

# matérias-primas e produção

Geralmente nos referimos a embalagens flexíveis como a manufatura, o suprimento e a conversão de filmes plásticos e celulose, folhas de alumínio e papéis, que podem ser usados, separadamente ou em combinação, em embalagem e rotulagem de peças primárias de madeira; aplicações de não alimentos, tais como bricolagem, “faça-você-mesmo” e detergentes caseiros, e em alguns outros nichos não alimentícios, como embalagens medicinais e farmacêuticas. Este capítulo dedica-se a explicar, em termos simples, o método básico de produção primária de polímeros usados para fazer embalagens flexíveis, partindo de suas matérias-primas.

Com exceção do filme regenerado de celulose, acetato de celulose e de seus subvariantes, todos os plásticos provêm do vasto filão petroquímico. Por isso, o preço da matéria-prima para embalagem flexível depende do preço do petróleo.

O PVC – poli(cloreto de vinila) – é um caso especial em que cerca de 50% do peso consiste de átomos de cloro, que são provenientes do cloreto de sódio ou da água do mar. Os principais blocos ou matrizes de construção para produzir plásticos são o eteno e o propeno, que são obtidos pelas refinarias petroquímicas (*catalytic cracker*). A manufatura de plásticos representa somente uma pequena porção (4%) do consumo mundial total de petróleo.

Entretanto, mesmo que esse padrão não tenha sido modificado consideravelmente no passado, ele pode ter outros usuários finais, assim como outras formas de matérias-primas ou outras fontes de energia. Enfim, embora a indústria de embalagem flexível não seja tão importante para a indústria do petróleo – o petróleo e sua cadeia –, a indústria de produtos refinados de petróleo, em contrapartida, tem bastante relevância para a indústria da embalagem flexível.

## Petroquímica

### Preços

O suprimento de petróleo para mercados tanto nos países desenvolvidos como nos subdesenvolvidos é surpreendentemente estável, se considermos o fato de que uma grande porção

dele vem de regiões instáveis, como o Oriente Médio e a África. Ao longo dos anos 1980, dois dos maiores produtores da Organização dos Países Exportadores de Petróleo (Opep), Irã e Iraque, entraram em conflito, assim como em 2003 os Estados Unidos lançaram uma segunda ofensiva contra o Iraque.

No entanto, enquanto o suprimento tendia a não ser afetado por acontecimentos do Oriente Médio, os preços do petróleo estiveram sujeitos a uma volatilidade que afeta os custos de produção do eteno e, portanto, o preço do polímero-chave para a indústria da embalagem de plástico flexível. Isso ajuda a explicar os vários meios pelos quais a indústria tenta introduzir uma produção de eteno de custos mais efetivos.

Desde 2002, o preço do petróleo esteve sujeito a uma série de altos e baixos devido a pouca demanda de produção mundial, baixas quotas dos membros da Opep, estoques comerciais baixos, construção de estoques governamentais e ameaça de guerra contra o Iraque.

Em janeiro de 2002, o barril do óleo Brent fechou a US\$ 17,52. Esse produto alcançou 70% de aumento, chegando perto de US 30,00, no fim de setembro, por causa do perigo de guerra no Golfo. Em seguida, em outubro, o preço do petróleo caiu 11%, quando os preparativos de guerra já pareciam retroceder.

Como resultado da fraca demanda, o suprimento teve queda brusca quando 4 milhões de barris/dia foram tirados do mercado. A Opep fez progressivos cortes nos 18 meses subsequentes a novembro de 2002, em uma tentativa de impulsionar o preço do petróleo.

Se os preços do óleo subirem, possivelmente, na sequência do clima econômico atual, toda a atividade industrial de peso será afetada. Preços altos de petróleo influirão na inflação e no travamento da produtividade industrial. Já no tocante às indústrias de embalagem flexível de plástico, em que o petróleo é a principal matéria-prima, a pressão em relação aos custos será severa.

