

Mestrado Integrado em Engenharia Química

***Estudo da Adesão de Tintas na Impressão
em Filmes Poliméricos***

Tese de Mestrado

de

Diogo Dias de Matos

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

MONTEIRO, RIBAS - Embalagens Flexíveis



Orientador na FEUP: Prof. Fernando Rocha

Orientador na Empresa: Eng.º Luís Silva



Departamento de Engenharia Química

Setembro de 2013

Agradecimentos

Primeiramente, quero agradecer à empresa "MONTEIRO, RIBAS - Embalagens Flexíveis, S.A.", na pessoa do seu administrador Senhor Eng.º José Barros, pelo acolhimento proporcionado e que permitiu o desenvolvimento da minha tese em ambiente empresarial.

Gostaria, do mesmo modo, de agradecer ao Senhor Eng.º Luís Silva, meu orientador na Empresa, que sempre se mostrou disponível para me esclarecer, dar sugestões de abordagem aos problemas com os quais me deparei ao longo deste trabalho e integrar-me na empresa, ajudando-me, dia após dia, a ganhar a minha própria autonomia na esfera da Empresa, atentos os objetivos a que propunha.

Agradeço também ao Professor Fernando Rocha, meu orientador na FEUP, pelo tempo despendido e pela disponibilidade em ajudar-me no processo de construção do meu trabalho.

Ao Professor Adélio Mendes, pelo apoio que me deu na minha busca incansável pela possibilidade de realizar este projeto em ambiente empresarial.

Ao Senhor Eng.º Armando Monteiro, pela disponibilidade constante em ajudar-me nas questões de carácter técnico relativamente ao mundo das tintas.

A todos os colaboradores da "Monteiro, Ribas - S.A." que, direta ou indiretamente, contribuíram para o sucesso do meu trabalho, bem como para a minha integração na Empresa.

Aos meus pais e irmão, por serem o meu porto seguro.

À Mariana, pelo apoio, companheirismo, amor e amizade.

Resumo

Nos dias que correm, já não é possível imaginar as nossas vidas sem a existência de embalagens. Elas desempenham funções de contenção, proteção e informação dos mais variados produtos. No caso dos produtos alimentares, desempenham ainda uma função essencial de barreira a gases, humidade e luz, permitindo a conservação dos mesmos por longos períodos de tempo.

Atualmente, as embalagens de produtos alimentares, além de os identificarem, têm a função de, pelo seu aspeto apelativo, persuadir o cliente a adquirir aquele produto em detrimento de outros. Deste modo, a impressão de rótulos nas embalagens tornou-se uma etapa incontornável no processo de fabrico de embalagens. No caso específico das embalagens flexíveis, a correta adesão das tintas nos suportes poliméricos é fulcral para o sucesso do processo de impressão.

Durante a execução deste projeto, foram realizados ensaios de adesão de tintas em filmes poliméricos impressos por rotogravura, tendo sido avaliada a relação de adesão entre os diferentes tipos de filmes e de tintas.

Em conclusão, o sucesso da adesão depende das propriedades de superfície dos filmes poliméricos, bem como de uma formulação de tintas com propriedades vocacionadas para a adesão das mesmas.

Palavras-Chave: Adesão, Filmes Poliméricos, Tintas, Rotogravura

Abstract

Nowadays, it is no longer possible to imagine our lives without the presence of packages. Their functions are to contain, protect and vehicle information about a wide variety of products. In the case of food products, packages also play an essential role: to act as gas, humidity and light barriers, thus enabling a longer shelf-life.

Today, food products packaging, in addition to identification, has to seduce the customers into preferring that product in disregard of others. Hence, label printing on packages has become a benchmark in the process of packaging industry. In flexible packages specifically, a correct adhesion of inks onto polymeric films is of utmost importance for the success of the printing processes.

During the execution of this project, a series of tests of ink adhesion on gravure printed polymeric films have been performed and the correlation between different types of films and inks was assessed.

In conclusion, one can state that the success of adhesion depends on the surface properties of polymeric films, as well as on the formulation of inks designed with properties that will enhance their own adhesion.

Key-Words: Adhesion, Polymeric Films, Inks, Gravure Printing

Declaração

Declaro, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Assinar e datar

Índice

Índice de Figuras	iii
Índice de Tabelas.....	vii
Notação e Glossário	xiii
1. Introdução	1
1.1. Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2. Apresentação da Empresa	3
1.3. Contributos do Trabalho	4
1.4. Organização da Tese	4
2. Contexto e Estado da Arte.....	5
2.1. A Impressão	5
2.2. Considerações Inerentes à Complexagem	6
2.3. Os Suportes	8
2.4. As Tintas	11
2.5. Tratamentos de Adesão	13
3. Descrição Técnica, Resultados e Discussão.....	17
3.1. Seleção e Recolha da Amostra	17
3.2. Amostra - Tintas, Suportes e Tratamentos de Adesão.....	17
3.3. Ensaio de Adesão	19
3.4. Resultados	20
3.4.1. Suportes PET.....	21
3.4.1.1. PET Químico Metalizado.....	21
3.4.1.2. PET com PVDC	25
3.4.1.3. PET ALOX	26
3.4.2. Suportes PP	28
3.4.2.1. PP Mate	28
3.4.2.2. OPP Transparente	32
3.4.2.3. PP Cavitado Branco	36

3.4.2.4. PP Metalizado	38
3.4.3. Suporte PA	41
4. Conclusões	43
5. Avaliação do Trabalho Realizado	47
5.1. Objetivos Realizados	47
5.2. Limitações e Trabalho Futuro	47
5.3. Apreciação Final	48
Bibliografia	49
Anexo 1 - Evolução da Adesão ao Longo Tempo	51
1.1. PET Químico Metalizado	51
1.2. PET ALOX	54
1.3. PP Mate	55
1.4. OPP Transparente	63
1.5. PP Cavitado Branco	94
1.6. PA	95

Índice de Figuras

Figura 1 - Esquema representativo da impressão por rotogravura [7].....	5
Figura 2 - Representação esquemática da molhabilidade [20].....	13
Figura 3 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 8 ao longo do tempo.....	23
Figura 4 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 87 ao longo do tempo.....	24
Figura 5 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 49 ao longo do tempo.....	26
Figura 6 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 131 ao longo do tempo.....	27
Figura 7 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 103 ao longo do tempo, relativamente às cores: (a) verde e vermelho; (b) preto	30
Figura 8 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 117 ao longo do tempo, relativamente às cores: (a) preto; (b) ouro	31
Figura 9 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 15 ao longo do tempo, usando: (a) fita castanha; (b) fita transparente	34
Figura 10 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 105 ao longo do tempo, relativamente às cores: (a) branco (fundo); (b) branco (logótipo).....	35
Figura 11 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 128 ao longo do tempo, relativamente às cores: (a) castanho claro e amarelo; (b) azul	37
Figura 12 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 123 ao longo do tempo para: (a) Primeiras 24 horas; (b) Tempo total de análise	39
Figura 13 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 57 ao longo do tempo relativamente a: (a) cor branca; (b) cor vermelha	42
Figura 14 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 7 ao longo do tempo.....	51
Figura 15 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 13 ao longo do tempo.....	52
Figura 16 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 21 ao longo do tempo.....	53
Figura 17 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 132 ao longo do tempo.....	54
Figura 18- Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 1 ao longo do tempo.....	55
Figura 19 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 38 ao longo do tempo.....	56
Figura 20 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 58 ao longo do tempo.....	57
Figura 21 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 113 ao longo do tempo para: (a) fita castanha; (b) fita transparente	58
Figura 22 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 76 ao longo do tempo.....	59

Figura 23 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 108 ao longo do tempo relativamente às cores: (a) azul claro; (b) azul escuro	60
Figura 24 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 93 ao longo do tempo	61
Figura 25 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 122 ao longo do tempo	62
Figura 26 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 10 ao longo do tempo para: (a) primeiras horas de análise; (b) tempo total de análise	63
Figura 27 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 32 ao longo do tempo	64
Figura 28 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 47 ao longo do tempo utilizando: (a) fita castanha; (b) fita transparente	65
Figura 29 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 53 ao longo do tempo	66
Figura 30 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 54 ao longo do tempo	67
Figura 31 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 70 ao longo do tempo	68
Figura 32 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 77 ao longo do tempo	69
Figura 33 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 92 ao longo do tempo	70
Figura 34 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 98 ao longo do tempo	71
Figura 35 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 114 ao longo do tempo	72
Figura 36 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 116 ao longo do tempo	73
Figura 37 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 130 ao longo do tempo	74
Figura 38 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 19 ao longo do tempo utilizando: (a) fita castanha; (b) fita transparente	75
Figura 39 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 22 ao longo do tempo utilizando: (a) fita castanha; (b) fita transparente	76
Figura 40 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 61 ao longo do tempo, relativamente às cores: (a) azul; (b) amarelo	77
Figura 41 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 79 ao longo do tempo utilizando: (a) fita castanha; (b) fita transparente	78
Figura 42 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 80 ao longo do tempo	79
Figura 43 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 102 ao longo do tempo relativamente às cores: (a) azul escuro; (b) amarelo	80
Figura 44 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 110 ao longo do tempo utilizando: (a) fita castanha; (b) fita transparente	81

Figura 45 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 118 ao longo do tempo	82
Figura 46 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 133 ao longo do tempo	83
Figura 47 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 33 ao longo do tempo utilizando: (a) fita castanha; (b) fita transparente	84
Figura 48 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 48 ao longo do tempo utilizando: (a) fita castanha; (b) fita transparente	85
Figura 49 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 60 ao longo do tempo	86
Figura 50 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 120 ao longo do tempo utilizando: (a) fita castanha; (b) fita normal	87
Figura 51 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 129 ao longo do tempo	88
Figura 52 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 46 ao longo do tempo	89
Figura 53 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 107 ao longo do tempo	90
Figura 54 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 63 ao longo do tempo	91
Figura 55 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 94 ao longo do tempo	92
Figura 56 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 134 ao longo do tempo relativamente às cores: (a) vermelho; (b) preto, verde, amarelo e branco	93
Figura 57 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 71 ao longo do tempo	94
Figura 58 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 75 ao longo do tempo	95

