

## **A CRISTALINIDADE E AS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE EMBALAGENS PLÁSTICAS**

**RODRIGUES, Samara Clotildes Saraiva**<sup>1D</sup>; **CASTRO, Layara Lorrana Ribeiro Leite de**<sup>2M</sup>, **ALVES, Tatianny Soares**<sup>3</sup>  
**BARBOSA, Renata**<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Piauí (UFPI), Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Teresina, Piauí, smra3\_eng@hotmail.com.

<sup>2</sup> Universidade Federal do Piauí (UFPI), Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Teresina, Piauí, layaralorrana@gmail.com.

<sup>3</sup> Universidade Federal do Piauí (UFPI), Curso de Engenharia de Materiais e Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Teresina, Piauí, rrenatabarbosa@yahoo.com; tsaeng3@yahoo.com.br

### **RESUMO**

Esta revisão mostra trabalhos que apontam fatores que afetam a cristalinidade e conseqüentemente as propriedades mecânicas dos filmes aplicados a embalagens poliméricas. O presente estudo foi projetado para ser uma fonte de literatura que relata as mudanças na cristalinidade dos filmes polímeros e suas influências nos valores de resistência à tração, de módulo de elasticidade e de dureza.

**PALAVRAS-CHAVE:** Cristalinidade, embalagens plásticas, propriedades mecânicas.

### **1. INTRODUÇÃO**

No campo de embalagens, procura-se um material mais leve, seguro, higiênico, que possa conservar e preservar de forma conveniente e inovadora os produtos embalados. Por isso, em termos comerciais e industriais, os plásticos são os mais requisitados devido a uma combinação de flexibilidade (de filme a aplicações rígidas), resistência, leveza, estabilidade, impermeabilidade e facilidade de esterilização<sup>(1)</sup>. Nesse sentido, várias publicações trazem os plásticos biodegradáveis como uma alternativa ecológica e sustentável para fabricação de embalagem<sup>(2)</sup>.

As embalagens desempenham um papel crucial na proteção do produto, pois elas estão continuamente submetidas a cargas mecânicas variáveis durante o manuseio, transporte e armazenamento. Portanto, o filme destinado à embalagem deve ser capaz de resistir o máximo possível a estas cargas e a quaisquer outras condições ambientais variáveis, tais como temperatura e pressão, para garantir o fornecimento de produtos sem danos<sup>(3)</sup>.

Um dos fatores que mais afeta o comportamento mecânico de um plástico aplicado a embalagens é o grau de cristalinidade, definida como a repetição regular de estruturas moleculares no polímero. A cristalinidade compreende a habilidade das cadeias em formarem cristais, bem como a mobilidade dessas cadeias poliméricas durante o processo de cristalização. A cristalinidade dos polímeros afeta a resistência à tração e a transparência dos filmes poliméricos, critérios importantes na hora de escolher uma embalagem<sup>(4)</sup>.

Assim, o presente artigo de revisão tem por finalidade rastrear sistematicamente alguns trabalhos para se entender melhor a conexão entre a cristalinidade e as propriedades mecânicas dos filmes utilizados para fabricação de embalagens.

### **2. METODOLOGIA**

Este trabalho foi elaborado a partir de uma revisão da literatura sobre o que há de mais recente envolvendo propriedades mecânicas e a cristalinidade de filmes poliméricos aplicados em embalagens.

### **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

As embalagens plásticas são resistentes à corrosão, algumas podem ser recicladas e fáceis de fabricar. No entanto, quando constituídas por um único polímero, apresentam resistência mecânica insuficiente para muitas aplicações. Para melhorar o desempenho mecânico destes filmes, eles são combinados com outros polímeros formando blendas poliméricas, ou com outros tipos de materiais, ou com adição de cargas de reforço, fibras, nanopartículas, entre outros<sup>(5)</sup>. Com isso, Yamak (2016)<sup>(6)</sup> resolveu estudar os efeitos dos teores de amido e outros sobre a morfologia, propriedades mecânicas e grau de cristalinidade dos filmes biodegradáveis

a base de polietileno de baixa densidade (PEBD) para embalagens, a pesquisa chegou à conclusão que as propriedades de tração dos filmes produzidos foram significativamente afetadas pela presença de amido. O PEBD é um polímero composto por cadeias ramificadas que dificultam a organização das moléculas durante a cristalização. Isso faz com que ele puro tenha baixo grau de cristalinidade, o estudo mostrou que a presença de amido em várias composições (10%, 20%, 30% e 40%) no filme de PEBD, de certa forma, contribuiu para a diminuição da cristalinidade, conseqüentemente, acarretando decréscimos no módulo de elasticidade, na resistência à tração e na dureza. A microestrutura dos filmes (PEBD/amido) frágil se deve provavelmente a má dispersão do amido.