## Nafta

O termo nafta normalmente é restrito a uma classe de misturas de hidrocarbonetos líquidos incolores, voláteis e inflamáveis, uma das mais voláteis frações obtidas pelas destilações de petróleo (quando é conhecida como nafta de petróleo). Ela é largamente usada como um solvente para várias substâncias orgânicas, como graxas e borracha, e na fabricação de verniz. Tecnicamente, gasolina e querosene também são naftas.

A nafta é também uma matéria-prima para a obtenção de olefinas, como o propeno e o eteno, aproximadamente em uma razão de 3:1. Se a concentração de n-parafinas pode ser aumentada, o rendimento de eteno em relação à nafta pode ser substancialmente mais alto, em torno de 38% a 39% ou mais. Com as reduzidas margens com as quais a maioria dos complexos petroquímicos (*steam crackers*) são forçados a operar, reduções de custo e rendimentos crescentes têm sido essenciais.

## Glossário petroquímico

<b>Etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)</b>	O mais simples alqueno com dois átomos de carbono é um gás inflamável e incolor. Ele é feito industrialmente pelo craqueamento de uma fração, tipicamente nafta, da destilação fracional do petróleo. É usado, muitas vezes, na manufatura de outros produtos químicos, por exemplo, na hidratação direta do eteno fornece etanol, enquanto a oxidação fornece óxido de eteno e daí etano-diol 1,2 (anticongelante comum). A polimerização gera polietileno.
<b>Craqueamento</b>	<p>Craqueamento é o processo pelo qual uma grande molécula é quebrada em moléculas menores. A molécula inicial quase sempre é um alcano obtido pela destilação fracional do petróleo, e as moléculas do produto são alcanos e alquenos menores, como <math>C_8H_{18} \gg C_6H_{14} + C_2H_4</math>.</p> <p>O craqueamento térmico envolve aquecimento do alcano entre 800 °C e 1.000 °C, algumas vezes na presença de vapor superaquecido. O mecanismo da reação envolve radicais. Outro tipo de craqueamento é o catalítico, que não requer altas temperaturas: 500 °C é comum, mas necessita de um catalisador, como sílica (SiO<sub>2</sub>) ou alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). O mecanismo é menos certo, mas pode envolver carbonatações. A maior diferença é que as moléculas de carbono sofrem mais rearranjo no craqueamento catalítico.</p>
<b>Nafta</b>	Uma fração de petróleo obtida pela destilação fracional. Diferentes empresas petroquímicas usam diferentes nomes para as frações que têm de cinco a dez átomos de carbono; a faixa entre cinco e oito é chamada muitas vezes de "gasolina"; a que tem de nove a dez é denominada "nafta". A nafta contém principalmente alcanos, tanto de cadeias lineares como ramificadas. Ela é atualmente a matéria-prima favorita para refinar pelo processo de craqueamento.

A nafta é a matéria-prima mais comum enviada a unidades de craqueamento de nafta para a produção de eteno. Um típico fornecimento de nafta contém uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos, naftalênicos e aromáticos com peso e estrutura molecular variados. Sua composição varia consideravelmente e tem significativo impacto sobre o eteno e os rendimentos conexos de eteno.

Se é requerido um alto rendimento de eteno, então é preferível ter alta concentração de parafina normal na nafta. Parafina normal e não normal se decompõem em eteno no *cracker*, mas o rendimento do eteno pela parafina normal é muito maior.

Coincidentemente, refinadores e produtores de perfumaria (aromáticos) preferem fornecimentos de nafta pobres em parafina normal. A nafta, que é pobre nesse tipo de parafina, contribui com um maior valor de octanos para a rede de refinadores de gasolina e aumenta o rendimento de aromas em um complexo de perfumaria.

Produtores de eteno poderiam usar nafta com concentração de parafina altamente normal, e refinadores e produtores de perfumaria poderiam usar nafta, que é pobre em parafina normal, para aumentar seus rendimentos. Entretanto, poucos complexos petroquímicos (*steam crackers*), particularmente na Europa, estão em uma posição de aumentar seus rendimentos. A principal limitação é a falta de oportunidades adequadas para a integração de processos que não só reflitam o maior rendimento do eteno, mas também proporcionem melhor utilização de componentes residuais: isoparafinas, naftalenos e perfumes.