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Resultados gerais da adesão de tinta nas amostras.....	20
Tabela 2 - Resultados gerais da adesão de tinta nas amostras de suporte PET	21
Tabela 3 - Resultados da adesão relativamente às tintas e vernizes utilizados no suporte PET Químico MET	21
Tabela 4 - Análise detalhada da adesão relativamente às tintas e vernizes utilizados no suporte PET Químico MET	22
Tabela 5 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 8.....	23
Tabela 6 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 8.....	23
Tabela 7 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 87.....	24
Tabela 8 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 87.....	24
Tabela 9 - Resultados da adesão relativamente às tintas e vernizes utilizados no suporte PET com PVDC.....	25
Tabela 10 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 49.....	25
Tabela 11 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 49.....	25
Tabela 12 - Resultados da adesão relativamente às tintas e vernizes utilizados no suporte PET ALOX.....	26
Tabela 13 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 131.....	27
Tabela 14 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 131.....	27
Tabela 15 - Resultados gerais da adesão de tinta nas amostras de suporte PP	28
Tabela 16 - Resultados da adesão relativamente às tintas e vernizes utilizados no suporte PP Mate	28
Tabela 17 - Análise detalhada da adesão relativamente às tintas e vernizes utilizados no suporte PP Mate.....	29
Tabela 18 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 103.....	30
Tabela 19 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 103.....	30
Tabela 20 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 117.....	31
Tabela 21 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 117.....	31
Tabela 22 - Resultados da adesão relativamente às tintas e vernizes utilizados no suporte OPP Transparente.....	32
Tabela 23 - Análise detalhada da adesão relativamente às tintas e vernizes utilizados no suporte PP Transparente.....	32
Tabela 24 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 15.....	33
Tabela 25 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 15.....	33
Tabela 26 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 105.....	35

Tabela 27 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 105.....	35
Tabela 28 - Resultados da adesão relativamente às tintas e vernizes utilizados no suporte PP Cavitado Branco	36
Tabela 29 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 128.....	36
Tabela 30 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 128.....	36
Tabela 31 - Resultados da adesão relativamente às tintas e vernizes utilizados no suporte PP MET	38
Tabela 32 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados, tipo de impressão e existência posterior de complexagem da amostra n.º 123	38
Tabela 33 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 123.....	38
Tabela 34 - Gramagem do conjunto "tinta + verniz primário + metalizado" em amostras das extremidades superior e inferior do filme (amostra n.º 123).....	40
Tabela 35 - Resultados da adesão relativamente às tintas e vernizes utilizados no suporte OPA	41
Tabela 36 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 57	41
Tabela 37 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 57.....	42
Tabela 38 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 7.....	51
Tabela 39 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 7.....	51
Tabela 40 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 13.....	52
Tabela 41 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 13.....	52
Tabela 42 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 21.....	53
Tabela 43 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 21.....	53
Tabela 44 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 132.....	54
Tabela 45 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 132.....	54
Tabela 46 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 1.....	55
Tabela 47 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 1.....	55
Tabela 48 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 38.....	56
Tabela 49 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 38.....	56
Tabela 50 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 58.....	57
Tabela 51 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 58.....	57
Tabela 52 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 113.....	58
Tabela 53 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 113.....	58
Tabela 54 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 76.....	59
Tabela 55 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 76.....	59

Tabela 56 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 108.....	60
Tabela 57 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 108.....	60
Tabela 58 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 93.....	61
Tabela 59 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 93.....	61
Tabela 60 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 122.....	62
Tabela 61 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 122.....	62
Tabela 62 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 10.....	63
Tabela 63 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 10.....	63
Tabela 64 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 32.....	64
Tabela 65 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 32.....	64
Tabela 66 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 47.....	65
Tabela 67 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 47.....	65
Tabela 68 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 53.....	66
Tabela 69 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 53.....	66
Tabela 70 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 54.....	67
Tabela 71 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 54.....	67
Tabela 72 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 70.....	68
Tabela 73 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 70.....	68
Tabela 74 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 77.....	69
Tabela 75 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 77.....	69
Tabela 76 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 92.....	70
Tabela 77 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 92.....	70
Tabela 78 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 98.....	71
Tabela 79 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 98.....	71
Tabela 80 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 114.....	72
Tabela 81 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 114.....	72
Tabela 82 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 116.....	73
Tabela 83 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 116.....	73
Tabela 84 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 130.....	74
Tabela 85 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 130.....	74

Tabela 86 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 19.....	75
Tabela 87 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 19.....	75
Tabela 88 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 22.....	76
Tabela 89 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 22.....	76
Tabela 90 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 61.....	77
Tabela 91 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 61.....	77
Tabela 92 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 79.....	78
Tabela 93 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 79.....	78
Tabela 94 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 80.....	79
Tabela 95 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 80.....	79
Tabela 96 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 102.....	80
Tabela 97 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 102.....	80
Tabela 98 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 110.....	81
Tabela 99 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 110.....	81
Tabela 100 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 118.....	82
Tabela 101 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 118.....	82
Tabela 102 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 133.....	83
Tabela 103 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 133.....	83
Tabela 104 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 33.....	84
Tabela 105 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 33.....	84
Tabela 106 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 48.....	85
Tabela 107 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 48.....	85
Tabela 108 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 60.....	86
Tabela 109 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 60.....	86
Tabela 110 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 120.....	87
Tabela 111 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 120.....	87
Tabela 112 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 129.....	88
Tabela 113 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 129.....	88
Tabela 114 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 46.....	89
Tabela 115 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 46.....	89

Tabela 116 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 107.....	90
Tabela 117 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 107.....	90
Tabela 118 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 63.....	91
Tabela 119 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 63.....	91
Tabela 120 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 94.....	92
Tabela 121 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 94.....	92
Tabela 122 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 134.....	93
Tabela 123 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 134.....	93
Tabela 124 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 71.....	94
Tabela 125 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 71.....	94
Tabela 126 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 75.....	95
Tabela 127 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 75.....	95

Notação e Glossário

ALOX	Óxido de alumínio (revestimento)
EVA	Copolímero de etileno e acetato de vinilo
EVOH	Copolímero de etileno e álcool vinílico
MET	Metalizado
OF	Ordem de Fabrico
OPA	Poliamida Biaxialmente Orientada
OPP	Polipropileno Biaxialmente Orientado
PA	Poliamida
PE	Polietileno
PEI	Polietilenoimina
PET	Politereftalato de etileno ou Poliéster
PP	Polipropileno
PP Cast	Polipropileno Uniaxialmente Orientado
PVDC	Policloreto de vinilideno
REV ACR/ACR	Acrílico (revestimento)

1. Introdução

No presente trabalho pretende-se estudar a adesão de tintas de base monossolvente na impressão de filmes poliméricos, sendo este um dos processos que conduz à produção de embalagens flexíveis para produtos alimentares.

1.1. Enquadramento e Apresentação do Projeto

A palavra embalagem está relacionada com invólucro, embrulho, recipiente, acondicionamento ou pacote, tendo assumido ao longo dos séculos uma série de significados próprios, de acordo com a evolução e as necessidades do ser humano.

Nos primórdios da Humanidade, o homem recorria à caça para se alimentar, não havendo necessidade de proteger os alimentos, uma vez que estes eram consumidos de imediato no seu local de origem. No entanto, com a diversificação da atividade humana e consequente aumento da complexidade do estilo de vida, os locais de trabalho e residência ficaram mais distantes das fontes de alimento, surgindo a necessidade de os armazenar por mais tempo. A migração das tribos, por exemplo, confrontou o homem com a necessidade do transporte de alimentos e água. [1] [2]

Os registos arqueológicos das primeiras embalagens - cestos, cabaças e bolsas de pele - datam de cerca de 2200 A.C., sendo estas compostas por materiais naturais disponíveis na época, tais como: couro; entranhas de animais; frutos, folhas e outras fibras vegetais. Com o desenvolvimento da habilidade manual, surgiram os barris de madeira, da mesma forma que mais tarde a argila foi transformada em potes e jarros.

Durante centenas ou milhares de anos, a embalagem não recebeu grandes inovações. O início das navegações, dos descobrimentos e as novas rotas marítimas e comerciais deram início ao comércio à escala global, exigindo o desenvolvimento de embalagens mais resistentes que conservassem por mais tempo os produtos. O barro, o tecido e a madeira eram os materiais mais utilizados. Materiais e tecnologias mais eficientes de criação de embalagens só surgiram mais tarde, aquando do desenvolvimento das técnicas de trabalho do metal e do vidro, a par de novas técnicas de conservação de alimentos. [3]

A Revolução Industrial mudou o conceito de tempo, aumentando a escala de produção, que era até então meramente artesanal. Com o crescimento industrial, as embalagens primitivas foram sendo substituídas por outras de tamanhos e formas mais funcionais e materiais com capacidade de proteção cada vez melhor. A invenção

da Máquina a Vapor permitiu à embalagem ganhar maior complexidade - a sua evolução está diretamente relacionada com o desenvolvimento tecnológico, pois com o descobrimento de novos mercados e produtos aumentou também a necessidade da diversificação dos tipos e materiais de embalagens.[4]

Também as grandes guerras tiveram um profundo impacto no mundo das embalagens. A Primeira Guerra Mundial acelerou a tendência dos produtos embalados individualmente, de forma avulsa, pois era muito mais fácil distribuir e fornecer rações aos exércitos em pequenos pacotes. Após a Segunda Guerra Mundial, alteraram-se os hábitos e os costumes, nomeadamente com a proliferação dos eletrodomésticos, sobretudo o frigorífico e a televisão, que desenvolveu a indústria dos anúncios publicitários, fazendo disparar o consumo e consequentemente aumentando a exigências de produção e conservação dos alimentos. [5]

As embalagens de plástico surgiram no final da década de 50 e revolucionaram o mundo das embalagens graças ao seu preço de produção competitivo, boa processabilidade e ampla gama de aplicações quando comparado com outras matérias primas.

Até ao início do séc. XX, as cores e a arte das embalagens estavam completamente ligadas a movimentos artísticos que remetiam à Art Nouveau e à Art Déco. Isso mudou quando as Indústrias perceberam a extrema importância do conceito de Marca como valor agregado ao produto. Com a abertura de grandes superfícies comerciais, tais como super e hipermercados, era necessário que os produtos tivessem a capacidade de auto-persuadir o consumidor a comprar, sem qualquer ajuda por parte de vendedores. Deste modo, para além das já conhecidas e tradicionais funções da embalagem, tais como conter e proteger (contra choques, vibrações e compressões durante o transporte, distribuição e manuseamento) e conservar (impedir ou retardar a deterioração do alimento por ação dos micro-organismos, através de barreiras à humidade, oxigénio e luz), a embalagem ganha uma nova função: **informar**. [6]

A informação serve tanto para o consumidor como para o distribuidor e vendedor. Para o consumidor, ela é o suporte dos requisitos legais de rotulagem, que indicam o nome e tipo do produto, a quantidade, a data de validade, responsável pela colocação no mercado etc., bem como informação nutricional e instruções de armazenamento doméstico, preparação e uso. Para o distribuidor/vendedor, transmite informação para a gestão de stocks, instruções de armazenamento e manuseamento, preço e rastreabilidade do produto. A tecnologia de código de barras

permite imediatamente identificar o produto e o respetivo preço no momento da compra.

