | B |
| Base | 41±4 | 48±3 | 90±4 | 98±4 | 452±30 | 494±21 |
| Meio | 188±4 | 130±8 | 331±2 | 268±8 | 567±12 | 485±14 |
| Cobertura | 96±3 | 96±3 | 133±4 | 129±2 | 722±17 | 743±32 |
| Cartão | 323±3 | 283±3 | 456±2 | 392±2 | 727±5 | 720±4 |
| Filme PE | 20 | 18 | | | | |
| Filme ECO | 19 | 21 | | | | |
| Cartão+ PE | 343±3 | 301±2 | 473±3 | 415±2 | 725±6 | 725±4 |
| Cartão + ECO | 348±3 | 305±2 | 491±2 | 423±3 | 709±5 | 721±6 |

Os dados mostrados são as médias de 3 medições ± desvio padrão

Fonte: o Autor

Todos os cartões revestidos com ecovio® apresentaram uma superfície visualmente lisa como o cartão revestido com PE. Outro ponto importante observado é que camada de ecovio® teve boa aderência ao cartão não apresentando delaminação.

Quando observamos a coluna massa específica da tabela 7 vemos uma maior massa específica do cartão A (727 m³/kg) em relação ao cartão B (720m³/kg), e isto pode ser explicado pela composição do cartão A, que não apresenta fibras de CTMP

em sua camada meio e por isso a massa específica da camada meio é significativamente maior no cartão A ($567\text{m}^3/\text{kg}$) do que no cartão B ($485\text{ m}^3/\text{kg}$). É encontrada na literatura forte relação entre a massa específica e o isolamento térmico do cartão. Cartões com menores massas específicas apresentam melhor isolamento térmico, devido principalmente à sua maior porosidade e conteúdo de ar interno, que é um excelente isolante térmico.

O objetivo de gramatura de revestimento era de $18\text{g}/\text{m}^2$, porém encontraram-se valores ligeiramente diferentes: $19\text{ g}/\text{m}^2$ para a amostra Cartão A + ECO, $21\text{ g}/\text{m}^2$ para o Cartão B+ECO, $20\text{ g}/\text{m}^2$ para as amostras de Cartão A + PE e $18\text{ g}/\text{m}^2$ para as amostras de Cartão B + PE.

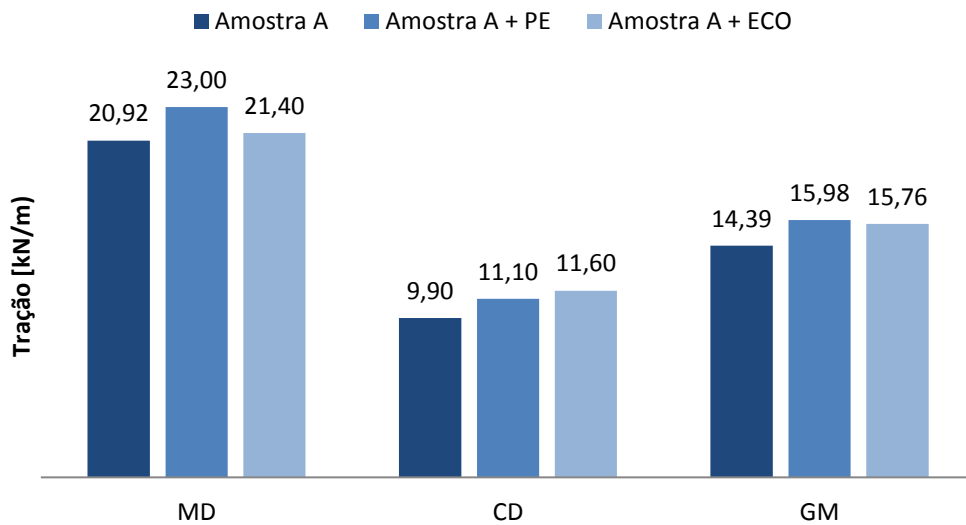
Diversos fatores podem contribuir para o distanciamento da gramatura aplicada de revestimento. Entre eles podemos citar: perfil heterogêneo do filme obtido do processo de solubilização devido concentração desigual do polímero em regiões diferentes do filme, diferentes faixas de temperatura no perfil da termolaminadora gerando migração de polímero fundido de uma seção para a outra, entre outros fatores.

5.2 TESTES MECÂNICOS: TRAÇÃO E RESISTÊNCIA À FLEXÃO

Os ensaios de tração realizados indicam a capacidade do produto de resistir a esforços de tracionamento durante o processo de fabricação do copo de papel.

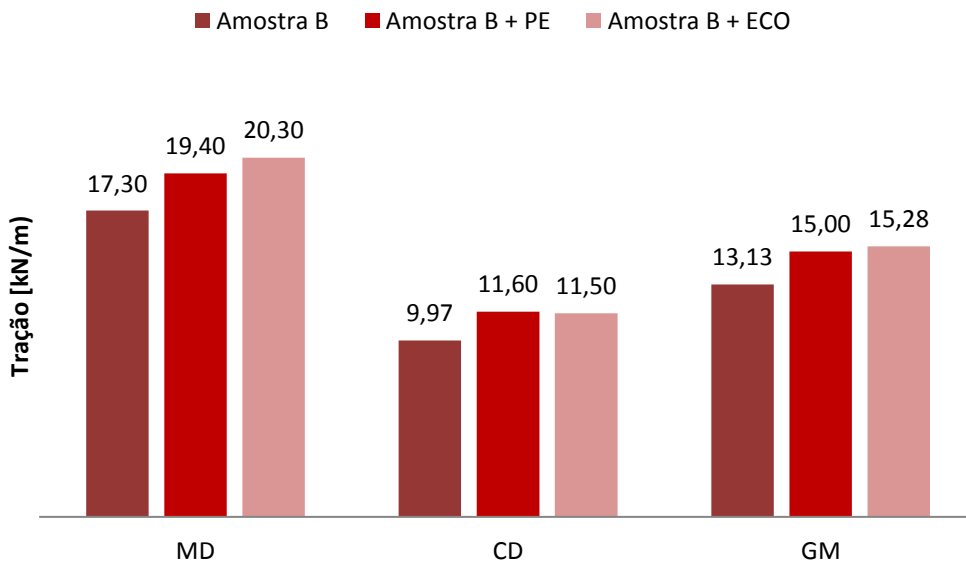
Abaixo, nas figuras 29 a 36 podemos ver os resultados.

Figura 29 - Tração [kN/m] para as amostras de cartão A e amostras revestidas.



Fonte: o Autor

Figura 30 - Tração [kN/m] para as amostras de cartão B e amostras revestidas.