Novas tecnologias procuram incorporar uma unidade de processamento que pode separar efetivamente n-parafinas dos componentes de hidrocarbono remanescentes, presentes no fornecimento de nafta.

Unidades de fase-vapor IsoSiv™ foram usadas para enriquecer o fornecimento aos complexos petroquímicos (*steam crackers*) desde 1967. Vários projetos e modos de operar foram usados para tais unidades. Em geral, essas unidades exigem instalação e operação bastante altas, e pouco interesse houve no uso dessa tecnologia em anos mais recentes.

Hoje, a UOP LLC introduziu um novo processo, o MaxEne™, para a produção de eteno, que é uma extensão do conceito de processamento Molex. O MaxEne™ opera na fase líquida e foi desenvolvido para a separação de n-parafinas na faixa C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> (normalmente C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> ou C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>), conforme requerido para o fornecimento de complexos petroquímicos (*steam crackers*) para a produção de eteno.

A recuperação de n-parafinas por uma unidade MaxEne é bastante alta: está acima de 90%. Enquanto os rendimentos de eteno graças ao processo MaxEne™ aumentaram mais de 30%, os de propeno permanecem inalterados.

## Eteno

O eteno é o fundamento primário para muitos plásticos usados diariamente. Ele é utilizado para produzir o polietileno (PE), do qual uma série de embalagens plásticas é feita. Também se verificam aplicações em outros plásticos, como poliestireno (PS), poliéster e acrílicos, além de ser o principal ingrediente do etileno glicol (anticongelante).

O papel do eteno no setor de embalagens flexíveis é crucial. Ele é um gás derivado do gás natural ou de uma fração do petróleo que tem composição semelhante à deste. Tanto o gás natural como o petróleo são produtos fósseis, portanto, não renováveis.

Devido à combustão, a produção e o refino de eteno consomem muita energia para atingir altas temperaturas de reação e refrigeração a fim de, mais tarde, alcançar temperaturas extremamente baixas para condensar e separar gases (abaixo de -260 °F). Isso porque, em grande parte, a refrigeração é por essência mecanicamente ineficiente – e produzir eteno consome no mínimo 220 megajoules (MJ) por quilo de eteno produzido (20 MJ corresponderiam a 100 W de bulbo de luz por 56 horas).

Boa parte dessa energia é gerada no local de produção, com a queima de um considerável montante de gás natural ou petróleo.

Depois de o eteno ser produzido, é feita uma combinação com solventes, comonômeros, aditivos e outros produtos químicos que participarão das reações químicas combinadas. A mistura é então submetida a uma reação química chamada “polimerização”, que cria moléculas de cadeia longa (“mono” significa “um”, e “poli”, “muitos”, de tal modo que “monômero” é uma só molécula – como eteno –, que pode ser unida a outras moléculas de eteno para formar polietileno). O novo polímero é extrudado, peletizado ou flocado, e o produto é chamado de resina. Esta é vendida, reextrudada e transformada em recipientes, filmes e outros produtos (ver Capítulo 2).

## Celulose

Esta biomatéria-prima é usada para fazer papel e filme, sendo ambos usados como materiais de embalagem flexível. O papel é feito de polpa, que é em sua maior parte de celulose. Esta última é normalmente derivada de várias fibras vegetais, basicamente algodão e linho, ou de polpa de madeira.

A indústria de papel e celulose usa diversos processos para converter fibra de madeira em polpa de celulose que, depois, é transformada em papel, papel de imprensa, papelão e milhares de outros produtos. O processo básico de celulose reduz a madeira a fibras por meios mecânicos ou por aquecimento em soluções químicas. Para fazer papel, as fibras são misturadas com água e laminadas em folhas contínuas, que mais tarde são prensadas e secas.

A celulose é o produto da fragmentação mecânica ou química de materiais de fibras de celulose. Quando misturada com água, a massa de fibras pode ser espalhada em finas camadas de fibras emaranhadas. Quando a água é removida, a camada de fibras remanescentes é essencialmente papel, embora na prática outros materiais possam ser adicionados para dar ao papel melhor superfície para impressão, maior densidade ou resistência extra, por exemplo, no caso de papelão usado em embalagens etc.