Por outro lado, a função de informação não passa exclusivamente pela identificação do produto, ela está também inerentemente ligada à promoção do mesmo, uma vez que o design, grafismo e cores escolhidas para a embalagem têm um impacto substancial no momento de escolha - a embalagem passa assim a ser um elemento de diferenciação, uma referência para o consumidor, constituindo atualmente uma importante ferramenta de marketing.

Por estes motivos, a impressão tornou-se uma etapa crucial na produção de embalagens, sendo a correta adesão das tintas nos respetivos suportes um fator indispensável para que a impressão seja possível e eficaz, resultando num produto final de qualidade.

1.2. Apresentação da Empresa

"MONTEIRO, RIBAS - Embalagens Flexíveis, S.A." (MREF) é uma empresa especializada na impressão e laminagem de filmes e na confeção de sacos e formatos, predominantemente destinados à indústria alimentar, empregando mais de 130 colaboradores.

Iniciou-se em 1962, fazendo parte de uma divisão do grupo empresarial "MONTEIRO, RIBAS, S.A.", cuja origem remonta a 1937, a partir da atividade dos curtumes. É uma empresa familiar, ainda hoje detida maioritariamente por descendentes dos seus dois fundadores, a qual, desde meados de 1960, opera em setores diversificados da indústria de embalagens, couro artificial, borracha e energia, competindo no mercado global e servindo clientes das áreas alimentar, calçado, marroquinaria, vestuário, estofos, automóvel, ferroviária, eletrodomésticos e construção civil.

O trabalho na MREF rege-se segundo Sistemas de Gestão da Qualidade e Segurança Alimentar, estando a empresa certificada pela APCER em relação às normas NP EN ISO 9001:2008 e 22000:2005 e pela *IQNet Management System* relativamente à norma *Global Standard for Packaging and Packaging Materials* (BRC IoP.4, Cat. 1).

O peso das exportações desta empresa atingiu, em 2005, 50% das vendas e continua a aumentar, rondando, hoje em dia, os cerca de 65% de toda a produção. Exibe, garbosamente, como "imagem de marca" a fiabilidade e qualidade de todos os seus

produtos, bem assim a lealdade e sustentabilidade nas relações com os seus parceiros comerciais.

1.3. Contributos do Trabalho

Através do estudo da adesão de tintas na impressão de filmes poliméricos, a "MONTEIRO, RIBAS - Embalagens Flexíveis, S.A." poderá complementar e/ou confirmar teoricamente os já presentes conceitos práticos relativamente às compatibilidades ideais entre diferentes tintas e diferentes materiais de suporte de impressão, podendo assim servir como referência na otimização de trabalhos futuros.

1.4. Organização da Tese

A presente tese organiza-se da seguinte forma.

No capítulo 1 é feita uma introdução, sendo apresentado o objetivo do trabalho e o respetivo enquadramento no contexto da Empresa. É igualmente apresentada a Empresa, bem como os contributos expectáveis do trabalho para a mesma.

No capítulo 2 são apresentados os conteúdos teóricos que contribuem para o estado de arte relativo a este tema, tais como: conceitos relativos à impressão, complexagem, suportes de impressão, tintas e tratamentos de adesão.

No capítulo 3 é feita uma descrição das técnicas de trabalho, sendo igualmente apresentados os resultados e a respetiva discussão.

A conclusão é apresentada no capítulo 4, recorrendo aos resultados principais e respetivo contributo para o trabalho.

2. Contexto e Estado da Arte

2.1. A Impressão

Após a receção das matérias-primas, a impressão é geralmente o primeiro processo da produção de embalagens flexíveis. A tecnologia utilizada é a rotogravura, que consiste na impressão cor-a-cor, sendo o filme polimérico introduzido sob a forma de uma bobine e posteriormente desbobinado e conduzido por um conjunto de cilindros rotativos de aço cromado.

Cada trabalho de impressão exige um determinado número de cores, estando cada cor contida no respetivo tinteiro. A cada tinteiro estão associados um cilindro de impressão e um cilindro de gravura. Este último é feito de aço no interior e revestido de cobre. O cilindro de gravura está parcialmente mergulhado na tinta e contém, à sua superfície, um conjunto de alvéolos (poros onde a tinta fica retida) gravados no cobre e dispostos com uma determinada organização de modo a formar um padrão específico de desenho para aquela cor e para aquele trabalho. O excesso de tinta no cilindro de gravura é removido por uma lâmina designada por racla (*doctor blade*), para garantir que apenas a quantidade ideal de tinta contactará com o filme, evitando "borrões" de tinta. O cilindro de impressão pressiona o filme contra o cilindro de rotogravura, permitindo que a tinta contida nos alvéolos seja transferida para o filme. De seguida, o filme passa rapidamente por uma estufa de secagem para evaporar parte do solvente da tinta recém-impressa, servindo este processo como uma preparação do filme para receber a próxima cor. O filme é encaminhado para o tinteiro seguinte e o processo repete-se cor após cor até a impressão estar concluída, sendo o filme rebobinado no fim do processo.

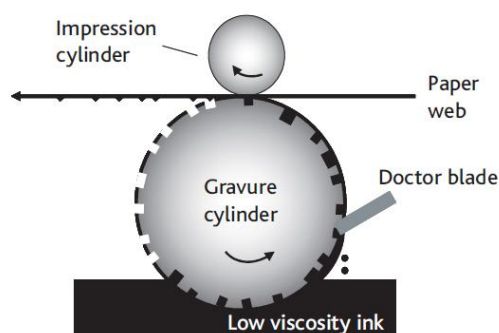


Figura 1 - Esquema representativo da impressão por rotogravura [7]

Fatores como pressão e ângulo de inclinação da racla, pressão entre cilindros de gravura e impressão e velocidade de impressão são controlados durante todo o processo, uma vez que influenciam a quantidade de tinta que é transferida para o filme, determinando assim a qualidade do trabalho. A viscosidade da tinta é também controlada periodicamente durante o processo, através do seu tempo de escoamento. Para a corrigir, é adicionado solvente, uma vez que este se vai evaporando das tintas contidas nos tinteiros ao longo do tempo. [8]

A impressão pode ser exterior ou interior, o que determina se no final do processo de fabrico da embalagem a tinta estará na superfície externa ou interna da mesma, respetivamente. A maioria dos trabalhos da MREF (cerca de 90%) são de impressão interior. Na impressão interior, ao contrário da exterior, a imagem é impressa invertidamente para que possa, como é óbvio, ser lido corretamente da perspetiva exterior da embalagem. A ordem de impressão das cores também é influenciada pelo tipo de impressão. Quando a impressão é exterior, o branco é a primeira cor a ser impressa, sendo a ordem de impressão tipicamente da cor mais clara até à mais escura. Na impressão interior a ordem é inversa, sendo o branco a última cor impressa. Isto acontece para que, de um ponto de vista exterior, o branco esteja sempre num plano inferior relativamente a todas as outras cores, uma vez que se trata da principal cor responsável pela opacidade do desenho - se o branco ficasse num plano superior, a sua opacidade iria "mascarar" a tonalidade das restantes cores.

A rotogravura tem como vantagens ser um processo rápido de impressão direta sobre o substrato, com uma multiplicidade de aplicações em diferentes substratos. É um processo bastante económico para a impressão repetitiva de imagens, sendo que os cilindros de gravura, apesar de terem um custo elevado, duram décadas. [8]

2.2. Considerações Inerentes à Complexagem

Posteriormente à impressão, segue-se geralmente a complexagem (ou laminação), o corte dos filmes, geralmente em partes unitárias, e a confeção de sacos, nos casos em que se pretende que o produto final tenha esse formato.

A complexagem consiste na "colagem" de um ou dois filmes sobre o filme impresso, resultando em filmes *duplex* ou *triplex*, respetivamente. Este processo é feito com recurso a adesivos, que podem ou não conter solvente. Porém, há também trabalhos onde não existe complexagem do filme impresso, designados por trabalhos *simplex*. A existência ou não de complexagem tem implicações no processo de impressão.

Nos trabalhos de impressão onde será feita posteriormente complexagem, a impressão é geralmente feita na face interna do filme. Desse modo, a tinta fica contida entre filmes, o que não só a protege de agressões externas, como a impede de contactar com o produto alimentar, evitando contaminações. Excetuam-se os trabalhos poliéster (PET) Químico Metalizado, onde apesar de haver complexagem, a impressão é exterior. Isto acontece porque, uma vez que a película de metal é aplicada do lado interno (ficando contida entre filmes), se a impressão fosse também interior, a opacidade da película metálica impossibilitaria a visualização do desenho do lado externo da embalagem.

Nos trabalhos de impressão onde não haverá complexagem posterior (*simplex*), a tinta é impressa do lado exterior, pois de outra forma estaria em contacto com o alimento. Excetuam-se apenas casos específicos em que existirá alguma proteção entre o alimento e a embalagem externa, como é o caso dos trabalhos *simplex* com PET Torcível Transparente para embalagem de rebuçados. Neste caso, apesar de a impressão ser interna, o rebuçado estará envolto em papel, protegendo-o de contactar com a tinta de impressão interna do filme de PET Torcível. Nos filmes *simplex* metalizados, a metalização terá também de ser exterior, pelos mesmos motivos, e é aplicada em primeiro lugar. De seguida é aplicado um verniz primário, que irá uniformizar a superfície do metalizado, permitindo a adesão da tinta.

Em alguns trabalhos é também utilizado verniz mate, cuja função é reduzir o brilho excessivo das tintas, ou seja, matificar. O verniz mate é sempre aplicado exteriormente, sendo aplicado por cima da tinta nos casos em que a impressão é também exterior.

Os trabalhos *simplex* têm a vantagem de serem mais baratos, uma vez que não passam por complexagem, havendo menor gasto energético e sendo utilizada menos matéria prima. Porém, a utilização de apenas um filme resulta numa menor capacidade de barreira a gases e a humidade, sendo uma alternativa inviável para produtos alimentares que exijam que estas barreiras sejam fortes. Por outro lado, a impressão exterior resulta numa maior exposição a agressões externas, o que não acontece na impressão interna, em que a tinta fica "protegida" entre dois filmes. Por este motivo, a má adesão da tinta é um problema mais preocupante em trabalhos de impressão exterior do que em interior.

2.3. Os Suportes

Os filmes plásticos flexíveis podem ter inúmeras utilizações na indústria das embalagens. São escolhidos diferentes materiais conforme as propriedades mecânicas (resistência ao rasgo, força de selagem, coeficiente de atrito, resistência à tensão, compressão e perfuração, etc.) e de barreira (permeabilidade ao vapor de água e oxigênio e transmissão de luz), entre outras como transparência e brilho. Fatores como facilidade de processamento e custo são também tidos em conta.