Fonte: o Autor

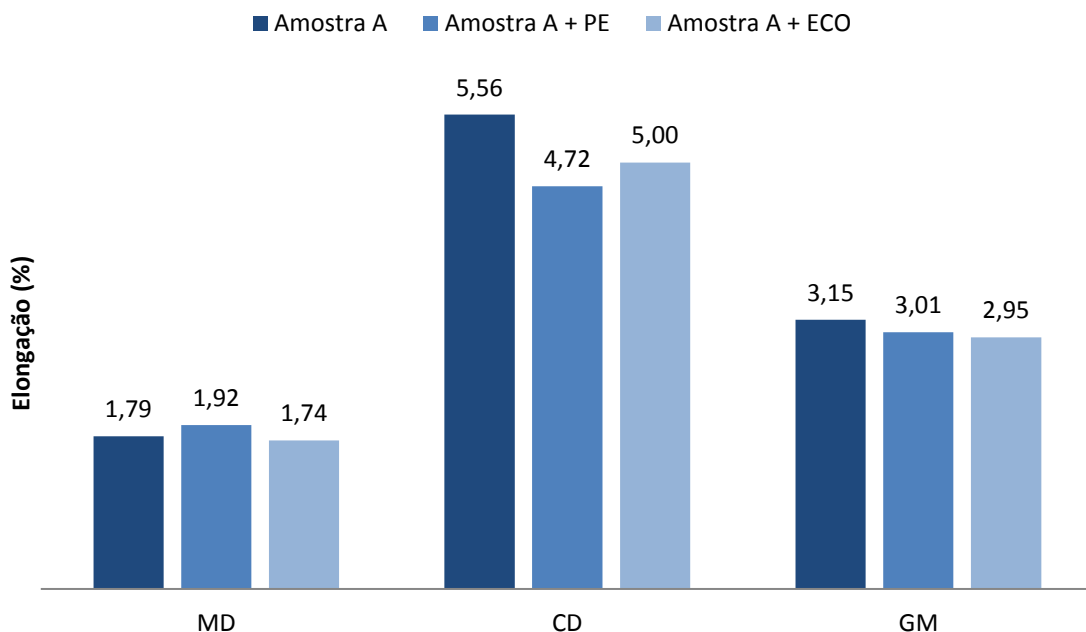
Os testes de resistência à tração representados nas figuras 29 e 30 indicam incremento desta propriedade após o revestimento com o polímero. Isto pode ser explicado pela contribuição da resistência à tração do filme polimérico sobre a matriz papel base+ revestimento. Os incrementos aconteceram em ambas as direções (MD

e CD) e quando comparamos a média geométrica dos papéis revestidos com Ecovio, vemos que o acréscimo foi em torno de 11% na amostra A e 16% na amostra B. Um fator que pode explicar essa diferença é a susceptibilidade de impregnação da camada cobertura do papel cartão com o polímero. O cartão A apresenta massa específica maior que o cartão B, o que indica menor porosidade e menor susceptibilidade a impregnação do polímero na matriz do papel base, impedindo assim efeitos negativos sobre as ligações entre fibras dentro do papel.

As diferenças de ganho de resistência à tração geométrica entre o papel revestido com PE e o papel revestido com ecovio® foram desprezíveis.

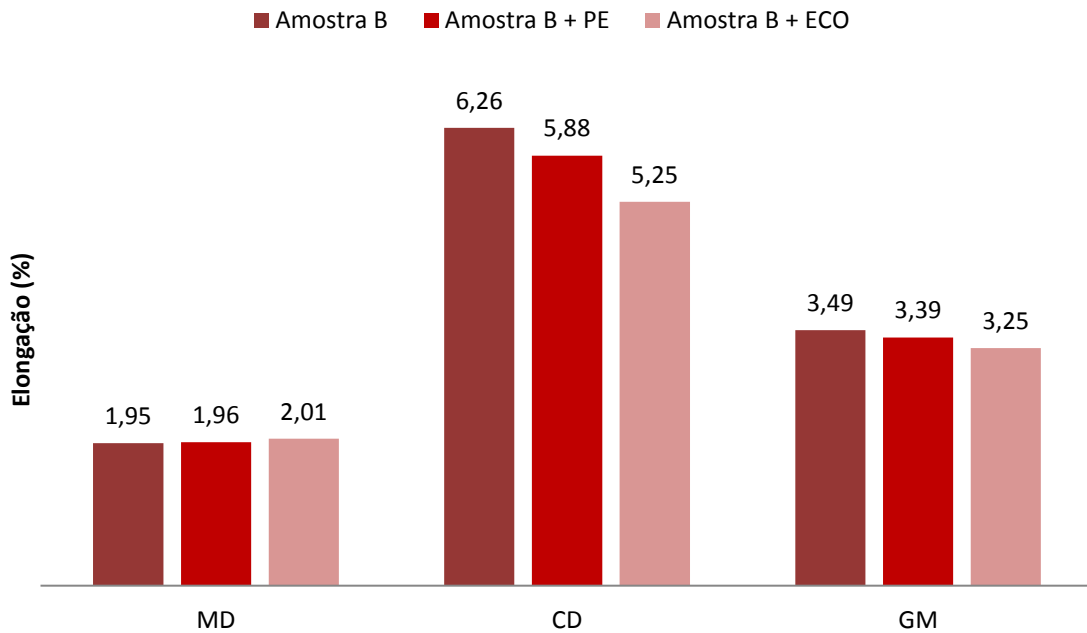
Ao comparar a resistência a tração de papel cartão revestido com diferentes gramaturas de PLA, Rhim (2007) encontrou valores de resistência a tração de 11,95kN/m para o papel cartão não revestido e de 16,10 kN/m e 16,98kN/m para papel cartão revestido com 13g/m² e 36g/m² respectivamente. Os ganhos de tração obtidos no trabalho de Rhim (2007) foram de 35% para o papel revestido com 12g/m² e de 42% para o papel revestido com 36g/m², valores esses muito superiores ao obtido neste trabalho.

Figura 31 – Elongação [%] para as amostras de cartão A e amostras revestidas.



Fonte: o Autor

Figura 32 – Elongação [%] para as amostras de cartão B e amostras revestidas.