## Celuloses químicas

O principal objetivo do processo químico de celulose é remover lignina e outros materiais que ligam células individuais a outras, tornando as fibras diretamente disponíveis para a fabricação do papel. Elas são menos danificadas nesse processo químico do que em outros processos de produção de celulose.

O processo químico de celulose requer significativo aporte de energia, principalmente no processo a quente, mas usa menos energia elétrica que os processos mecânicos. Entretanto, muitos moinhos modernos de celulose *craft* são autossuficientes em termos de energia, com a combustão de resíduos e aparas de papel que satisfazem todas as necessidades elétricas e caloríficas.

## Celulose de sulfato (*craft*)

Este processo, em que pedaços são cozidos em uma mistura de partes aproximadamente iguais de soda cáustica e sulfeto de sódio, é uma melhoria do processo de soda.

A celulose *craft* é usada no ponto em que resistência mecânica, cor, resistência à abrasão e ao rasgo são menos importantes. Exemplos típicos são sacolas de papel marrom, sacos de cimento e tipos similares de papel de envolvimento, mais conhecido como de embrulho.

## Filme de celulose

A celulose é um carboidrato de cadeia longa sem reticulação. O grande número de grupos de hidroxilas em cada molécula resulta em muitas pontes de hidrogênio que desencadeiam cadeias com forte atração entre si. É pertinente ressaltar que a celulose não é termoplástica.

O celofane é um importante biofilme baseado em celulose. Ele é transparente e flexível, com boas propriedades de tração e alongamento. Trata-se de uma forma regenerada de celulose. Muitas vezes ele é revestido, por exemplo, com cera de nitrocelulose (NC-W) ou poli(cloreto de vinilideno) – PVdC – para melhorar a barreira ao vapor d'água e torná-lo termosselável. O celofane NC-W é plenamente biodegradável, mas o celofane PVdC degrada-se em pequenos fragmentos, os quais não são biodegradáveis. O celofane não revestido é uma boa barreira ao oxigênio, gorduras, óleos e sabores quando a umidade relativa é baixa, mas essas propriedades sofrem com o aumento da umidade.

Como a celulose não é termoplástica, não pode ser extrudada. Filmes de celulose não são comestíveis, embora possam ser modificados para isso. Éteres de celulose – metilcelulose (MC), hidroxipropilmetilcelulose (HPMC), hidroxipropilcelulose (HPC), carboximetilcelulose (CMC) – são comestíveis. Esses filmes têm moderada resistência, são flexíveis, transparentes e resistentes a óleos e gorduras.

O HPC é o único polímero derivado de celulose biodegradável e comestível que é termoplástico e, portanto, extrudável. Possui uma desvantagem, uma vez que é sensível à água. Entretanto, se revestido com lipídios sólidos, por exemplo, filmes de dupla camada de MC ou HPMC com ácido esteárico ou ácido palmítico, esse problema pode ser resolvido. Acetato de celulose ou etilcelulose também são termoplásticos e podem ser obtidos de uma solução não aquosa ou extrudados. Eles proporcionam boas barreiras contra óleos e gorduras, mas não contra a umidade.

Embora o acetato de celulose não seja boa barreira à umidade ou ao oxigênio, ele trabalha bem com produtos de elevada umidade e pouco sensíveis a oxigênio, ou com vida de prateleira curta, porque respira e não faz névoa.

**Propriedades de filmes baseados em celulose** – Filmes tirados de soluções de etanol aquoso de éteres de celulose têm boas propriedades. Eles são resistentes a óleos e gorduras, e agem como barreiras moderadas à umidade e ao oxigênio. Outras propriedades são: média resistência, flexibilidade, transparência, boas propriedades organolépticas e solubilidade em água. MC é o mais hidrofóbico dos éteres de celulose, mas não é uma boa barreira a misturas. Contudo, é um excelente obstáculo à migração de gorduras e óleos. Polímeros comestíveis derivados de celulose não podem ser extrudados ou moldados por injeção, pois não são termoplásticos (exceto para hidroxipropil celulose). Tanto o MC quanto o HPMC formam revestimentos de gel termicamente induzidos e são usados em batata frita congelada, tiras de cebola e outros alimentos refrigerados para diminuir a absorção de óleo durante o cozimento.