Além da composição, a tecnologia de preparação de filmes pode influenciar significativamente cristalinidade e as propriedades do filme resultante. Mlynský (2008) <sup>(7)</sup> testou amostras compostas de três polímeros (poli(caprolactona)) (PCL)/amido de milho/ poli(hidroxibutirato) (PHB)) para embalagens. As propriedades mecânicas das blendas resultantes foram avaliadas para determinar a influência de dois tipos de processamentos das misturas com a mesma composição, sendo que uma etapa corresponde só a uma extrusão com rosca dupla e a outra corresponde a dois passos de extrusão de rosca dupla (duas etapas). Os resultados levaram a conclusão de que todas as superfícies de fratura das amostras preparadas em duas etapas mostraram estruturas mais homogêneas do que as mesmas misturas preparadas na tecnologia de mistura de uma etapa. As mais uniformes obtiveram valores mais altos de resistência mecânica. O processo de duas etapas forneceu uma melhor incorporação do amido na mistura e um elevado grau de cristalinidade. As implicações possibilitaram o desenvolvimento de misturas biodegradáveis de três componentes reais com maior conteúdo de polímero a partir de recursos renováveis para aplicação em embalagens.

A cristalinidade dos polímeros é influenciada também por interações com agentes permeáveis. Acreditando nisso, Siracusa, Dalla Rosa e Lordanskii (2017) <sup>(8)</sup> analisaram cinco amostras de filmes de poli(ácido láctico) (PLA) sob condições de gases puros de O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O e C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>; Ar; e atmosfera modificada (AM, 79% N<sub>2</sub>O / 21% O<sub>2</sub>) como influenciadores da estrutura química para estudar entre outras propriedades, o desempenho mecânico para aplicação em embalagens alimentícias. Todos as amostras de PLA diante as atmosferas testadas apresentaram conduta anisotrópica, esse comportamento refletiu na redução da cristalinidade nos filmes, que levou a diminuição do caminho difusional dos permeantes e conseqüentemente, o aumento da permeabilidade na sequência: N<sub>2</sub>O > CO<sub>2</sub> > MA > O<sub>2</sub> > N<sub>2</sub> > C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ~ Ar. Os filmes com menor percentual de cristalinidade exibiram menor resistência à tração e densidade, conseqüentemente, maior elasticidade. O estudo concluiu que as películas analisadas podem ser utilizadas para a aplicação em embalagem alimentícia, mas o nível de ductilidade deve estar bem definido <sup>(9)</sup>.

Semelhantemente, Guinault et al. (2010) <sup>(10)</sup> estudaram a influência da permeabilidade do oxigênio (O<sub>2</sub>) e do hélio (H<sub>4</sub>) na cristalinidade dos filmes flexíveis dos dois estereoisômeros do PLA, o PLLA (L-ácido láctico) e PDLA (D, L-ácido láctico), enquanto o PLLA é cristalino, devido a estereorregularidade dos lactídeos, o PDLA é amorfo. Após as análises, constataram que a recristalização proporcionou a uma diminuição do alongamento na ruptura do PDLA, enquanto os filmes de PLLA tornaram-se muito frágeis. É um resultado interessante tendo em vista que o PDLA por ser amorfo, se não fosse o tratamento, deveria apresentar propriedades mecânicas inferiores ao PLLA. É conveniente para indústria de embalagens investigar os monômeros que distinguem estes dois (L e D-láticas) e toda sua geometria pois é possível produzir embalagens semelhantes com graus diferentes de degradabilidade e de propriedades mecânicas apresentando custos reduzidos de produção <sup>(11, 12)</sup>.