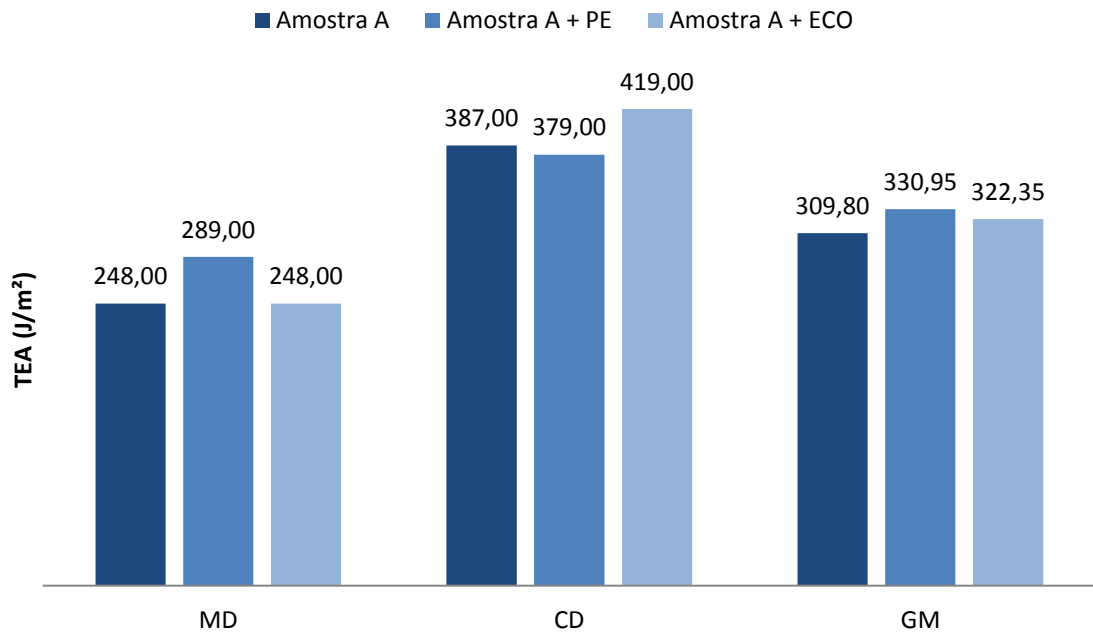


Fonte: o Autor

Uma forte tendência aqui pode ser encontrada nas figuras 31 e 32: Uma considerável redução da elongação do papel na direção CD após o revestimento. Tendo em vista que houve aumento da tração do cartão após o revestimento e que houve redução da elongação, podemos dizer que tornamos o papel cartão mais forte, porém menos dúctil após o revestimento. Uma explicação para esta perda de ductibilidade pode estar associada com a ocupação do espaço, aonde há a ligação fibra-fibra por pontes de hidrogênio, pelos polímeros. Estes reduziram a intensidade das ligações na camada cobertura do papel cartão e também gerariam seções pontuais de defeito e concentração de tensão.

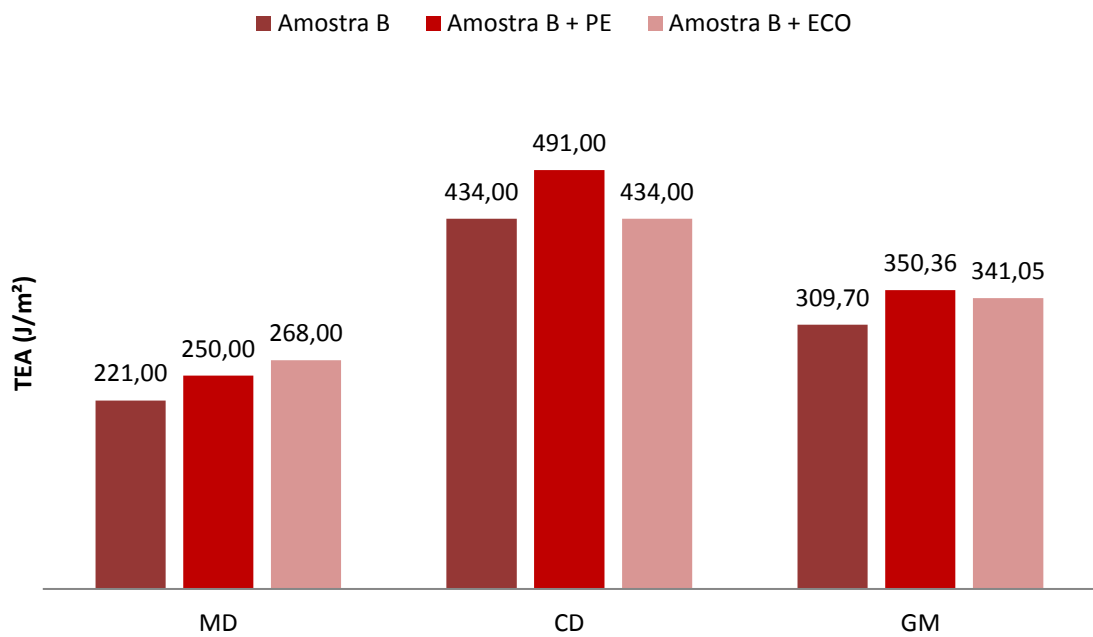
Quando comparamos os resultados obtidos nesse trabalho com os resultados obtidos por Rhim (2007) percebemos um comportamento distinto, obtendo aumentos nos resultados de elongação em torno de 1% ao revestir o papel cartão com 12 e 36g/m² enquanto no presente trabalho obteve-se redução desta propriedade em torno de 0,2% em valores absolutos.

Figura 33 - TEA [J/m²] para as amostras de cartão A e amostras revestidas.



Fonte: o Autor

Figura 34 – TEA [J/m²] para as amostras de cartão B e amostras revestidas.



Fonte: o Autor

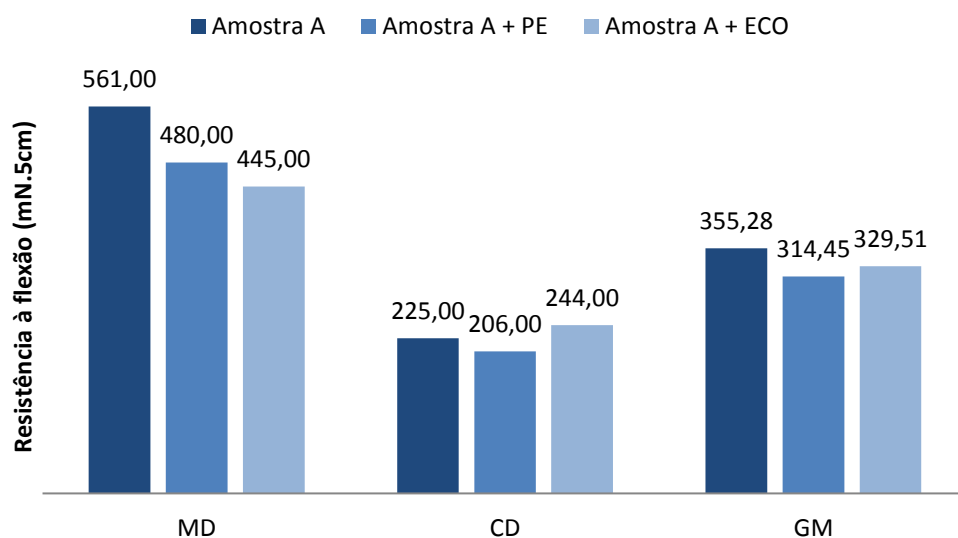
A propriedade TEA, apresentada nos figuras 33 e 34, que é medida através da integral da curva Tração X Elongação, mensura a energia necessária para realizar a separação completa do material. Ela contempla tanto o aspecto força do material quanto ductibilidade. É dito que um material que apresenta um alto valor de TEA apresenta alta tenacidade.