## Papel

Embalagens baseadas em papel e papelão correspondem a 40% em peso de todas as embalagens ao redor do mundo. A principal força/propriedade da embalagem em papel é a sua flexibilidade. Ela é fácil de imprimir e pode ser usada com outros materiais, como plásticos ou revestimentos semelhantes à prova d'água. Diferentemente de plásticos, embalagens de papel são feitas de fontes de material renovável e possuem uma cadeia de reciclagem bem desenvolvida.

O papel é usado para fazer três principais tipos de embalagem: corrugado, sacaria *craft* e papelão para recipientes. O papelão corrugado é o mais popular devido à sua relativa resistência, baixo custo e adaptabilidade.

Produtos de papel podem ser divididos por gramatura em duas categorias: papel e papelão. Papéis consistem em uma faixa de peso de 25 a 300 g/m<sup>2</sup>. Papelão é manufaturado, utiliza uma técnica de multicamada e possui peso entre 170 e 600 g/m<sup>2</sup>.

A fronteira entre papel e papelão não é claramente percebida, porque há papelões mais leves que os papéis mais pesados. Mais importante que o peso é o uso que determina onde a fronteira é traçada – papel para imprensa e papelão para embalagem.

O papel mais forte de embalagem é feito de papel *craft*. Alvejado ou não alvejado, o *craft* é usado para fazer sacos, sacolas, recipientes revestidos e embrulhos externos.

### Papéis para embalagens flexíveis

Esta forma de embalagem é largamente usada como um envoltório descartável para produtos alimentares e bebidas que ainda não foram embaladas. Eles são também usados como um revestimento de apresentação externa para diferentes tipos de produtos. O papel de embrulho pode ser revestido ou não e ser colorido. Entre suas principais aplicações estão: embalar produtos alimentícios, presentes, e dar proteção temporária a outros produtos de varejo comercializados soltos.

No setor de alimentos, os papéis de embalagem podem ser usados para cobrir produtos, como pão recém-assado e queijos frescos. Essa última aplicação é popular na França. No setor de embrulho de presentes, a demanda por papéis de embalagem é altamente sazonal, com apreciáveis picos nas festas natalinas.

Embalagens de papel e sacolas são populares entre varejistas e seus clientes porque são baratas, leves, adequadas para o tipo de função a que se destinam e facilmente descartáveis. Quer natural, quer alvejado, polido, bem acabado, revestido ou associado a outros materiais, o papel vem em vários padrões e tamanhos: sacolas de papel para frutas e vegetais, sacos de cimento, papel cristalizado ou fosforescente, papéis técnicos e especiais (tampas de iogurte, separadores de folhas metálicas) etc.

Entretanto, o panorama para o mercado de embalagem de papel flexível, tanto no Reino Unido quanto na Europa, está em declínio. Em 2000, a demanda de papéis de embalagem flexível na Europa Ocidental era dimensionada em termos de 363.000 toneladas, abaixo das 374.000 em 1997. Em 2001, esse número caiu para 360.060 toneladas, e a demanda por

papéis de embalagem flexível na Europa Ocidental tinha previsão de cair posteriormente para 345.700 toneladas em 2006. No Reino Unido, uma tendência semelhante de demanda de longo prazo foi observada durante a maior parte dos anos 1990.

Os papéis de embrulho estão sob constante ameaça dos filmes plásticos em uma série de usos finais, como bens panificados, alimentos secos, confecções e sopas. Isso tem sido atenuado pela manutenção de crescimento de usos finais e contínua popularidade em países como França e Alemanha. Esses dois países são os maiores mercados de papéis de embalagem flexível, e, juntos, abrangem uma estimativa de 40% do consumo total europeu.

Entre as aplicações de destaque para papéis de embalagem flexível estão os embrulhos de *fast-food* (lanches) e papel metalizado para maços de cigarro. Também nas embalagens de farinha e açúcar e nas aplicações tradicionais, como queijos franceses, o papel de embrulhar continua a dominar, porque esses itens não são higroscópicos.

