

Variáveis de processo que podem contribuir para a redução da vida útil de alimentos contidos em filmes poliméricos metalizados a vácuo

Cristian Amaral Santos Menezes
Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza–São Paulo - Brasil
casm47@gmail.com

Francisco Tadeu Degasperi
Faculdade de Tecnologia de São Paulo – São Paulo - Brasil
ftd@fatecsp.br

Resumo

Este trabalho procura analisar os fatores ligados aos processos de metalização a vácuo e fechamento final das embalagens metalizadas que podem contribuir para a redução da vida útil de alimentos nelas armazenados.

Embora o processo de metalização a vácuo contribua para reduzir a permeação dos gases e vapores externos para o interior das embalagens, a fase de vedação final das embalagens nas extremidades apresentam pontos vulneráveis a passagem de gases e vapores, que podem comprometer a vida útil dos produtos. Através das análises de microscopia ótica constatamos falhas de metalização em forma de pontos, linhas e de estrias que também são locais suscetíveis a permeação de gases e vapores para o interior das embalagens.

Palavras-chave: embalagens, alimentos, metalização, vácuo, substratos poliméricos.

Introdução

O termo metalização significa genericamente sublimação e deposição de um filme de uma camada muito fina de metal, entre 100 e 250 Angstrom, sobre um substrato polimérico em condição de baixa pressão, entre 10^{-4} e 10^{-5} mbar. Para os rótulos de cerveja a deposição de metal varia de 0,01 a 0,03 milímetros conforme a velocidade do processo, que tipicamente é da ordem de 10 metros por segundo. A baixa pressão no interior da câmara de metalização permite que as moléculas de metal, se movimentem desde a fonte de evaporação até a superfície a revestir, sem encontrar a resistência do ar e outras moléculas gasosas.

A película de alumínio depositada sobre o filme polimérico confere barreira a luz e dificulta a permeação de umidade, oxigênio, dióxido de carbono e outros gases que podem comprometer a vida útil dos alimentos. Propriedades de barreira são garantidas pela uniformidade da camada de alumínio depositada no filme e pela redução de defeitos microscópicos, como microfuros, na camada metalizada. Quanto menores as falhas e defeitos na camada de alumínio, melhor o desempenho de barreira do filme aos gases, vapores e à transmissão de luz [1].

Na Figura 1 vemos os principais elementos que constituem o equipamento de metalização a vácuo: (1) cadinho cerâmico para evaporação do alumínio; (2) cilindro desbobinador de filme não metalizado; (3) cilindro embobinador do filme metalizado; (4) bomba de vácuo; (5) bomba difusora de alto vácuo; (6) fio de

alumínio; (7) cilindros de passagem; (8) cilindros de refrigeração. Para conseguir o vapor é necessário fundir o alumínio, a 1400°C , sob vácuo. Todas as operações são realizadas dentro de uma câmara de vácuo onde o filme metalizado é rebobinado. No rebobinamento o filme polimérico é exposto a zona de vaporização do alumínio, onde os vapores do metal ficam impregnados na superfície do filme polimérico da embalagem após passarem pelo cilindro de refrigeração, que completa a solidificação e adesão da película metálica sobre o substrato. O vácuo necessário para remover os gases ativos da câmara, principalmente moléculas de água, dióxido de carbono e oxigênio, é obtido com a utilização de bombas mecânicas, bombas Roots e bombas difusoras [2].