O polipropileno (PP) é um polímero linear cuja fórmula química é $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)_n$. Este polímero pode ter três tipos de estereoconfigurações, conforme a localização dos grupos metilo relativamente ao plano horizontal: PP atático, com os grupos metilo distribuídos aleatoriamente acima e abaixo da cadeia, PP isotático, com os grupos metilo distribuídos sempre acima (ou sempre abaixo) e PP sindiotático, com os grupos metilo distribuídos alternadamente acima e abaixo da cadeia. A nível industrial, o objetivo é minimizar a produção de PP atático, obtendo sobretudo a forma isotática, através da utilização do sistema de catalisador estereoespecífico de Ziegler-Natta. O PP tem boa claridade e força tênsil, um elevado ponto de fusão (podendo ser utilizado em embalagens que requerem esterilização) e tem excelentes características de barreira de humidade. Como apresenta propriedades de barreira a gases médias, é muitas vezes utilizado com materiais como PVDC (policloreto de vinilideno) ou revestimento acrílico. As suas características de transparência e brilho permitem a impressão no interior da embalagem. As propriedades físicas podem ser alteradas pelo estiramento dos filmes de PP numa direção ou em duas, resultando em PP Cast (orientação uniaxial) ou OPP (orientação biaxial), com aplicações práticas distintas. O OPP apresenta maior rigidez e resistência mecânica comparativamente com um filme Cast da mesma espessura, sendo por isso utilizado em processos de impressão, com a desvantagem de ter um custo mais elevado. Existem ainda outras formas de filmes PP, tais como o PP Mate, transparente e que se distingue pelo facto de não possuir brilho, e ainda uma forma de PP designada por "cavitado", cuja película tem uma cor esbranquiçada/perolada opaca, formulada com uma mistura de uma pequena quantidade de amido. O PP é utilizado frequentemente em embalagens de produtos como cigarros, doces, snacks, queijos, produtos de confeitaria, etc.

O poli(tereftalato de etileno), também conhecido com poliéster (PET) pode ser produzido através da reação de etilenoglicol com ácido tereftálico. O PET é um polímero linear, transparente e termoplástico, com capacidade de cristalização, que possui grande resistência e ductilidade. Pode ser orientado por estiramento, sendo a

forma mais comumente utilizada de PET a orientada biaxialmente. O PET pode ser utilizado em embalagens de alimentos graças à sua resistência à tração, leveza, elasticidade, termoestabilidade, transparência e resistência química. Tem, no entanto, uma barreira média ao vapor de água, sendo frequentemente metalizado de modo a melhorar as suas propriedades de barreira. As utilizações mais comuns são embalagens de bebidas e óleos, frascos para produtos farmacêuticos, mas também embalagens para alimentos sólidos, incluindo alimentos que podem ser levados ao forno e ao microondas e confeccionados na própria embalagem.

A poliamida (PA), ou nylon, é utilizada sob a forma de poliamida 6,6 cuja fórmula química é $(-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-)_n$ e consiste num polímero geralmente linear, termoplástico, composto por monómeros com grupos funcionais de amina e ácido carboxílico que lhe conferem força mecânica e propriedades de barreira. A PA pode ser produzida nas formas uni ou biaxialmente orientada (OPA), sendo esta a forma utilizada em rotogravura. Pelo facto de apresentar um ponto de fusão elevado, é ideal para embalagens microondáveis. A temperaturas baixas tem boa flexibilidade e é bastante resistente a ácidos e bases. Apresenta boa barreira a gases e aromas, mas baixa barreira ao vapor de água e é higroscópica, o que leva à absorção de humidade com consequente perda de resistência à tração. Por este motivo, surge muitas vezes combinada com outros materiais que apresentam boa barreira de humidade. Os filmes multicamadas mais comuns que contêm PA são as embalagens de carnes e queijos em vácuo, sobretudo pelas propriedades de barreira de gases que não permitem a entrada de oxigénio, mas permitem a saída de dióxido de carbono, evitando o abalamento (aumento de volume) da embalagem. Uma das desvantagens da PA é o facto de o seu custo ser relativamente elevado.

O EVOH é um copolímero de etileno e álcool vinílico produzido através da hidrólise do copolímero de etileno e acetato de vinilo (EVA). O EVA por si só apresenta excelente barreira gasosa, mas é hidrossolúvel e de difícil processamento. O EVOH, cuja fórmula química é $(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_m-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH}))_n$, trata-se de um filme de excelente processabilidade, cuja principal vantagem é a excelente barreira a gases e odores e o facto de manter a qualidade dos produtos e melhorar os sabores através da impermeabilidade ao oxigénio. Também é bastante resistente a vapores orgânicos e óleos. No entanto, tal como o PA, à medida que absorve humidade (devido às características hidrofílicas conferidas pelos grupos funcionais hidroxilo), as suas propriedades de barreira gasosa são afetadas. Por este motivo, são utilizadas em multicamada, encapsuladas entre filmes com alta barreira de humidade, como o PP. Possui uma desvantagem na construção das estruturas multicamada, que corresponde

à necessidade do uso de camadas adesivas para atingir a força de ligação adequada aos outros polímeros. A partir do EVOH podem ser produzidas embalagens rígidas e semirrígidas e filmes flexíveis.

O poli(cloreto de vinilideno) ou PVDC consiste num homopolímero formado a partir de monómeros de cloreto de vinilo, cuja fórmula química é $(CH_2=CCl_2)_n$. Tal como os dois polímeros descritos anteriormente, o PVDC apresenta propriedades excelentes de barreira a gases, odores, óleos e álcoois, além de ter a grande vantagem de não ser sensível à humidade, não apresentando deterioração das restantes propriedades de barreira na presença da mesma. Outra vantagem deste polímero é o facto de a sua selagem a outros filmes ser bastante fácil, o que torna este material muito útil em embalagens de barreira multicamada. Apesar de ser transparente, apresenta uma tonalidade amarelada. O PVDC revestido com PP tem como características boa resistência, termoplasticidade, claridade e selabilidade a quente. Apesar de todas as vantagens, o consumo de PVDC está tendencialmente em redução, sobretudo por questões ambientais, uma vez que pode ser tóxico em combustão (por exemplo, aquando do tratamento de resíduos urbanos) devido ao cloro e dioxinas formados. A forma de utilização mais comum do PVDC é nas películas aderentes para utilização doméstica.[9] [10] [11]

Como já referido, os filmes de PET (e, menos frequentemente, PP) podem ser metalizados (abreviatura MET), nos casos em que o produto alimentar exija uma elevada barreira à luz (visível e ultravioleta), funcionando ainda como barreira à humidade e ao oxigénio. [12] A metalização consiste na impregnação do filme por uma finíssima camada de alumínio, sendo a sua aplicação feita sob a forma de vapor. A vaporização do metal é conseguida fundindo-o a vácuo na ausência de oxigénio. [13]

Alternativamente à metalização, a aplicação de uma fina camada de óxido de alumínio (ALOX) pode ser feita com a finalidade de formar uma barreira a oxigénio e humidade, com a vantagem de ser transparente e microondável, ao contrário das películas metalizadas. O ALOX possui ainda capacidades de barreira muito superiores a outros materiais de barreira transparentes como o EVOH e o PVDC, sendo a sua desvantagem o custo mais elevado. [14]

2.4. As Tintas

Uma tinta é geralmente constituída por pigmentos, resinas, solventes e aditivos. Os pigmentos podem ser utilizados sob a forma de pó (caso das tintas utilizadas na MREF), pasta concentrada ou líquido, e constituem o último componente da tinta a ser adicionado, sendo dispersado nos restantes componentes. Os pigmentos conferem cor e opacidade à tinta, podendo ser orgânicos e inorgânicos, sendo a intensidade da sua cor tanto maior quanto mais fina for a sua moagem. [15] [8]

As resinas, também designadas por veículo fixo, são primariamente agentes ligantes de todos os componentes da tinta, mas também podem contribuir para a resistência ao calor, químicos e água, e conferem viscosidade à tinta, bem como podem também ser promotoras de adesão. Exemplos de resinas são a nitrocelulose, poliuretanos e resinas acrílicas e alquídicas. A escolha das resinas é baseada no balanço das seguintes características: boa dispersão de pigmentos, possibilidade de impressão nos suportes desejados, possibilidade de complexagem dos materiais impressos, boa solubilidade nos solventes utilizados e rapidez de evaporação do solvente e retenção da menor quantidade do mesmo pela tinta.

A nitrocelulose, uma das resinas mais comumente utilizadas nas tintas de rotogravura, é composta por cadeias de beta-anidroglicose que contêm três grupos hidroxilo (-OH), os quais podem ser substituídos por ácido nítrico, atingindo a viscosidade ideal a cerca 11% de azoto. Estes grupos hidroxilo são, também, importantes no sentido de permitir a ligação (cross-link) a outras moléculas, tornando-se compatível com a maior parte dos componentes das tintas. [16] Uma das principais desvantagens da nitrocelulose é a sua rigidez que a torna quebradiça. Por este motivo, é necessário utilizar resinas auxiliares, como poliuretanos de baixa densidade, com o intuito de flexibilizar a mistura. Os sistemas nitrocelulose-uretano são o resultado de uma reação de um poli-isocianato com a nitrocelulose. A nitrocelulose tem boa capacidade de filmificar e apresenta uma termorresistência relativamente boa, mas não resiste a elevadas temperaturas como as dos processos de pasteurização, esterilização e microondas. Por vezes, ocorre precipitação da nitrocelulose quando existe algum grau de condensação durante a secagem. Esta precipitação indesejada pode ser prevenida pela adição de solventes que evaporam mais lentamente (retardadores), como o metoxi-propanol. No entanto, deve ter-se em atenção que a diferença de tempo de evaporação para o melhor solvente não deve ser muito grande, caso contrário poderá acontecer precipitação devido ao

retardador. A nitrocelulose pode ser dissolvida em solventes voláteis como ésteres e cetonas. [16]

As resinas de base poliuretânica são agentes ligantes da tinta, bastante úteis pela sua termoplasticidade, flexibilidade, elasticidade, termorresistência e excelente capacidade de fixação a filmes poliméricos. A nível molecular, os poliuretanos são compostos que contêm o grupo isocianato ($-N=C=O$), que reage com os hidrogénio reativos do outro reagente. Há duas categorias de poliuretanos: de baixo e de elevado peso molecular. Os de baixo peso molecular e baixa viscosidade podem ser utilizados como plastificadores (aditivos), enquanto que os de elevado peso molecular podem apresentar uma maior rigidez e retenção de solvente mas podem ser necessários para melhorar a adesão e reduzir a tendência de migração sobre os filmes. Outra alternativa para melhorar as propriedades de adesão das tintas poliuretânicas será aumentar a quantidade de catalisador à base de titânio. [15]

Os solventes, também designados por veículo volátil, são utilizados para manter a tinta líquida no momento da impressão, evaporando após a transferência para o filme. Os solventes mais utilizados são o acetato de etilo ($CH_3COOCH_2CH_3$) e o etanol (CH_3CH_2OH), cujos pontos de ebulição são $77^\circ C$ e $78,4^\circ C$, respetivamente. A proporção da sua utilização depende da rapidez de secagem pretendida. A quantidade residual de solvente nos filmes impressos é analisada por cromatografia, não podendo ultrapassar os $15\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$ para impressão interior e $35\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$ para impressão exterior, segundo a norma BRC IoP.4, Cat. 1. O acetato de etilo contaminado, resultante de resíduos de trabalhos de impressão, é recuperado por destilação fracionada, sendo de seguida analisado por cromatografia gasosa para analisar a sua pureza. São também analisados valores de pH e teor de água para determinar se se encontra em condições de ser reutilizado. O facto de as tintas utilizadas serem de base monossolvente facilita o processo de recuperação de solvente.