Olhando para os resultados obtidos podemos dizer que o revestimento dos papéis cartão acrescentaram entre 4 e 6% de TEA para o cartão A e entre 10 e 13% para o cartão B. De modo geral a contribuição foi maior no revestimento com PE (em torno de 2 a 3% a mais que o ecovio®).

Com base nesses resultados de TEA obtidos podemos dizer que o efeito positivo em tração trazido pelo filme polimérico se sobrepõe à perda de ductibilidade associada com a impregnação do polímero sobre a camada cobertura e torna o papel cartão revestido mais resistente do que o papel cartão sem revestimento.

Durante o manuseio do copo aplicam-se esforços de flexão sobre a embalagem e a resistência do produto a esta flexão transmite ao usuário diferentes percepções de qualidade do produto. Um material com alta resistência à flexão transmite robustez ao produto. Nas figuras 35 e 36 abaixo podemos ver como os materiais resistiram a este esforço:

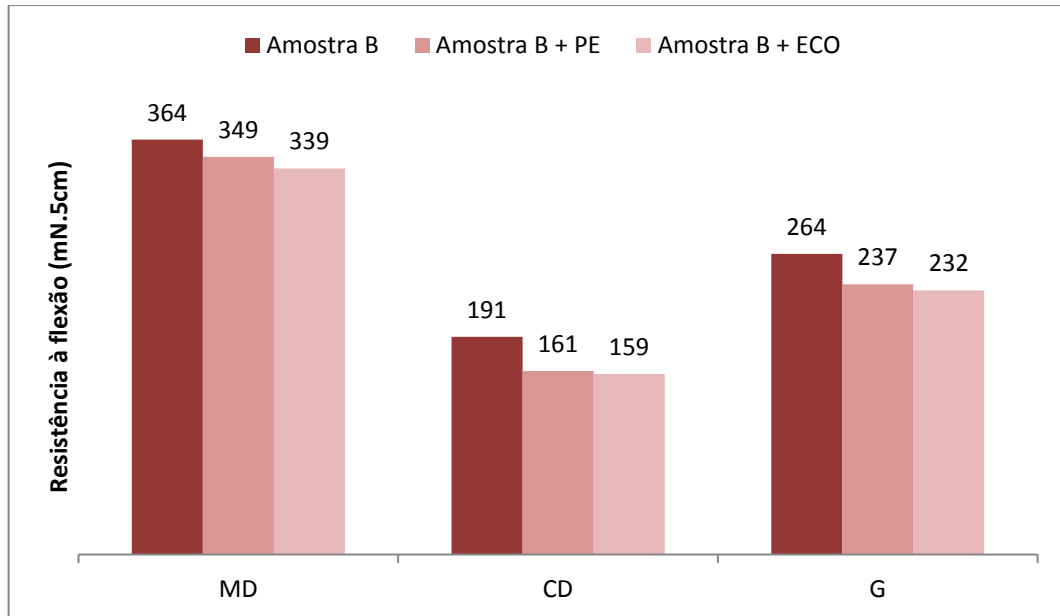
Figura 35 - Resistência à flexão [mN.5cm] a 15° para as amostras de cartão A e amostras revestidas.



Fonte: o Autor

Os resultados demonstram uma perda de resistência à flexão quando o papel cartão é revestido. Para o papel revestido com PE esta perda foi de 11% e para o cartão revestido com Ecovio® de foi 7%.

Figura 36 – Resistência à flexão [mN.5cm] a 15° para as amostras de cartão B e amostras revestidas.



Fonte: o Autor

O papel cartão B apresentou o mesmo comportamento depois de revestido do que o cartão A. Após o revestimento teve perdas de 10 a 12% de resistência à flexão.

Os aspectos fundamentais que definem a resistência à flexão são: Espessura e módulo de elasticidade de cada camada do material. Sabendo disso podemos dizer que o efeito negativo sobre a resistência a flexão pode ser devido à alteração do módulo de elasticidade da camada cobertura, haja vista que a espessura das camadas não foram alteradas e a única alteração realizada foi a impregnação de polímero sobre a camada cobertura, podendo ter reduzido o módulo de elasticidade.

5.3 TESTES DE SUPERFÍCIE: COBB e WVTR

Conforme apresentado na tabela 8, a amostra A apresentou valores de Cobb de 36 g_{H2O}/m², enquanto a amostra B apresentou o valor de 38 g_{H2O}/m². Uma menor absorção de água do cartão A era esperado, pois se trata de um papel cartão com maior massa específica e, portanto, menor susceptibilidade a penetração de água.

As amostras de ambos os cartões revestidos não apresentaram valores significativos de absorção, ou seja, a massa medida após a conclusão do experimento foi a mesma ou ligeiramente inferior à observada inicialmente, que comprova que não houve absorção de água pelo cartão revestido.

Em seus experimentos Rhim (2007) utilizou papel cartão com cobb de 21 $\text{g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{m}^2$ e obteve valores de cobb de 0,20 g/m^2 após revestir o papel cartão com PLA a 3% de concentração. Os resultados obtidos com o Ecovio® foram superiores aos obtidos com cartão revestidos apenas com PLA, o que demonstra a eficácia do blend PLA + Ecoflex (Ecovio).

Tabela 8 – Cobb teste

| Amostra | Cobb ($\text{g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{m}^2 \cdot 120\text{s}$) |
|-----------------|---|
| Amostra A | 36 |
| Amostra A + PE | -0,3 |
| Amostra A + ECO | -0,8 |
| Amostra B | 38 |
| Amostra B + PE | 0,0 |
| Amostra B + ECO | -0,8 |

Fonte: O Autor

Comprovada a eficácia dos polímeros utilizados como barreira no que se refere à absorção de água, testa-se em seguida a capacidade de resistir à absorção de vapor d' água. Na tabela 9 podemos ver que o Ecovio® é capaz de reduzir a taxa de transmissão de vapor de água do papel cartão entre três e quatro vezes, porém possui desempenho muito inferior ao PE que apresentou capacidade de redução em torno de 30 vezes. Ou seja, a capacidade de impermeabilizar o papel cartão do PE é quase 8 vezes maior do que o Ecovio®.