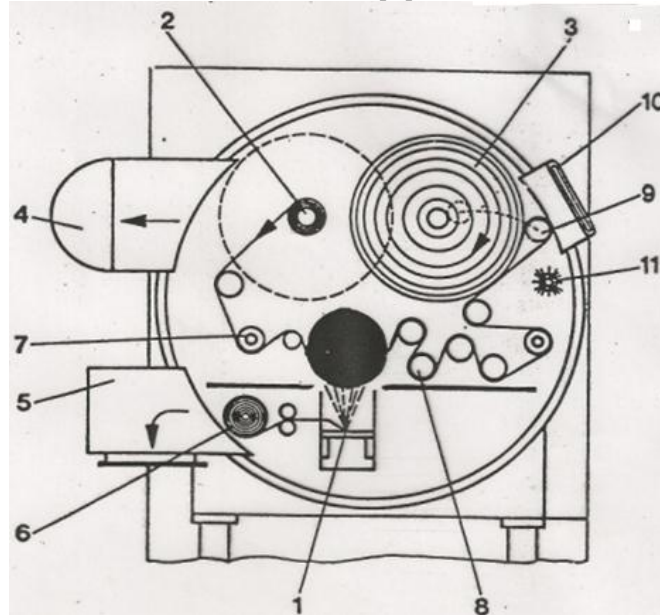


Figura 1 – Principais elementos de uma metalizadora a vácuo para embalagens de alimentos: (1) cadinho cerâmico para evaporação do alumínio; (2) cilindro desbobinador de filme não metalizado; (3) cilindro embobinador do filme metalizado; (4) bomba de vácuo; (5) bomba difusora de alto vácuo; (6) fio de alumínio; (7) cilindros de passagem; (8) cilindros de refrigeração. Fonte [2].

Um elemento significativo do custo total da metalização á vácuo é a proporção do tempo necessário para carregar a câmara de vácuo, remover os gases e vapores até 10^{-4} mbar e iniciar o processo de metalização, comparado com o tempo gasto para fazer desenrolar todo o filme passando pelo cadinho de vaporização do metal. O tempo de metalização pode ser otimizado utilizando-se filmes os mais finos possíveis, onde os filmes de PET e filmes de nylon, ambos produzidos em espessuras de 12 microns são os mais efetivos. O desempenho de barreira aos gases e vapores que podem deteriorar os alimentos varia com a massa de alumínio depositada por unidade de área e com o seu grau de compactação no substrato polimérico. Este trabalho procura analisar os fatores ligados aos processos de metalização a vácuo e fechamento final das embalagens metalizadas que podem contribuir para a redução da vida útil de alimentos nelas armazenados [3].

Metodologia

Nas embalagens para alimentos do tipo biscoitos, cafés cereais, salgadinhos e pós para refrescos, os defeitos das películas metalizadas a vácuo foram analisados através de microscopia ótica de transmissão empregando aumento de 100 vezes, adicionalmente foram determinados: o número de pontos com vazamento de água no fundo da embalagem e a transmissão de luz vermelha com comprimento de onda 650 nm.

Do ponto de vista ambiental a redução de consumo de recursos naturais nas embalagens é feita através da redução de espessuras das paredes dos filmes poliméricos, que contribui para a redução da quantidade de material por unidade de área metalizada além de otimizar a produtividade da metalização a vácuo [4].

Resultados

Conforme Figura 2, no teste de vazamentos adicionamos água potável no interior da embalagem mantendo-a suspensa. Com a ação da pressão exercida pela coluna de água sobre os pontos de vazamentos podemos observar a formação de gotas e de locais onde ocorrem escoamentos.



Figura 2 – Teste de vazamentos onde adicionamos água no interior da embalagem e determinamos o número de pontos com vazamentos no fundo das embalagens. Notar a ocorrência da formação de gotas no fundo das embalagens para biscoitos, 4 pontos de vazamentos para a embalagem azul, 7 pontos de vazamento para a embalagem verde a esquerda e 3 pontos de vazamentos na embalagem do meio.

Em relação às observações feitas empregando a técnica de microscopia ótica de transmissão com aumento de 100 vezes, as fotos digitais obtidas a partir da análise das embalagens metalizadas a vácuo indicaram diferentes formas para os defeitos de metalização, principalmente pontos, estrias e linhas contínuas, conforme vemos nas Figuras 3, 4 e 5. As embalagens metalizadas a vácuo destinadas ao armazenamento de pós para refrescos e de café embalado a vácuo não apresentaram falhas de metalização quando observadas em microscópio ótico de transmissão com 100 vezes de aumento.