Os aditivos são substâncias responsáveis por conferir à tinta as propriedades desejadas para o fim pretendido, destacando-se os plastificadores (aumentam a flexibilidade e a elasticidade), ceras (promovem resistência à fricção), agentes secantes, agentes quelantes, como o quelato de alumínio ou de titânio (aumentam a viscosidade e a adesão, respetivamente) e agente surfactantes (molhantes). Outro aditivo que melhora a adesão é o PEI (poliaziridina ou polietilenoimina, C_2H_5N), um composto que é utilizado sobretudo em substratos com baixa adesão,

particularmente polímeros submetidos a tratamentos de adesão (corona) como OPP e polietileno (PE). [17]

É comum a utilização de um verniz modificador, que consiste numa mistura de resinas, solventes e aditivos (anti-espuma, ceras, fungicidas etc.) com o objetivo de conferir às tintas as suas propriedades reológicas (viscosidade, elasticidade), bem como adesão e brilho. [18]

2.5. Tratamentos de Adesão

A adesão de tintas sobre filmes poliméricos é condicionada pela tensão superficial das tintas, "molhabilidade" dos filmes e compatibilidade química entre ambos. De um modo geral, os filmes poliméricos não apresentam condições favoráveis à adesão de outros substratos/revestimentos, uma vez que as suas superfícies são quimicamente inertes, não porosas, e têm baixa energia livre de superfície. A "molhabilidade" pode ser medida pelo ângulo de contacto entre um líquido e uma superfície sólida, e permite quantificar a afinidade entre ambos. Quanto menor for o ângulo de contacto, maior é a facilidade do líquido em se espalhar na superfície, logo maior é a energia superficial do substrato (maior "molhabilidade"), como se esquematiza na seguinte figura. [19] [20]

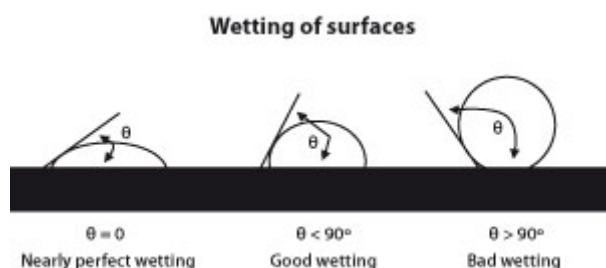


Figura 2 - Representação esquemática da molhabilidade [20]

Nos líquidos, é designada por tensão superficial a força necessária para que o líquido se espalhe sobre um determinado comprimento de filme, expressa em $\text{dynes}\cdot\text{cm}^{-1}$ (equivalente a $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$), estando relacionada com a força coesiva, ou seja, de união entre as moléculas de um líquido. As energias livres de superfície do PP, PET e PA são 32, 43 e 46 $\text{dynes}\cdot\text{cm}^{-1}$, respetivamente, enquanto que a tensão superficial de tintas líquidas à base de solventes é de cerca de 36 a 38 $\text{dynes}\cdot\text{cm}^{-1}$. Para garantir a adesão adequada, a energia superficial do filme deve ser 7 a 10 $\text{dynes}\cdot\text{cm}^{-1}$ superior à tensão

superficial da tinta, sendo essencial efetuar tratamentos para aumentar a energia superficial dos filmes. [21]

Por todos estes motivos, torna-se imperativo realizar tratamentos de melhoria de adesão, entre os quais se destacam o tratamento com gases ionizados e o tratamento químico. Dentro dos tratamentos que recorrem a gases ionizados, os mais utilizados são os seguintes métodos: tratamento corona, tratamento por plasma e tratamento por chama.

O tratamento corona consiste na utilização de um par de eletrodos, um com alto potencial, e outro de menor potencial que corresponde a um cilindro metálico revestido por um material isolante que suporta o substrato, de modo a aplicar descargas eletrostáticas que levam à ionização do oxigénio presente no ar na área da descarga. No processo de ionização do oxigénio, formam-se óxidos de azoto e ozono, moléculas altamente reativas que se ligam quimicamente às terminações das moléculas do substrato, levando à polarização da superfície dos filmes e ao aumento da sua energia superficial. As principais desvantagens deste método são a falta de uniformidade, a degradação ao longo do tempo e a necessidade de utilização de alta voltagem para iniciar a descarga elétrica, que resulta no tratamento indesejado na face oposta do filme. Este tratamento é o mais frequentemente aplicado nos filmes de PP, mas também pode ser utilizados noutros materiais como PET. [19] [22]

O tratamento por plasma, à semelhança do processo corona, recorre à ionização elétrica de um gás. O plasma corresponde a uma nuvem uniforme de gás ionizado gerada com níveis de voltagem menores do que no processo corona, motivo pelo qual evita o problema de tratamento da face oposta do substrato. Além disso, a velocidade de bombardeamento de eletrões é até 100 vezes mais rápida, levando a uma maior erosão da superfície do substrato e à formação de ligações mais fortes com o mesmo. Podem ser utilizados vários tipos de gases (ar, azoto, árgon, oxigénio, óxido nitroso, hélio, etc.), tendo como resultado propriedades superficiais diferentes nos polímeros tratados, propriedades essas que variam também consoante a composição química do polímero em questão. As vantagens deste tratamento passam por um maior nível de tratamento (maior aumento da energia livre superficial), uma manutenção do tratamento mais prolongada no tempo, reduzida degradação da morfologia superficial do filme, e, como já referido, eliminação do tratamento na face reversa do substrato. Geralmente é utilizado para filmes que irão sofrer um processo de metalização. [19] [20]

No tratamento por chama, existe uma reação de combustão entre um combustível (metano, propano ou butano) e um elemento oxidante (ar), que produz uma reação exotérmica durante a qual são dissociadas moléculas de oxigénio, formando-se átomos de oxigénio livres que bombardeiam a superfície do filme. Este tipo de tratamento não tem restrição de espessura do material tratado, não causa tratamento no lado oposto do material, não provoca microfuros e apresenta baixo decaimento com o tempo. No entanto, a alta temperatura da chama pode causar problemas na superfície de muitos polímeros, o que leva à redução da transparência, a limitações de produtividade e à necessidade de monitorização constante do nível de tratamento. [20]

O tratamento químico consiste na aplicação de um verniz primário diretamente na superfície dos filmes poliméricos, criando condições para a adesão das tintas. Este processo é utilizado sobretudo em impressão por rotogravura. A nível geral este tratamento tem melhor desempenho do que o tratamento corona, mas tem maiores custos e maior tempo de processamento. [19]

3. Descrição Técnica, Resultados e Discussão

3.1. Seleção e Recolha da Amostra

A seleção e recolha da amostra (filmes recém-impressos, por complexar) foi feita com o auxílio de um software informático que, através do menu de "Recolha Fabril", permitia saber que fabricos estavam a decorrer naquele momento em cada unidade de impressão. Assim, para cada impressora, era possível saber o número da ordem de fabrico (OF) do trabalho em curso, o nome do trabalho, o suporte de impressão, tintas e vernizes utilizados, bem como a hora do registo de produção de cada bobine de filme impresso. Era também possível saber se se tratava de um filme que não iria ser complexado (*simplex*), ou se se tratava de um filme que seria complexado (*duplex* ou *triplex*) - informação que pode ser relevante em alguns casos. Além dos trabalhos a decorrer naquele momento, era possível aceder ao histórico de fabricos das últimas 48 horas, bem como as respetivas informações acima referidas.

Para cada bobine produzida, era recolhida uma amostra para análise no laboratório de controlo de qualidade. À medida que as amostras chegavam ao laboratório, procedia-se aos ensaios de adesão, anotando a hora do ensaio e todas as informações relativas à amostra. Através do número da OF, era possível aceder à ficha de especificação do produto, que continha toda a informação já consultada no menu de "Recolha Fabril", e permitia ainda saber outras informações relevantes, tais como o tipo de impressão (interior ou exterior), a gramagem de tinta (g/m^2) e as manchas de tinta - informação sobre as cores utilizadas e o valor parcial da área ocupada por cada cor no desenho.

3.2. Amostra - Tintas, Suportes e Tratamentos de Adesão

Os filmes recém-impressos por complexar, nos quais foram efetuados ensaios de adesão, são constituído por filmes poliméricos (PET, PP e PA) e tintas, por motivos de confidencialidade designadas por Tinta A, Tinta B, Tinta C e Tinta D. Os brancos serão designados por Branco 1, Branco 2 e Branco 3.

O Branco 1 e 3 fazem parte do conjunto de Tintas A e B, respetivamente. Por este motivo, a Tinta A não pode ser utilizada juntamente com o Branco 3, do mesmo modo que a Tinta B não pode ser utilizada com o Branco 1.

A Tinta A (na qual se inclui o Branco 1) é uma tinta exclusivamente para impressão interior. Foi concebida para uso em suporte PP Corona, PET Químico, PET Corona, PA e OPP com revestimento acrílico (PP REV ACR/ACR). As proporções de etanol/acetato de etilo a serem utilizadas são de 1/4, para uma secagem rápida, ou 1/2, para uma secagem mais lenta. É de base poliuretânica, utilizando poliuretano de alto peso molecular (elastómero) que tem como função conferir adesão à tinta nos suportes. No entanto, utiliza um concentrado de cor nitrocelulósico (onde são moídos os pigmentos).

A Tinta B (na qual se inclui o Branco 3) é uma tinta adequada para impressão interior ou exterior a altas velocidades. Foi concebida para uso em suportes OPP, no entanto pode ser utilizada em filmes PET metalizados, uma vez que estes requerem impressão exterior, excluindo a possibilidade de utilizar a Tinta A. As proporções de etanol/acetato de etilo a serem utilizadas são de 1/4. Utiliza como principal resina a nitrocelulose, contendo ainda duas resinas auxiliares que lhe conferem flexibilidade e adesão, bem como um promotor de adesão. Uma das resinas auxiliares utilizada é o poliuretano de baixo peso molecular, que funciona como plastificante.