Em seus ensaios com PLA, (Garcia, 2013) encontrou capacidade de redução da taxa de transferência de vapor de 10 vezes para uma gramatura de revestimento de 13 g/m^2 enquanto neste trabalho obteve-se uma redução de até quatro vezes. Em ambos os experimentos o método de solubilização foi o mesmo, porém, (Garcia, 2013) depositou a solução polimérica preparada diretamente em cima do papel cartão a ser revestido, enquanto no presente trabalho depositou-se a solução polimérica sobre um recipiente de vidro e depois se revestiu o papel cartão com a utilização de uma termolaminadora.

A possível causa, portanto, para que a taxa de transferência de vapor encontrada seja maior do que a encontrada por (Garcia, 2013) é a homogeneidade do filme formado. No processo de termolaminação obtêm-se regiões com diferentes espessuras de barreira gerando assim regiões menos espessas que propiciam uma alta taxa de transferência de vapor.

Outro ponto a se destacar é o impacto do ambiente sobre o ensaio. Quando se aumentou a temperatura e umidade de climatização houve aumento expressivo da taxa de transmissão de vapor pelos corpos de prova. As amostras condicionadas a 38°C e 90% RH apresentaram quatro vezes mais susceptibilidade a passagem do vapor de água do que as amostras condicionadas a 25°C e 50% RH.

Tabela 9 – WVTR













| Amostra | 25°C – 50%RH gH₂O/(m².dia) | 38°C – 90%RH gH₂O/(m².dia) |
|-----------------|---|---|
| Amostra A | 403,11 | 1751 |
| Amostra A + PE | 14,47 | 59,10 |
| Amostra A + ECO | 131,46 | 564 |
| Amostra B | 424,47 | 1743 |
| Amostra B + PE | 17,76 | 60,58 |
| Amostra B + ECO | 106,11 | 471 |

Fonte: O Autor

5.4 BIODEGRADAÇÃO

Na figura 37 abaixo encontramos uma análise visual das amostras submetidas à biodegradação. Podemos ver claramente nas amostras revestidas com Ecovio® a formação de um biofilme sobre a superfície da amostra desde os primeiros 30 dias de biodegradação, enquanto nas amostras revestidas com Polietileno não se consegue observar a formação do biofilme.

Figura 37: Análise visual das amostras submetidas à biodegradação

| | Amostra A + PE | Amostra A + ECO |
|---------|---|--|
| 30 dias |  |  |
| 60 dias |  |  |
| 90 dias |  |  |
| | Amostra B + PE | Amostra B + ECO |
| 30 dias |  |  |
| 60 dias |  |  |
| 90 dias |  |  |

Fonte: O Autor.

A pesagem das amostras de papel cartão não revestido e submetido à biodegradação demonstradas na tabela 10 revelou que após 60 dias de ensaio tiveram mais da metade da sua massa degradada, confirmando assim que de fato os materiais constituídos de fibras celulósicas apresentam grandes vantagens ambientais em relação aos outros materiais utilizados na fabricação de produtos descartáveis.

Em avaliação de materiais submetidos à biodegradação em aterros sanitários (Alvarez, 2009) encontrou um percentual de degradação do papel cartão após 45 dias de 51,9%. Número esse muito próximo ao encontrado no presente trabalho (50 e 63% após 60 dias). Quando comparamos a degradação sofrida pelos papéis cartão revestidos com Polietileno e Ecovio®, confirmamos também a maior degradação

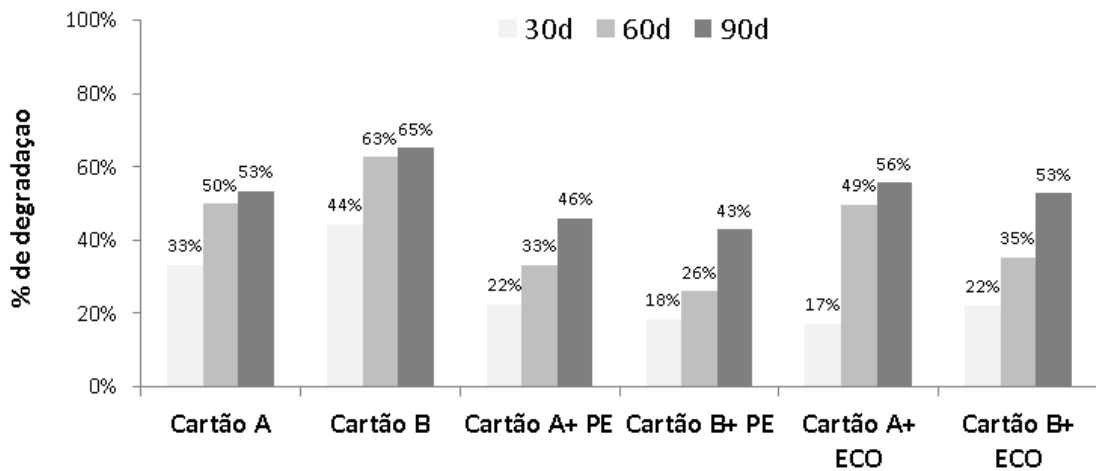
sofrida pelo Ecovio® em Relação ao Polietileno. Isto era esperado, pois os dois componentes que constituem o Ecovio®, o Ecoflex e o PLA, são conhecidos pela sua alta biodegradabilidade no ambiente. Em testes realizados por (BASF,2011) após 3 semanas o filme de ecovio® é completamente biodegradado.

Tabela 10: Massa das amostras submetidas à biodegradação

| Amostra | massa inicial (mg) | | | massa após degradação (mg) | | | % degradação | | |
|----------------------|--------------------|----------|----------|----------------------------|----------|----------|--------------|-----------|-----------|
| | 30d | 60d | 90d | 30d | 60d | 90d | 30d | 60d | 90d |
| Cartão A | 800 ± 8 | 815 ± 3 | 814 ± 13 | 534 ± 36 | 409 ± 23 | 378 ± 65 | 33% ± 4% | 50% ± 3% | 53% ± 8% |
| Cartão B | 688 ± 5 | 701 ± 3 | 703 ± 5 | 382 ± 29 | 262 ± 23 | 245 ± 18 | 44% ± 4% | 63% ± 3% | 65% ± 3% |
| Cartão A+ PE | 845 ± 11 | 855 ± 9 | 862 ± 13 | 655 ± 19 | 572 ± 74 | 466 ± 87 | 22% ± 3% | 33% ± 8% | 46% ± 11% |
| Cartão B+ PE | 749 ± 12 | 775 ± 9 | 767 ± 14 | 611 ± 41 | 573 ± 74 | 439 ± 86 | 18% ± 5% | 26% ± 8% | 43% ± 10% |
| Cartão A+ ECO | 863 ± 5 | 867 ± 6 | 867 ± 1 | 716 ± 204 | 438 ± 41 | 385 ± 35 | 17% ± 24% | 49% ± 5% | 56% ± 4% |
| Cartão B+ ECO | 748 ± 40 | 769 ± 11 | 789 ± 22 | 583 ± 99 | 499 ± 84 | 372 ± 66 | 22% ± 14% | 35% ± 11% | 53% ± 9% |

Fonte: O Autor.