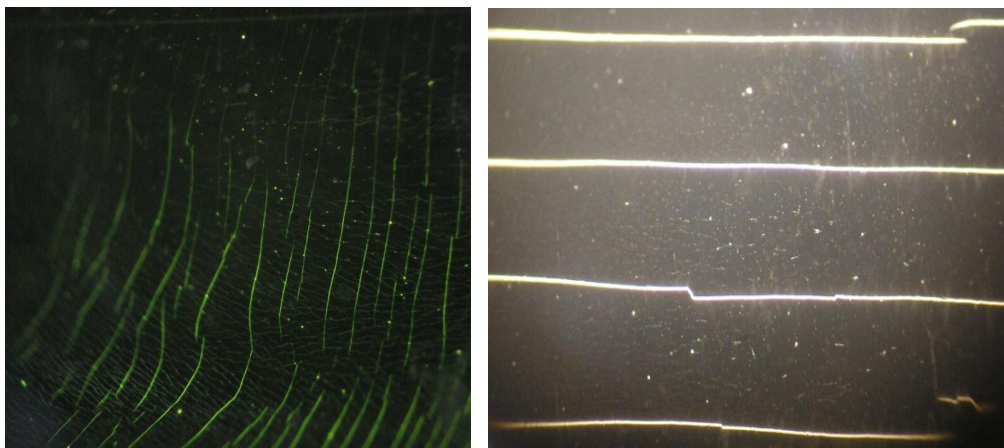


Figura 3 – Imagens da análise de microscopia ótica de transmissão com aumento 100 vezes. Vemos à esquerda, embalagem para biscoito salgado de gergelim, defeitos em forma de estrias e à direita defeitos em forma de linhas contínuas e pontos em toda a superfície metalizada das embalagens para cereais.

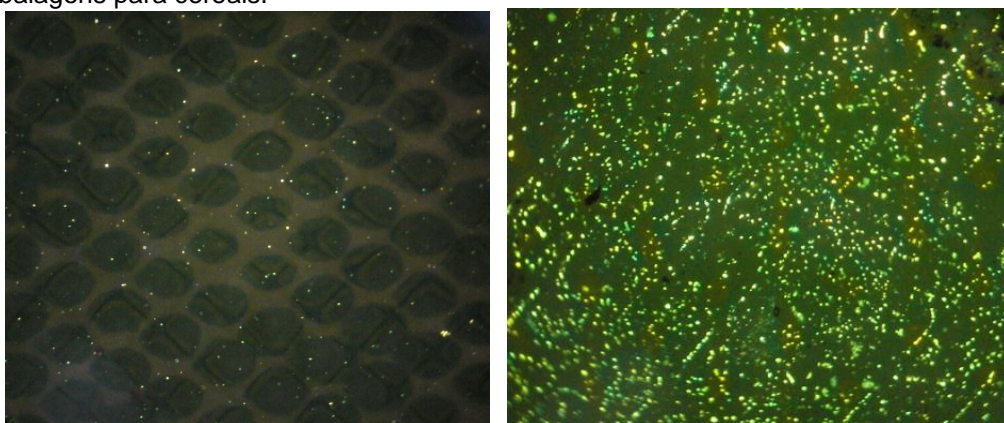


Figura 4 – Imagens da análise de microscopia ótica de transmissão com aumento 100 vezes. Vemos defeitos em forma de pontos, abundantes em toda a superfície metalizada das embalagens para biscoito salgado de gergelim. Na figura à esquerda vemos os círculos verde que são detalhes de impressão da parte externa da embalagem. Os pontos amarelos são detalhes da impressão externa da embalagem à direita.