A Tinta C é usada em filmes PET metalizados, sendo as proporções de etanol/acetato de etilo recomendadas de 1/4. É, à semelhança da Tinta B, de base nitrocelulósica, usando poliuretano de baixo peso molecular (plastificante) como resina auxiliar e ainda um promotor de adesão.

A Tinta D foi concebida para utilização em suportes PET e PA, e é especialmente adaptada para embalagens microondáveis ou sujeitas a esterilização, sendo por isso totalmente livre de nitrocelulose, contendo unicamente poliuretanos de alto peso molecular (elastómeros) e pigmentos moídos nos mesmos.

O Branco 2 tem a particularidade de ter de lhe ser adicionado, imediatamente antes da sua utilização, um catalisador de endurecimento que lhe confere uma maior rigidez após a sua secagem; este branco é commumente utilizado em filmes PET Químico Metalizado (PET Químico MET) juntamente com as Tintas B e/ou C, e também, com menor frequência, em filmes OPP Transparente com a Tinta B.

O Verniz Mate é um verniz da família das Tintas B, mas ao invés de pigmento, utiliza um aditivo matificante (sílica), para lhe retirar o brilho.

O tratamento de adesão utilizado é o tratamento Corona, exceto nos casos em que está explícito no nome do suporte que o tratamento utilizado é tratamento Químico.

3.3. Ensaios de Adesão

Os ensaios de adesão foram realizados utilizando vários tipos de fita adesiva: Fita Adesiva Transparente Comum, Fita Adesiva Castanha e Fita Adesiva de Face Dupla, designadas nos resultados simplesmente por Fita Transparente, Fita Castanha e Fita Dupla, respetivamente. A Fita Adesiva de Face Dupla foi particularmente útil nos ensaios em filmes metalizados, não sendo geralmente utilizada noutros casos. As Fitas Adesivas Transparente e Castanha nem sempre apresentaram resultados concordantes, pelo que geralmente ambas foram utilizadas em cada ensaio.

Após a aplicação manual das fitas adesivas, aguardava-se alguns segundos, certificando-se previamente de que a fita estava bem aderida ao filme impresso, e removia-se a fita, sendo então atribuída visualmente uma percentagem de remoção de tinta na área onde a fita adesiva tinha sido aplicada, registando-se esse valor juntamente com a hora do ensaio e indicando sempre qual/quais a(s) fita(s) adesiva(s) utilizada(s). Era ainda especificado se a remoção de tinta se verificava a nível geral, ou seja, se todas as cores apresentavam a mesma remoção, ou se se verificava apenas relativamente a determinadas cores em específico, tendo essas cores percentagens de remoção iguais entre si ou não. Nesses casos, era atribuída uma percentagem a cada cor, conforme se verificasse maior ou menor remoção da cor em questão.

Nos casos em que não se verificava qualquer problema de adesão, ou seja, não havia qualquer remoção de tinta com nenhuma das fitas adesivas, considerava-se concluída de imediato a análise da amostra.

Já nos casos em que se verificavam problemas de adesão com uma ou mais cores, a amostra era guardada para que se pudessem efetuar ensaios posteriores. Sabendo de que bobine provem a amostra analisada e a hora do registo de produção dessa bobine, facilmente se consegue registar a evolução da adesão dessa amostra, bastando para isso avaliar a percentagem de tinta removida do filme impresso ao longo do tempo, registando sempre a hora de cada ensaio realizado. Naturalmente, uma diminuição da percentagem de tinta removida corresponde a um aumento da adesão da tinta, da mesma forma que um aumento da percentagem de tinta removida corresponderá ao decréscimo da adesão. A análise termina quando o ensaio de adesão se torna inconclusivo quanto à percentagem de tinta removida ou quando a amostra se "esgota", ou seja, quando já não resta nenhuma superfície onde ainda seja possível analisar a remoção da tinta.

3.4. Resultados

Nesta seção apresentam-se os resultados que se considerou serem os mais relevantes para o estudo, não sendo possível, por motivos de extensão, incluir todos. Foram analisadas um total de 133 amostras, das quais 22 (17%) correspondem a trabalhos de impressão exterior e as restantes 111 (83%) a trabalhos de impressão interior. Os resultados gerais a nível da adesão de tinta nas amostras encontram-se na seguinte tabela.

Tabela 1 - Resultados gerais da adesão de tinta nas amostras

	Sem problemas de adesão	Com problemas de adesão	Problemas de adesão (%)
Impressão Exterior	8	14	64
Impressão Interior	69	42	38
Total	77	56	42

Os resultados relativos à adesão das tintas e respetiva evolução ao longo do tempo serão apresentados de seguida para cada suporte, tendo em conta os tipos de tinta e verniz utilizados. Será tido em conta o facto de o problema de adesão ser crónico (não mostrar melhorias ao longo do tempo) ou não, bem como o facto de a adesão se verificar a nível geral (má adesão em todas as cores) ou não (má adesão em apenas algumas cores). As manchas de cor são calculadas pelo sistema informático dos gravadores de cilindros de gravura, e têm correspondência com a densidade alveolar dos mesmos. O cálculo da percentagem da mancha de cor corresponde ao valor percentual ocupado por aquela cor no desenho, relativamente às restantes cores. Nas tabelas de mancha de cor, as cores aparecem pela ordem de aplicação. Ao saber que uma determinada cor teve problemas de adesão, a percentagem da sua mancha permite-nos saber que impacto isso tem na remoção de tinta na totalidade do desenho.

3.4.1. Suportes PET

Das 63 amostras PET analisadas, apenas 8 (13%) registaram problemas de adesão. Os resultados gerais da adesão de tinta nas amostras de suporte PET encontram-se na seguinte tabela.

Tabela 2 - Resultados gerais da adesão de tinta nas amostras de suporte PET

Suporte	Total	Com problemas de adesão	Problemas de adesão (%)
PET Químico	26	0	0
PET Químico MET	11	5	45
PET com PVDC	22	1	5
PET Torcível	1	0	0
PET Torcível Branco	1	0	0
PET ALOX	2	2	100

De seguida serão analisados os resultados das amostras de suporte PET que apresentaram problemas de adesão.

3.4.1.1. PET Químico Metalizado

Na tabela seguinte encontram-se os resultados da adesão relativamente às tintas e vernizes utilizados no suporte PET Químico MET.

Tabela 3 - Resultados da adesão relativamente às tintas e vernizes utilizados no suporte PET Químico MET

Tintas e vernizes utilizados	Total	Com problemas de adesão	Problemas de adesão (%)
Tinta B	1	1	100
Tinta C, Branco 2	1	0	0
Tinta B, Tinta C, Branco 2	4	1	25
Tinta B, Tinta C, Branco 2, Verniz Mate	3	2	67
Tinta B, Tinta C, Branco 2, Verniz Modificador	1	1	100
Tinta B, Tinta C, Branco 2, Verniz Modificador, Retardador	1	0	0

A amostra não é suficientemente extensa para se poder tirar conclusões quanto ao desempenho das tintas e vernizes pela simples análise da existência ou não de problemas de adesão. Por esse motivo, serão de seguida analisados com maior

detalhe os problemas de adesão de cada amostra, a fim de comparar, se possível, o desempenho dos diferentes tipos de tinta e verniz utilizados.

Tabela 4 - Análise detalhada da adesão relativamente às tintas e vernizes utilizados no suporte PET Químico MET

PET Químico Metalizado - Tintas e Vernizes	Número de amostras	Problemas de adesão		Problema de adesão (Branco)	
		Não crónico			
		Geral	Não Geral	Inexistente	Não crónico
Tinta B	1	1	-	-	-
Tinta B, Tinta C, Branco 2, Verniz Mate	2	-	2	2	-
Tinta B, Tinta C, Branco 2	1	1	-	-	1
Tinta B, Tinta C, Branco 2, Verniz Modificador	1	1	-	-	1

Como se pode verificar, nenhum dos problemas de adesão é crónico. Nos dois casos em que foi utilizado Verniz Mate, os problemas de adesão não se verificaram a nível geral, bem como no Branco 2 não houve qualquer problema de adesão. Este facto, comparando com os casos semelhantes em que não foi utilizado Verniz Mate, pode sugerir que a aplicação desse verniz surtiu efeitos positivos na adesão. Quanto ao desempenho das tintas, não é possível tirar conclusões, uma vez que em apenas um dos casos foi utilizada Tinta B, sendo em todos os outros utilizada uma combinação das tintas B e C. A utilização de Verniz Modificador não sugere qualquer efeito na aderência.

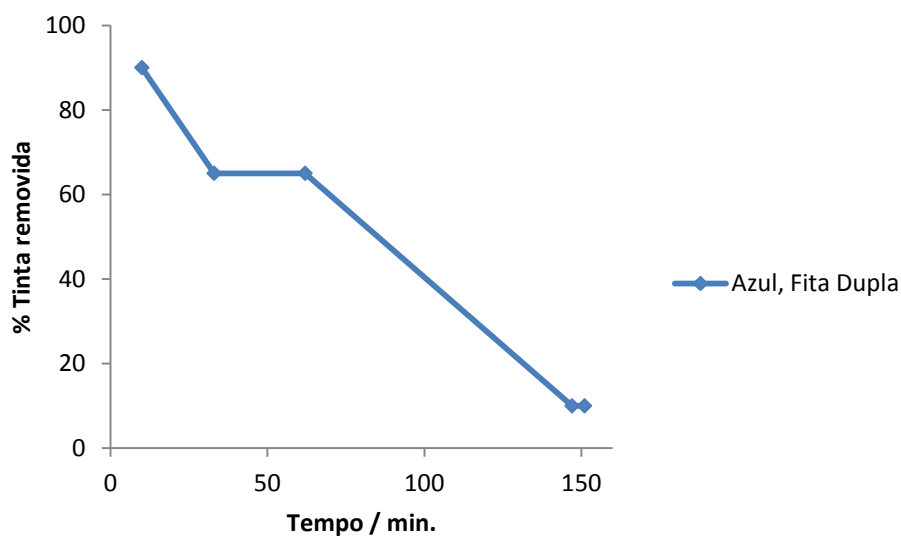
De seguida será analisada a evolução da adesão de tinta em suporte PET Químico MET em dois dos casos representados na tabela acima. Os restantes casos encontram-se no Anexo 1.

Amostra n.º 8:**Tabela 5 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 8**

Suporte	PET Químico MET
Tintas e Vernizes	Tinta B, Tinta C, Branco 2, Verniz Mate
Tipo de Impressão	Exterior

Tabela 6 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 8

Cor	Mancha	Mancha (%)
Branco white	95	51
Amarelo yellow	12	6
Magenta	5	3
Cyan	5	3
Azul blue	50	27
Preto black	14	8
Verde Green	5	3

**Figura 3 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 8 ao longo do tempo**

Apenas uma das sete cores utilizadas registou problemas de adesão, que praticamente já não se verificavam ao fim de 150 minutos.