Figura 38: Percentual de degradação

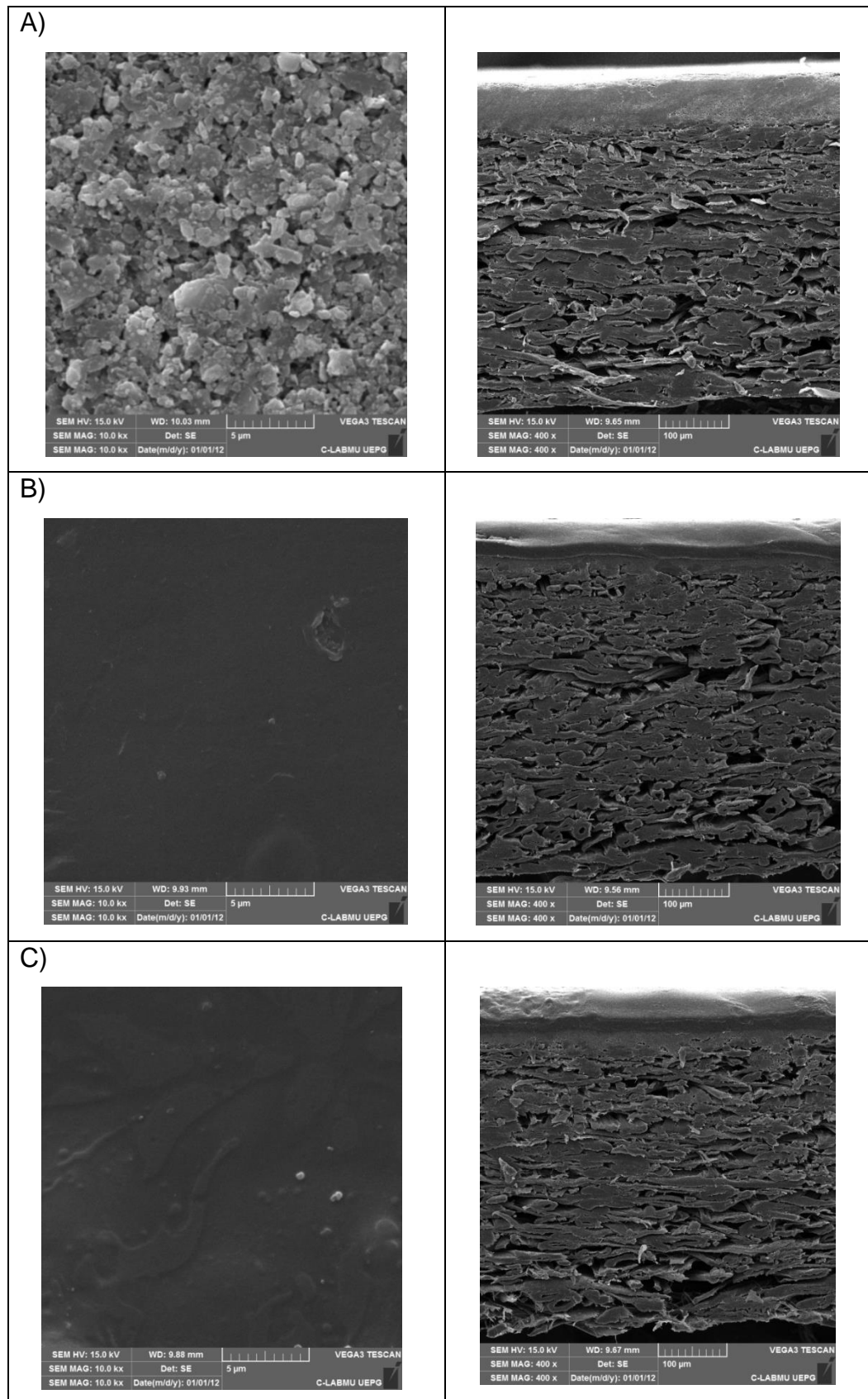


Fonte: O autor

5.5 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA: MEV

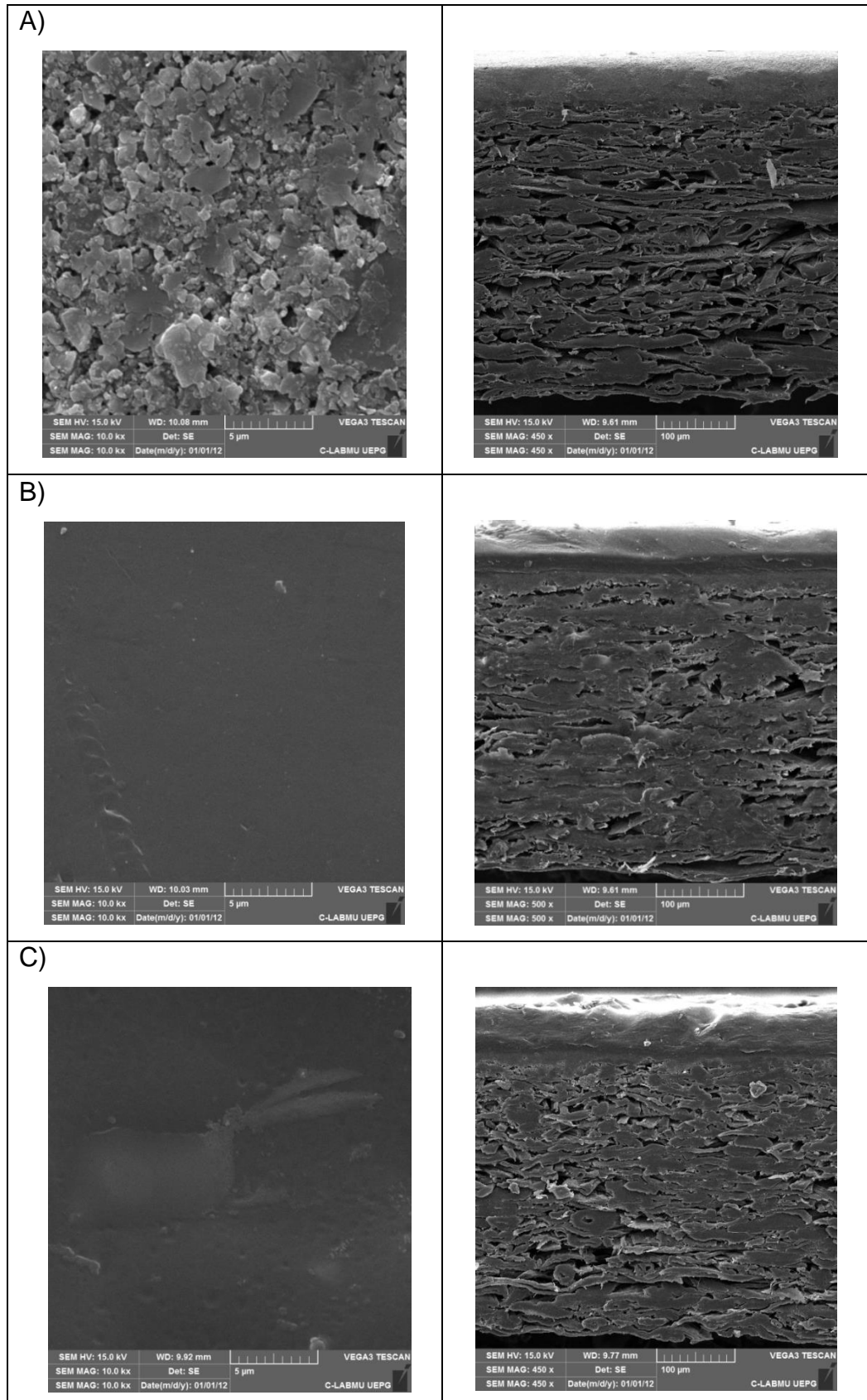
A caracterização morfológica nos permite identificar a capacidade do polímero de revestimento de cobrir de forma homogênea a cobertura do papel cartão através da análise da superfície que permite que nós visualizemos possíveis defeitos do revestimento ou do papel cartão e também possibilita visualizar a as camadas que compõem o papel cartão. Abaixo, nas figuras 39 e 40, as principais imagens selecionadas:

Figura 39: Imagens de Microscopia eletrônica de varredura (SEM) da superfície do papel cartão A. (A) Papel cartão não revestido; (B) Papel cartão revestido com PE (C) Papel cartão revestido com Ecovio® (2, w/v% Ecovio®).



Fonte: O autor

Fig. 40: Imagens de Microscopia eletrônica de varredura (SEM) da superfície do papel cartão B. (A) Papel cartão não revestido; (B) Papel cartão revestido com PE (C) Papel cartão revestido com Ecovio® (2, w/v% Ecovio®).



Fonte: O autor

Em ambos os materiais testados (A e B) pode-se ver que se conseguiu cobrir a camada cobertura e pode-se ver também que na amostra revestida com PLA há a presença mais frequente de imperfeições superficiais e pequenos acúmulos de polímeros não fundidos. Isto pode estar associado com a grande janela de fusão do Ecovio®, que para PBAT apresenta faixa de temperatura de fusão entre 110 e 120°C enquanto o PLA tem um range que vai de 140 a 155°C.

A análise transversal nos permite identificar o tamanho das camadas base, meio e cobertura, a espessura da camada de tinta e de revestimento polimérico.

6 CONCLUSÃO

Visando a redução do impacto ambiental associado com o grande volume de embalagens descartáveis utilizadas demonstrou-se aqui neste trabalho a viabilidade da redução do peso das embalagens através da escolha da melhor composição do papel cartão possível. Neste trabalho utilizou-se fibras celulósicas de alto rendimento (CTMP) na camada meio do papel cartão denominado B que conferiram redução de 15% da massa específica desta camada.

O biopolímero testado, Ecovio®, demonstrou cumprir com grande parte dos pré-requisitos necessários para que possa substituir o polietileno no revestimento de copos de papel. Os principais benefícios em se utilizar o Ecovio® é a sua procedência de fontes parcialmente renováveis e sua taxa de biodegradação que é mais acelerada do que a taxa encontrada para o Polietileno.

As propriedades de resistência à absorção de água nos estados líquido e vapor pelo produto papel cartão + ecovio® foram razoáveis. A resistência à absorção de água do papel cartão + ecovio® foi excelente ($0 \text{ gH}_2\text{O}/\text{m}^2 \cdot 120\text{s}$), entretanto a taxa de transferência de vapor d'água é um ponto de fragilidade, apresentando valores entre 106 e $131 \text{ gH}_2\text{O}/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$ para os cartões A e B revestidos com ecovio®, que são em torno de 8 vezes maiores que a taxa de transferência de vapor d'água dos cartões A e B revestidos com Polietileno (14 a $18 \text{ gH}_2\text{O}/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$).

As propriedades físicas dos papéis cartão revestidos são ligeiramente modificadas pelo revestimento, notando-se um aumento da tração entre 10% e 20%, mas perda de alongação em torno de 0,2% (valor absoluto) e perda de resistência à flexão após o revestimento de 10 a 12%. Estas propriedades estão muito relacionadas com o método de revestimento e possivelmente apresentarão resultados diferentes de acordo com a metodologia e espessura de filme polimérico utilizado.

REFERÊNCIAS

BASTOS, V. **Biopolímeros e polímeros de matérias-primas renováveis alternativos aos petroquímicos**. Revista do BNDES, Rio de Janeiro, V. 14, N. 28, p. 201-234, dez. 2007.

BILLMEYER, F. W. J. **Textbook of Polymer Science** – WileyInterscience, USA (1984).

BOURBONNAIS, R.; MARCHESSAULT, R.H. **Application of polyhydroxyalkanoate granules for sizing of paper**. Biomacromolecules 2010, 11, 989–993.

BRASKEM Poliolefinas. Disponível em: <https://www.braskem.com.br/busca-de-produtos?utm_source=Site&utm_medium=Menu&utm_campaign=Busca-de-Produtos>. Acesso em 22 mar. 2018.

CAMPOS, E. S. **Curso básico de fabricação de papel com ênfase nas propriedades dos papéis de fibra curta**. Aracruz: 2010.

CANEVAROLO JR.; SEBASTIÃO, V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber Editora, 2002.

CYRAS, V.P et al. **Biodegradable double-layer films based on biological resources: Polyhydroxybutyrate and cellulose**. J. Appl. Polym. Sci. 2007, 106, 749–756.

COCA COLA. <https://www.cocacolabrazil.com.br/historias/sustentabilidade/por-que-um-mundo-sem-residuos-e-possivel>. Acesso realizado em 15/02/2018.

COOPER, T. A. **Development in plastic materials and recycling systems for packaging food, beverages and other fast-moving consumer goods**. Woodhead Publishing series in food science, technology and nutrition, Cambridge-UK, Woodhead Publishing limited, 1. ed., n.244, 2013.

COUTINHO, F. M. B et al. **Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. Polímeros**: Rio de Janeiro, 2003.