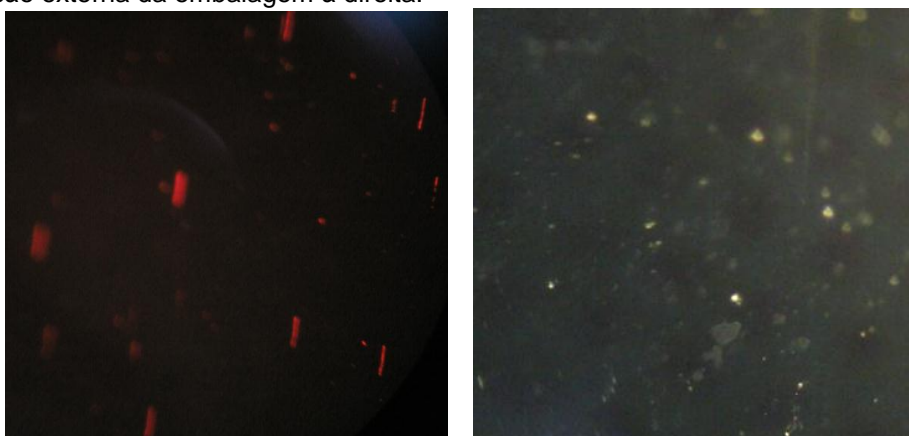


Figura 5 – Imagens da análise de microscopia ótica de transmissão com aumento 100 vezes., Neste caso vemos falhas de metalização em forma de pequenos retângulos vermelhos para a embalagem de salgadinho e pontos brancos, abundantes em toda a superfície metalizada para a embalagem a esquerda de biscoito recheado de chocolate. Os círculos marrons são detalhes de impressão externa da embalagem metalizada.

Os demais resultados das análises das embalagens metalizadas a vácuo estão descritos na Tabela 1.

Embalagem metalizada a vácuo	Massa de embalagem por unidade de área (g/m ²)	Número de pontos de vazamentos no fundo da embalagem	Transparência ao laser vermelho de 650 nm
Biscoito gergelim salgado (marca A)	46,6	8	Ocorreu
Biscoito gergelim salgado (marca B)	45,8	7	Ocorreu
Biscoito gergelim salgado (marca C)	45,5	3	Ocorreu
Biscoito recheado (Marca C)	34,7	4	Ocorreu
Biscoito integral coco (Marca C)	42,7	12	Ocorreu
Salgadinho Nacho (Marca D)	42,6	Zero	Ocorreu
Café embalado a vácuo (Marca E)	131,2	Zero	Não ocorreu
Café embalagem convencional (Marca F)	63,0	3	Ocorreu
Pó para refresco (Marca G)	65,1	Zero	Não ocorreu
Pó para refresco (Marca H)	67,7	Zero	Não ocorreu
Cereais Integrais (Marca C)	51,4	Zero	Ocorreu

O teste apresentado na Figura 2 simula eventuais pontos de vazamentos no fundo da embalagem, onde é possível observarmos locais de acesso de gases e vapores que poderão comprometer a vida útil do alimento. Para as embalagens metalizadas de biscoitos o número de pontos de vazamentos de água variaram entre 3 e 12. Embalagens a vácuo para café e de pós para refrescos não apresentaram vazamentos.

Conclusões

Embora o processo de metalização a vácuo contribua para reduzir a permeação dos gases e vapores externos para o interior das embalagens, a fase de vedação final das embalagens nas extremidades apresentam pontos vulneráveis à passagem de gases e vapores, que podem comprometer a vida útil dos produtos. Os defeitos de metalização em forma de pontos, linhas e de estrias também são elementos suscetíveis a passagem de gases e vapores para o interior das embalagens. Fatores ligados ao processo de metalização e a natureza físico-química do substrato podem contribuir para a produção de defeitos de metalização. A temperatura do cadinho de fusão do alumínio, a eficiência do

resfriamento do cilindro gelado, o nível de vácuo, a distância do cadinho de fusão do alumínio em relação ao filme polimérico a ser metalizado, a natureza físico-química do filme polimérico a ser metalizado, a umidade no interior da câmara de metalização e umidade residual presente no polímero são fatores ligados ao processo que podem conduzir às falhas de metalização. Muitos esforços têm sido feitos para estabelecer algum método para a definição do volume de metalização e, portanto, da qualidade de barreira dos materiais, controlando a massa de alumínio por unidade de área, a condutividade elétrica bem como a absorvância na região ultravioleta e visível do espectro eletromagnético [5].