Amostra n.º 87:

Tabela 7 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 87

Suporte	PET Químico MET
Tintas e Vernizes	Tinta B, Tinta C, Branco 2, Verniz Modificador
Tipo de Impressão	Exterior

Tabela 8 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 87

Cor	Mancha	Mancha (%)
Branco white	100	54
Vermelho red 186	49	27
Amarelo yellow	8	4
Magenta	6	3
Cyan	5	3
Preto black	6	3
Amarelo yellow 123	5	3
Azul blue 293	5	3

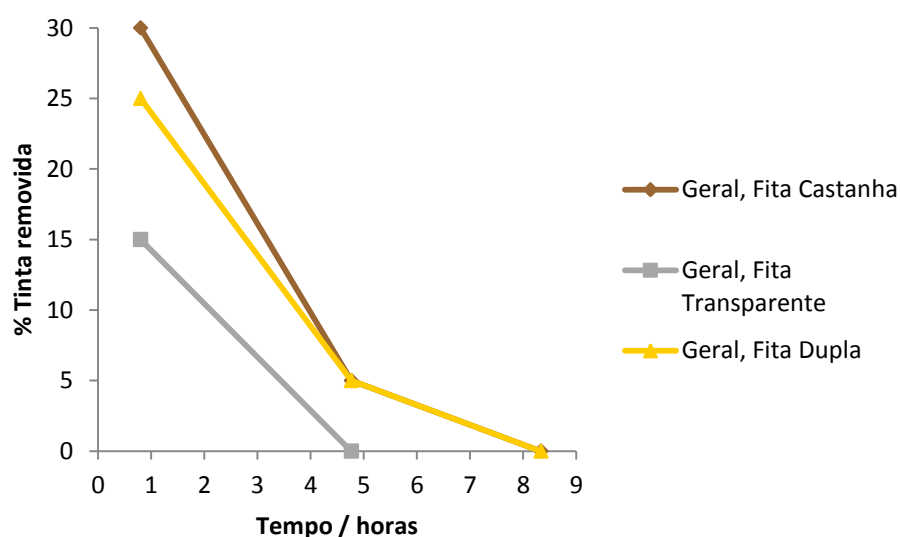


Figura 4 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 87 ao longo do tempo

Apesar de todas as cores terem registado problemas de adesão, poucas horas depois já não se registava qualquer remoção de tinta.

3.4.1.2. PET com PVDC

Na tabela seguinte encontram-se os resultados da adesão relativamente às tintas e vernizes utilizados no suporte PET com PVDC.

Tabela 9 - Resultados da adesão relativamente às tintas e vernizes utilizados no suporte PET com PVDC

Tintas e vernizes utilizados	Total	Com problemas de adesão	Problemas de adesão (%)
Tinta A	1	0	0
Tinta A, Branco 1	10	1	10
Tinta A, Retardador	1	0	0
Tinta A, Verniz Mate	5	0	0
Tinta A, Branco 1, Verniz Mate	5	0	0

Como se pode verificar pela análise da tabela acima, os problemas de adesão neste suporte resumem-se a um caso isolado, não sendo assim possível comparar o desempenho dos diferentes tipo de tinta e verniz utilizados.

De seguida será analisada a evolução da adesão de tinta no único caso em que se verificaram problemas de adesão em suporte PET com PVDC.

Amostra n.º 49:

Tabela 10 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 49

Suporte	PET C/ PVDC
Tintas e Vernizes	Tinta A, Branco 1
Tipo de Impressão	Interior

Tabela 11 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 49

Cor	Mancha	Mancha (%)
Ouro 871	9	7
Castanho 181 marron	31	22
Vermelho 485c rouge	5	4
Preto noir	5	4
Creme 134c crème	11	8
Castanho 154c marron	5	4
Branco blanc	72	52

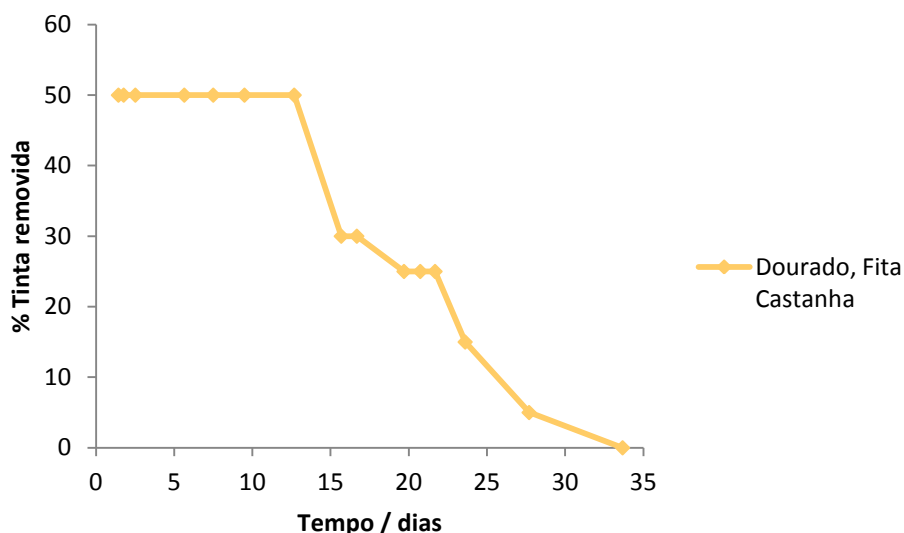


Figura 5 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 49 ao longo do tempo

A cor ouro foi a única que apresentou problemas de adesão. Ao fim de cerca de duas semanas a adesão começou a apresentar melhorias progressivas, sendo que ao fim de aproximadamente 34 dias já não se verificava qualquer remoção de tinta. De todas as amostras PET com PVDC, esta é a única que se utilizou a cor ouro, sendo também a única onde se registaram problemas de adesão, precisa e exclusivamente com essa cor.

3.4.1.3. PET ALOX

Na tabela seguinte encontram-se os resultados da adesão relativamente às tintas e vernizes utilizados no suporte PET ALOX.

Tabela 12 - Resultados da adesão relativamente às tintas e vernizes utilizados no suporte PET ALOX

Tintas e vernizes utilizados	Total	Com problemas de adesão	Problemas de adesão (%)
Tinta A, Branco 1, Verniz Mate	2	2	100

Como se pode verificar pela análise da tabela acima, neste suporte foram utilizados os mesmos tipos de tinta, branco e verniz em ambos os casos, não sendo possível fazer comparações quanto à sua influência na adesão.

De seguida será analisada a evolução da adesão de tinta em um dos dois casos em que se verificaram problemas de adesão em suporte PET ALOX, podendo o restante caso ser encontrado no Anexo 1.

Amostra n.º 131:

Tabela 13 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 131

Suporte	PET ALOX
Tintas e Vernizes	Tinta A, Branco 1, Verniz Mate
Tipo de Impressão	Interior

Tabela 14 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 131

Cor	Mancha	Mancha (%)
Preto noir	7	3
Cyan	36	18
Magenta	21	10
Amarelo jaune	7	3
Vermelho rouge 200	26	13
Orange outline	5	2
Branco white	100	50

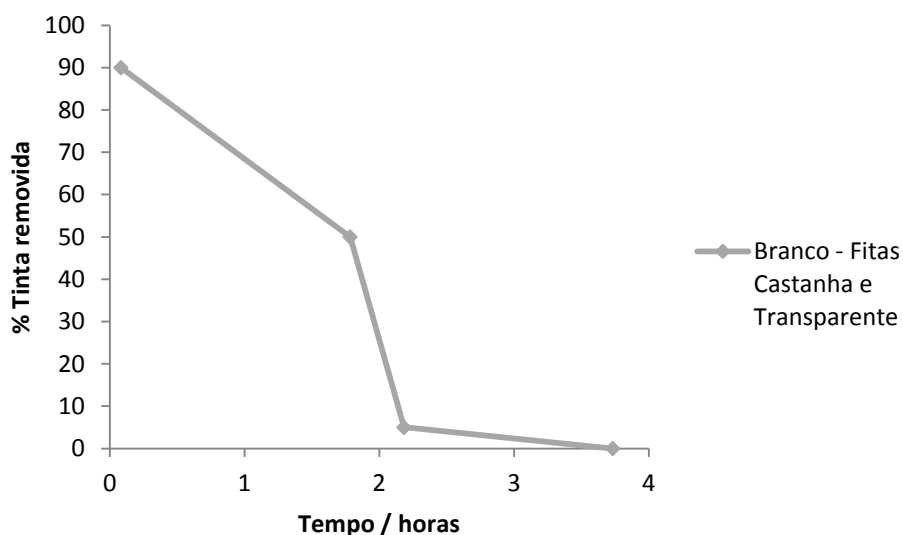


Figura 6 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 131 ao longo do tempo

Esta amostra apresentou inicialmente problemas de adesão, mas apenas na tinta de cor branca. Ao fim de pouco mais de 3 horas e meia já não se verificava qualquer remoção de tinta.

3.4.2. Suportes PP

Das 48 amostras PP analisadas, 46 (96%) registaram problemas de adesão. Os resultados gerais da adesão de tinta nas amostras de suporte PP encontram-se na seguinte tabela.

Tabela 15 - Resultados gerais da adesão de tinta nas amostras de suporte PP

Suporte	Total	Com problemas de adesão	Problemas de adesão (%)
PP Mate	10	10	100
OPP Transparente	34	33	97
PP Cavitado Branco	2	2	100
PP MET	1	1	100
PP REV ACR/ACR	1	0	0

De seguida serão analisados os resultados das amostras de suporte PP que apresentaram problemas de adesão.

3.4.2.1. PP Mate

Na tabela seguinte encontram-se os resultados da adesão relativamente às tintas e vernizes utilizados no suporte PP Mate.

Tabela 16 - Resultados da adesão relativamente às tintas e vernizes utilizados no suporte PP Mate

Tintas e vernizes utilizados	Total	Com problemas de adesão	Problemas de adesão (%)
Tinta A	4	4	100
Tinta A, Branco 1	4	4	100
Tinta B, Branco 3	1	1	100
Tinta A, Branco 1, Retardador	1	1	100

Uma vez que todos os casos apresentaram má adesão, torna-se necessário analisar com maior detalhe os problemas de adesão de cada amostra, a fim de comparar, se possível, o desempenho dos diferentes tipos de tinta e verniz utilizados.