DOAK, K. W. Ethylene Polymers. Em: Mark, H. M.; Bikales, N. M.; Overberg, C. G.; Menges, G. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. John-Wiley & Sons, New York, Volume 6 (1986).

DOTY, L. F. **Uma breve visão geral sobre plásticos biodegradáveis**. Edmonton: Oxobiodegradable Plastics Institute (OPI), jan. 2005. Disponível em: <www.oxobio.org>. Acesso em: 15 jun. 2018.

DUGAN, J. S. (2001). **Novas Propriedades de PLA Fibras**. International Nonwovens Journal, 10 (3): 29-33, Khan, A.YA, LC Wadsworth, e CM Ryan, 1995, International Nonwovens Journal, 7: 69-73).

EK, M. et al. **Pulp and Paper Chemistry and Technology: Pulping Chemistry and Technology**. Suécia: Gruyter, 2009.

Engineering Properties of Ingeo™ Biopolymer, Nature Works.

FARMER, N. **Present status and trends in innovations in packaging for food, beverages and other fast-moving consumer goods**. Woodhead Publishing series in food science, technology and nutrition, Cambridge-UK, Woodhead Publishing limited, 1. ed., n.244, 2013.

GARCIA, I. et al. **Hydrophobic properties of cardboard coated with polylactic acid and ethylene scavengers**. J. Coat. Technol. Res., 2013, 10 (5) 749–755.

HAGMAN, A.; NYGARDS, M. **Investigation of sample-size effects on in-plane tensile testing of paperboard**. KTH, Stockholm, Sweden, 2012.

HEIKKINEN, T. **Seminário Técnico sobre revestimento**. Valmet, 2018.

KAINULAINEN, M.; SÖDERHJELM. **Papermaking Science and technology: General physical properties of paper and board**. Finnish American Paper Engineers. Textbook, 1998.

LEVLIN, E. **Papermaking Science and technology: General physical properties of paper and board**. Finnish American Paper Engineers' Textbook, 1998.

LOPES ALVAREZ, J. V. et al. **Biodegradation of paper waste under controlled composting conditions**. Waste Management, 29 (2009) 1514–1519.

MAIA, L.; PORTE, A.; SOUZA, V. F. **Filmes comestíveis: aspectos gerais, propriedades de barreira a umidade e oxigênio**. B CEPPA: Curitiba, 2000. Disponível em: <https://www.iggesund.com/globalassets/iggesund-documents/rm-pdf/1.-from-forest-to-market/extrusion_coating_and_lamination_en.pdf>. Acesso em 15 jun. 2018.

MARIN, G. **In-plane fracture of paperboard**. Department of Solid Mechanics, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2014.

MASSEY, L. **Plastics Design Library – Permeability of plastics and elastomer. PDL: Nova Iorque**, 2003.

MIRANDA, V. de.; EMILIO, P. **Características, aplicações e o processamento dos polímeros**. Rio de Janeiro-RJ: Engenharia de Materiais-UFRJ, Notas de aula. 2016.

MITCHEL J. et al. **Recycling disposable cups into paper plastic composites**. Waste Management 34 (2014) 2113–2119, London-UK.

MORSCHBACKER, A. Bio-Ethanol Based Ethylene. **Journal of Macromolecular Science**, Part C: Polymer Reviews, 49:79–84, 2009.

NOLAN-ITU Pty Ltd. **Plastics: developments and environmental impacts**. Prepared for the Australian Government/Department of the Environment and Water Resources, in association with ExcelPlas Australia, October 2002. Disponível em: <<http://www.environment.gov.au/settlements/publications/waste/degradables/biodegradable/chapter3.html>>. Acesso em: 23 mai. 2018.

NPCS Board of Consultants & Engineers. **Disposable Products Manufacturing Handbook**. Niir Project Consultancy Services, 2014.

OSSWALD, T. A. **Material science of polymers for engineers**. Munich, Germany: Hanser Publications, Terceira Edição, 2012.

PETERSON, K. et al. **Potential of biobased materials for food packaging**. Trends Food Sci. Technol. 1999, 10, 52–68.

PERSSON, K. **Material model for paper: Experimental and theoretical aspects**. Dissertação: Lund University, 1991.

PORTELA, N. Introduction to Stock Prep Refining. **Manual de Treinamento Aikawa**, 2014.

PROCTER & GAMBLE. Disponível em: <<https://br.pg.com/pt-BR/sustentabilidade/meio-ambiente/nosso-foco/embalagem>>. Acesso em: 20 fev. 2018.

RABNAWAZ I. et al. **A roadmap towards green packaging: the current status and future outlook for polyesters in the packaging industry**. Green Chem., 2017, 19, 4737.

RASTOGI, V. K.; SAMYN, Pieter. **Bio-Based Coatings for Paper Applications**. **Coatings** 2015, 5, 887-930.

REIMER, V.; KÜNKEL, A.; PHILIPP, S. **Bio – Sense or Nonsense**. Kunststoffe international 8/2008.

RHIM, J. W.; KIM, J. H. Properties of Poly(lactide-Coated Paperboard for the Use of 1-Way Paper Cup. **Journal of Food Science**, Vol. 74, Nr. 2, 2009.

RIIKKA, J.; MANSIKKAMÄKI, S. **Papermaking Science and technology: Paper and Paperboard Converting**. Finnish American Paper Engineers' Textbook, 1998.

SAARI, J. **Papermaking Science and technology: Coating of boards**. Finnish American Paper Engineers. Textbook, chapter 28, 1998.

SEBES, A. **Investigation of paperboard properties and their influence on creasing and folding**. Dissertação de Mestrado, Department of Solid Mechanics, Royal Institute of Technology (KTH) Estocolmo, Suécia, p. 44-82, 2010.

STARBUCKS. Disponível em: <<https://www.starbucks.com/responsibility/global-report>>. Acesso em 18/02/2018.

SHEN, J. et al. **Biopolymers for surface engineering of paper-based products**, Cellulose (2014) 21:3145–3160.

SIMIONI, F. **Aplicador Curtain Coating**. 2007.

SOLLOGOUB, P. et al. **Origin of the Bubble Defect in the Extrusion Coating Process**. Cedex-France: Mines-Paristech, Centre de Mise en Forme des Materiaux. Polymer Engineering and Science – 2011.

UNILEVER. Disponível em: <<https://www.unilever.com/sustainable-living/reducing-environmental-impact/waste-and-packaging/>>. Acesso em: 15 fev. 2018.

WONG, C. K. K.; WADSWORTH, L. C. K. **Biodegradable film and laminate**. Patente ecovio® F2224 Product Information, BASF, versão 1.0, 2013.

VAN DER HARST, E.; POTTING, J. **A critical comparison of ten disposable cup LCAs**. Environmental Impact Assessment Review 43 (2013) 86–96, Suécia.