Vapor de água é um fator que afeta todos os sistemas de metalização a vácuo. A presença de vapor de água no interior da Câmara de vácuo pode desencadear efeitos adversos na qualidade do filme metalizado, bem como afetar a vida útil dos componentes do sistema de vácuo. Muitos fabricantes de embalagens metalizadas a vácuo reduzem os efeitos negativos da umidade relativa do ar desumidificando os locais onde as câmaras de vácuo estão instaladas. Através da adsorção, pode ocorrer a formação de um filme de água na superfície interna da câmara de vácuo, que vai sendo progressivamente removida durante o processo de metalização, onde sua remoção depende da faixa de temperatura e pressão interna. Vapor de água também podem ficar ocultos no substratos metalizados. Certos filmes de polímeros termoplásticos como as poliamidas absorvem quantidades apreciáveis de vapor de água, especialmente se forem armazenados em locais úmidos. Durante o processo de metalização a vácuo esta umidade sai do polímero e invade a atmosfera da câmara de vácuo. As moléculas de água que saem da superfície dos polímeros podem reagir quimicamente com o substrato causando alterações em sua coloração, perda de adesão e problemas de adesão do metal na superfície do polímero [6]. Para evitar problemas de umidade os fabricantes de sistemas de metalização a vácuo recomendam manter a câmara de vácuo limpa – o alumínio depositado nas paredes ou em partes da câmara de vácuo é poroso e pode adsorver água, desumidificar a área de metalização ou condicionar o local com ar seco, manter o sistema de vácuo fechado para evitar a entrada de umidade e considerar a instalação de bomba criogênica com armadilha para vapor de água, trata-se de uma solução cara, mas altamente efetiva [7].

Outra variável importante, que pode contribuir para a formação de defeitos de metalização na superfície do substrato é a viscosidade do alumínio em fusão. A viscosidade do alumínio depende da temperatura e do seu grau de pureza. Em geral, ocorre uma diminuição da viscosidade das ligas de alumínio com o aumento da pureza ou com o aumento da temperatura. A viscosidade de ligas binárias de alumínio aumenta com o aumento da concentração de titânio, níquel, cobre, cromo ou manganês. A revisão da literatura sugere que a viscosidade do alumínio situa-se entre 1,0 e 1,4 mPa.s em sua temperatura de fusão [8].

Fatores ligados as solicitações termomecânicas que acontecem nos filmes poliméricos durante o processo de metalização a vácuo também podem contribuir para a ocorrência de defeitos na superfície metalizada. As propriedades mecânicas dos filmes poliméricos são caracterizadas pelo modo como estes materiais respondem às solicitações mecânicas aplicadas, podendo estas ser do tipo tensão ou deformação. A natureza desta resposta depende da estrutura

química, temperatura, duração do processo e das condições de processamento do filme durante a metalização a vácuo [9].

Outra variável a ser considerada é a escala de tempo na qual o filme polimérico será solicitado durante o processo de metalização a vácuo. A importância da duração da solicitação térmica e mecânica está relacionada com o intervalo de tempo que o substrato polimérico precisa para responder a ela durante a duração do processo de metalização a vácuo. Para que as moléculas do substrato polimérico adquiram mobilidade, indutoras de falhas de metalização, é necessário que elas tenham capacidade de responder as solicitações térmicas e mecânicas do processo com folga de tempo. Durante o processo de metalização a vácuo as cadeias poliméricas do substrato podem adquirir mobilidade se forem aquecidas acima da temperatura de transição vítrea, que é uma transição termodinâmica de segunda ordem, afetando desta forma variáveis termodinâmicas secundárias como o módulo de elasticidade, o coeficiente de expansão e o índice de refração. Com velocidade de processamento de metalização a vácuo da ordem de 10 metros por segundo ocorre a redução do tempo disponível para resposta, neste caso as cadeias poliméricas podem passar por três regiões de comportamento físico: imobilidade, mobilidade ressonante e mobilidade [10].