Avaliar a relação da cristalinidade dos polímeros com as propriedades mecânicas dos filmes que eles constituem requer um trabalho altamente especializado, bem como instrumental adequado. Porque parece que qualquer interação que acometer a estrutura por menor que seja afetará na cristalinidade do filme resultante. Portanto, o comportamento mecânico dos polímeros mais desejado no campo das embalagens vai depender muito da aplicabilidade a que se destina o produto, e lógico que as propriedades mecânicas das embalagens irão depender de muitos outros fatores além da cristalinidade, mas no geral, incrementos da cristalinidade acarretarão aumentos nos valores do módulo de elasticidade, de dureza e de resistência à tração.

#### **4. CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Baseado no estudo da cristalinidade e das propriedades mecânicas dos filmes aplicados a embalagens, as seguintes conclusões podem ser descritas:

- Um dos fatores que mais afeta o comportamento mecânico de um plástico aplicado em embalagens é o grau de cristalinidade.

- A incorporação de amido, agentes de permeabilidade e a mudança na tecnologia de preparação dos filmes mostram-se interferir diretamente na cristalinidade e conseqüentemente, nas propriedades mecânicas das embalagens constituídas a partir de polímeros.
- No geral, incrementos da cristalinidade acarretarão aumentos nos valores do módulo de elasticidade, de dureza e de resistência à tração.

### **Agradecimentos**

Universidade Federal do Piauí (UFPI) e ao Laboratório de Polímeros e Materiais Conjugados – LAPCON-UFPI.

### **5. REFERÊNCIAS**

1. European Bioplastics, Bioplastics Market Data, Applications for Bioplastics. Berlin, (2017) <http://www.european-bioplastics.org/market/> (accessed 10.06.2018).
2. R. Kozlovskiy, V. Shvets & A. Kuznetsov. Technological aspects of the production of biodegradable polymers and other chemicals from renewable sources using lactic acid. *Journal of Cleaner Production*, 155, 157-163, 2017.
3. T. Fadji, C. Coetzee & U. L. Opara. Compression strength of ventilated corrugated paperboard packages: Numerical modelling, experimental validation and effects of vent geometric design. *Biosystems Engineering*, 151, 231-247, 2016.
4. T. Dimitriadis, D. N. Bikiaris, G. Z. Papageorgiou & G. Floudas. Molecular Dynamics of Poly (ethylene-2, 5-furanoate)(PEF) as a Function of the Degree of Crystallinity by Dielectric Spectroscopy and Calorimetry. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 217(18), 2056-2062, 2016.
5. B. Zhu, N. Jasinski, A. Benitez, M. Noack, D. Park, A. S. Goldmann, ... & A. Walther. Hierarchical Nacre Mimetics with Synergistic Mechanical Properties by Control of Molecular Interactions in Self-Healing Polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(30), 8653-8657, 2015.
6. H. B. Yamak. Thermal, mechanical and antibacterial properties of LDPE/starch bio-based polymer blends for food packing applications. *Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry*, 3(3), 637-656, 2016.
7. T. Mlynský. Biodegradable polymer packaging materials based on polycaprolactone, starch and polyhydroxybutyrate. *Acta Chimica Slovaca*, 1(1), 301-308, 2008.
8. V. Siracusa, M. Dalla Rosa & A. L. Iordanskii. Performance of Poly (lactic acid) Surface Modified Films for Food Packaging Application. *Materials*, 10(8), 850, 2017.
9. R. M. Barros & M. C. Branciforti. Correlation between molecular orientation, crystallinity, and permeability of biaxially oriented linear low-density polyethylene films. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 23(1), 2018.
10. A. Guinault, C. Sollogoub, S. Domenek, A. Grandmontagne & V. Ducruet. Influence of crystallinity on gas barrier and mechanical properties of PLA food packaging films. *International Journal of Material Forming*, 3(1), 603-606, 2010.
11. P. Pan, L. Han, J. Bao, Q. Xie, G. Shan & Y. Bao. Competitive stereocomplexation, homocrystallization, and polymorphic crystalline transition in poly (L-lactic acid)/poly (D-lactic acid) racemic blends: molecular weight effects. *The Journal of Physical Chemistry B*, 119(21), 6462-6470, 2015.
12. X. F. Wei, R. Y. Bao, Z. Q. Cao, W. Yang, B. H. Xie, & M. B. Yang. Stereocomplex crystallite network in asymmetric PLLA/PDLA blends: Formation, structure, and confining effect on the crystallization rate of homocrystallites. *Macromolecules*, 47(4), 1439-1448, 2014.