## Papel-alumínio

O papel-alumínio está disponível em uma série de ligas de alumínio especialmente desenvolvidas, bem como em puro alumínio. As ligas de alumínio proporcionam variados graus de resistência e outras características que resultam em usos extremamente variados, por exemplo, folha de embalagem flexível. Rolos de chapas de alumínio com espessuras de 2 mm a 4 mm puderam ser passados para espessuras entre 0,045 mm e 0,4 mm para fazer travessas e pratos semirrígidos e recipientes para os mercados de produtos de padaria, carnes, refeições rápidas, lojas de conveniência, serviços de bufê e produtos pet.

Papel-alumínio plano (não laminado) em espessuras em torno de 0,012 mm e 0,018 mm é usado em grandes quantidades para embrulhos caseiros e em bufê. O papel-alumínio é usado em mais de 97% dos lares do Reino Unido. Em muitos casos, a folha mais fina – com espessura entre 0,007 mm e 0,009 mm – é usada laminada com uma ou mais camadas de outros materiais, como papel, papelão e plásticos, revestidos, impressos e realçados para produzir pacotes de gêneros alimentícios, bebidas, produtos farmacêuticos, tabaco, cosméticos, produtos hortifrutigranjeiros, médicos e industriais.

A folha de alumínio extremamente fina oferece a muitos produtos embalados as melhores propriedades de barreira, que incluem: prevenção de perda de aromas valiosos e proteção de conteúdos contra luz, oxigênio, umidade e contaminação. A folha garante qualidade e a melhor proteção contra deterioração para produtos sensíveis e nutritivos.

O papel-alumínio com espessura de 0,0063 mm, comumente usado em laminados de embalagem, pode guardar gêneros alimentícios frescos por meses sem refrigeração.

As principais aplicações dessa embalagem incluem: cartonagens com folha de alumínio para bebidas; saquinhos; alimentos preservados em bolsas plásticas e cartonagens; tubetes de iogurte e envoltórios para manteiga ou queijo; embalagens de confeitos; *blister* farmacêutico e pacotes de viagem; recipientes de papel-alumínio para produtos de padaria; refeições rápidas e alimentos para cães e gatos etc.

O papel-alumínio tem alta condutividade térmica, o que reduz a energia requerida para selamento e esterilização. Além disso, é maleável e pode ser *deadfolded*, ou seja, benéfico em recipientes desenhados profundamente, pois realça o desenho de superfície ou envoltórios: por exemplo, formatos de fundo. Outra vantagem é o fato de ser reciclável.

Recentes estudos da Pira indicam que o mercado de embalagens flexíveis para papel-alumínio tem superado o crescimento de outros materiais. As tendências de estilos de vida e as embalagens inovadoras ajudarão a posicionar seu futuro sadio. Novas tendências incluem o uso de papel-alumínio em embalagens para cuidados com saúde, bem como o aumento do uso em *pouches* de folha alumínica.

No caso de outras aplicações de embalagens flexíveis, o papel-alumínio beneficia-se de sua aptidão para proteger laticínios contra a luz ultravioleta. Estudos mostram que a luz não só reduz a vitamina contida no leite, mas também age como um catalisador para a oxidação de ácidos de gorduras insaturadas. O vidro incolor transmite 92% da luz; uma embalagem cartonada laminada com folha de alumínio transmite 0%.

É evidente o crescimento, nas prateleiras de supermercados da Europa, do uso de pacotes verticais laminados com papel-alumínio e papelão para novos produtos alimentícios de longa vida.

O pacote laminado flexível (*retortable pouch*) é agora bem visto pelos consumidores de produtos finais. Trata-se de um material robusto com paredes finas que permitem a penetração do calor e também um rápido resfriamento. Isso dá pleno controle sobre a temperatura e o tempo de processamento necessários para assegurar a máxima qualidade dos alimentos nele contido. O formato amplo oferece também uma excelente oportunidade para elaboração de *displays* multicoloridos.