Outra possibilidade para o surgimento de defeitos de metalização a vácuo é a viabilidade da existência do comportamento borrachoso durante o processamento do material entre a temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão. Nesta faixa de temperatura, o nível energético é suficiente para dar mobilidade somente a fase amorfa, mantendo a fase cristalina rígida. A flexibilidade da massa polimérica é função da mobilidade gerada pela fase amorfa, restrita pela rigidez da fase cristalina. Quanto maior a fração volumétrica cristalina, maior será a contribuição elástica. Neste caso o filme polimérico poderá apresentar um comportamento semelhante ao da borracha vulcanizada [11].

Outro fator relevante é a umidade residual encontrada em muitos polímeros termoplásticos que serão submetidos ao processo de metalização a vácuo. Em poliamidas, poliésteres e poliuretanos a presença de umidade pode conduzir em alterações nas propriedades mecânicas durante o processamento. No caso das poliamidas a umidade retida nestes polímeros atua como plastificante, onde a poliamida com 0,2% de umidade apresenta 81,4 mPa de resistência a tração, enquanto o mesmo material com 2,5% de umidade exibe 77,3 mPa de resistência a tração. Monômeros e oligômeros residuais também podem atuar como plastificantes da mesma forma que a água [12].

Finalmente, algumas empresas de metalização apontam os seguintes requisitos para materiais poliméricos serem metalizados a vácuo: baixa taxa de degaseificação, estabilidade térmica maior que 60 °C, ausência de tensoativos, óleos e umidade, apresentar boa aderência, geometria favorável ou acessível aos vapores do metal, passar por tratamento corona (descarga de elétrons) para melhorar a aderência metal/substrato [13].

Referências

- [1] ANYADIKE, N. **Embalagens Flexíveis**, Volume 1, Edgard Blucher, São Paulo, 2010.
- [2] TWEDE, D. GODDARD, R. **Materiais para Embalagens**, Volume 3, Edgard Blucher, São Paulo, 2010.
- [3] COLES, R.E. **Estudo de Embalagens para o Varejo**, Volume 4, Edgard Blucher, São Paulo, 2010.
- [4] STEWART, B. **Estratégias de Design para Embalagens**, Volume 5, Edgard Blucher, São Paulo, 2010.
- [5] FINLAYSON, K.M., **Plastic Film Technology: High Barrier Plastic Films For Packaging**, Technomic, 1995..
- [6] HANLON, J. KELSEY, R.J. FORCINO, H.E., **Handbook of Packaging Engineering**, Technomic, 3a. ed., 1998.
- [7] MIDWEST TUNGSTEN SERVICE – **Water Vapor and Vacuum Metallizing**, Disponível em www.tungsten.com. Acesso em 05 de Julho de 2010.
- [8] DINSDALE A.T., QUESTED P.N, **The Viscosity of Aluminum and Its Alloys – A Review of Data And Models**, NPL Materials Centre, National Physical Laboratory, Teddington, UK TW11 OLW, 2004.
- [9] BRODY, A.L., BUGUSU, B. **Innovative Food Packaging Solutions**, Vol. 73, n.8, 2008, Journal of Food Science, pg. 107-116.
- [10] CANEVAROLO Jr., S.V., **Ciência dos Polímeros**, 2ª. Ed., Artliber, São Carlos, 2006.
- [11] MANO, E.B., **Polímeros como Materiais de Engenharia**, Edgard Blucher, São Paulo, 1991.
- [12] RABELLO M., **Aditivação de Polímeros**, Artliber, São Carlos, 2007.
- [13] VTD – **Demands on the Plastic For Vacuum Metallization** Disponível em www.vtd.de. Acesso em 10 de Julho de 2010.