Tabela 17 - Análise detalhada da adesão relativamente às tintas e vernizes utilizados no suporte PP Mate

PP Mate - Tintas e Vernizes	Número de amostras	Problema de adesão				Problema de adesão (Branco)	
		Crónico		Não Crónico			
		Geral	Não Geral	Geral	Não Geral	Inexistente	Crónico
Tinta A	4	-	2	-	2	-	-
Tinta A, Branco 1	4	-	4	-	-	4	-
Tinta A, Branco 1, Retardador	1	-	1	-	-	1	-
Tinta B, Branco 3	1	1	-	-	-	-	1

Como se pode verificar, 70% dos casos correspondem a problemas crónicos não-gerais. O Branco 1, contrariamente ao Branco 3, não registou qualquer problema de adesão. No entanto, não é possível tirar conclusões quanto ao desempenho de um relativamente ao outro, pois apenas existe uma amostra de Branco 3 para cinco amostras de Branco 1. Também não é possível comparar o desempenho da Tinta A com a Tinta B, pelas mesmas razões. No entanto, comparando os casos que foi utilizada o conjunto "Tinta A, Branco 1" com os casos em que foi utilizada apenas Tinta A, pode sugerir-se (com as devidas limitações, uma vez que a extensão da amostra é muito reduzida) que o Branco 1 teve um efeito negativo na adesão da Tinta A, pois comparando as duas situações verifica-se que houve um aumento de casos crónicos quando utilizado Branco 1. A utilização de Retardador não sugere qualquer efeito na adesão, porém o facto de só ter sido utilizado numa das amostras não permite tirar uma conclusão concreta.

De seguida será analisada a evolução da adesão de tinta em suporte PP Mate em dois dos casos representados na tabela acima. Os restantes casos encontram-se no Anexo 1.

Amostra n.º 103:

Tabela 18 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 103

Suporte	PP Mate
Tintas e Vernizes	Tinta A, Branco 1
Tipo de Impressão	Interior

Tabela 19 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 103

Cor	Mancha	Mancha (%)
Preto black	15	7
Verde green 348	12	6
Vermelho red 485	5	2
Castanhos textos brown	5	2
Cyan	10	5
Magenta	18	9
Amarelo yellow	44	21
Branco white	100	48

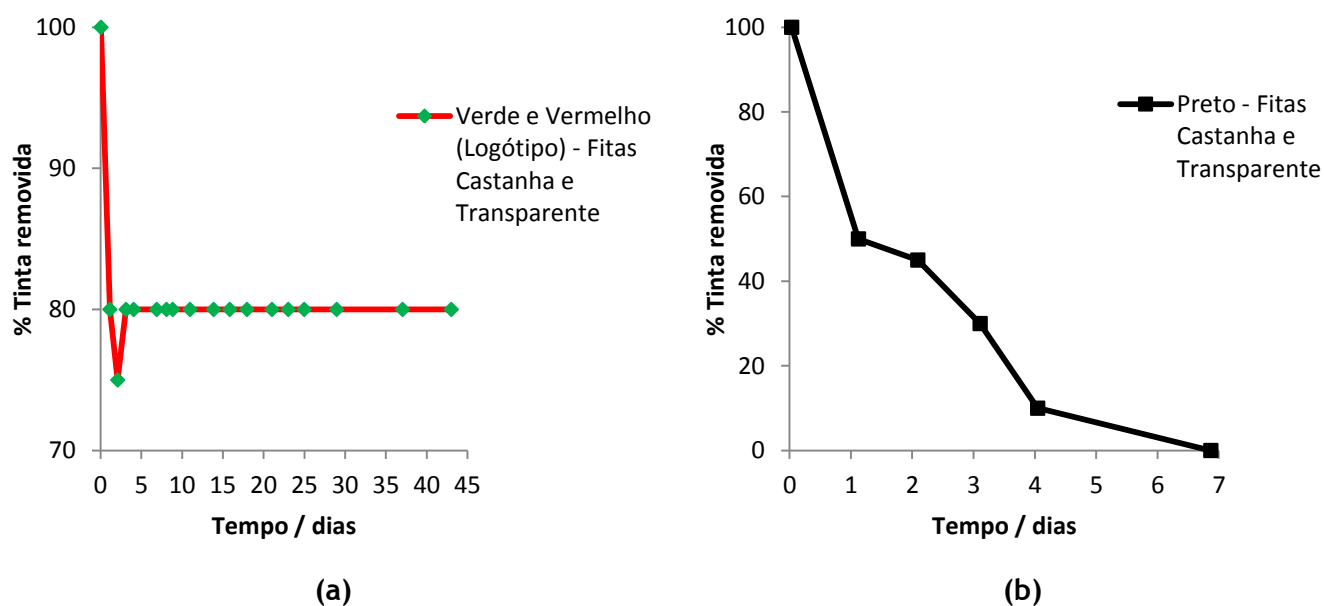


Figura 7 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 103 ao longo do tempo, relativamente às cores: (a) verde e vermelho; (b) preto

Apenas duas cores - verde e vermelho, no logótipo do desenho - apresentaram problemas crónicos de adesão. A cor preto teve problemas de adesão inicialmente, mas ao fim de 7 dias já não se verificavam.

Amostra n.º 117:

Tabela 20 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 117

Suporte	PP Mate
Tintas e Vernizes	Tinta A, Branco 1
Tipo de Impressão	Interior

Tabela 21 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 117

Cor	Mancha	Mancha (%)
Preto	42	29
Ouro	96	67
Branco	5	3

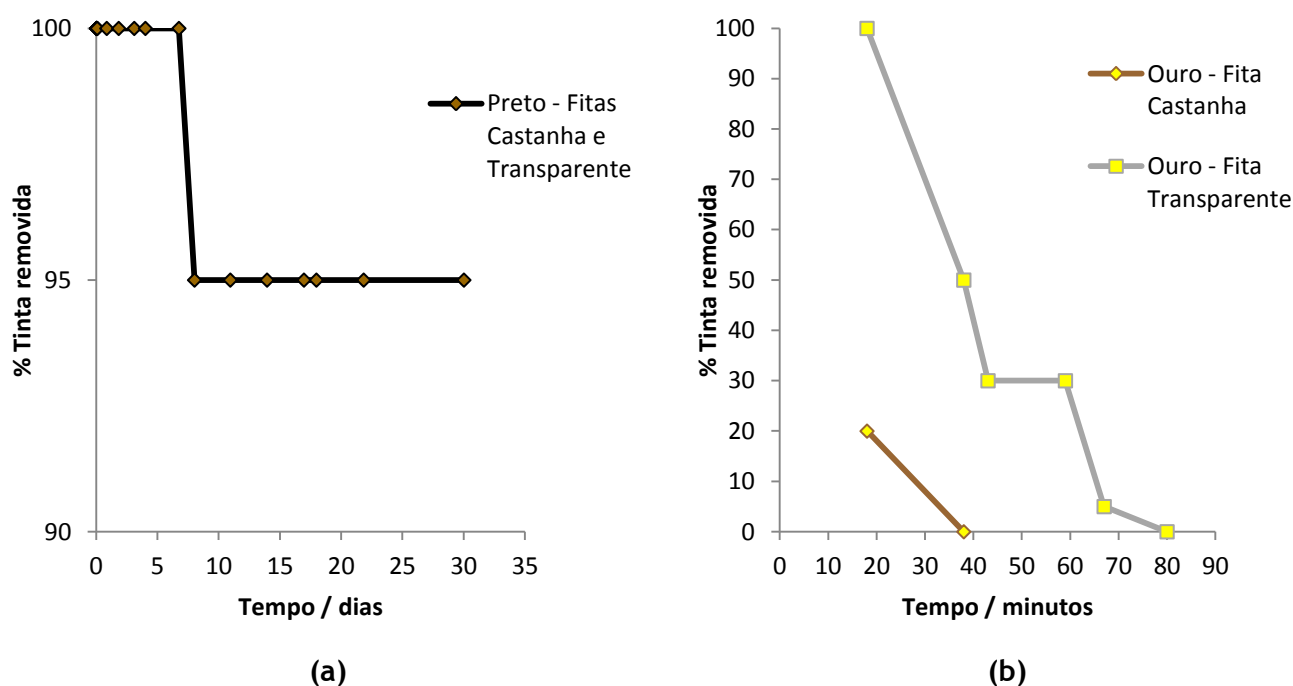


Figura 8 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 117 ao longo do tempo, relativamente às cores: (a) preto; (b) ouro

A cor preto apresentou má adesão crónica, enquanto que a cor ouro deixou de ter problemas ao fim de 40 minutos, quando testada com a Fita Castanha, e 80 minutos, quando testada com a Fita Transparente.

3.4.2.2. OPP Transparente

Na tabela seguinte encontram-se os resultados da adesão relativamente às tintas e vernizes utilizados no suporte OPP Transparente.

Tabela 22 - Resultados da adesão relativamente às tintas e vernizes utilizados no suporte OPP Transparente

Tintas e vernizes utilizados	Total	Com problemas de adesão	Problemas de adesão (%)
Tinta A	5	5	100
Tinta B	2	2	100
Tinta A, Branco 1	9	9	100
Tinta B, Branco 2	1	1	100
Tinta B, Branco 3	13	13	100
Tinta A, Branco 1, Retardador	1	1	100
Tinta B, Branco 3, Retardador	1	1	100
Tinta B, Branco 2 (todos com cera)	1	0	0
Tinta B, Branco 3, Branco 2 (todos com cera)	1	1	100

Uma vez que quase todos os casos apresentaram má adesão, torna-se necessário analisar com maior detalhe os problemas de adesão de cada amostra, a fim de comparar, se possível, o desempenho dos diferentes tipos de tinta e verniz utilizados.

Tabela 23 - Análise detalhada da adesão relativamente às tintas e vernizes utilizados no suporte PP Transparente

OPP Transparente - Tintas e Vernizes	Número de amostras	Problema de adesão				Problema de adesão (Branco)		
		Crónico		Não Crónico		Inexistente	Crónico	Não crónico
		Geral	Não Geral	Geral	Não Geral			
Tinta B, Branco 3	13	11 (85%)	2 (15%)	-	-	-	13 (100%)	-
Tinta A, Branco 1	9	2 (22%)	7 (78%)	-	-	7 (78%)	2 (22%)	-
Tinta A	5	3 (60%)	2 (40%)	-	-	-	-	-
Tinta B	2	-	-	1	1	-	-	-
Tinta B, Branco 2	1	-	-	-	1	1	-	-
Tinta B, Branco 3, Retardador	1	1	-	-	-	-	1	-
Tinta B, Branco 2, Branco 3	1	-	1	-	-	-	Branco 3	Branco 2
Tinta A, Branco1, Retardador	1	-	1	-	-	-	-	1

Neste suporte, 90% dos problemas de adesão são crónicos, dos quais 57% se verificam a nível geral e 43% a nível não-geral. O Branco 3 mostrou má adesão em todos os 15 casos em que foi utilizado, enquanto que o Branco 1 não mostrou qualquer problema de adesão em 7 dos 10 casos em que foi utilizado, o que pode sugerir que o Branco 1

tem em geral melhor adesão do que o Branco 3. O conjunto "Tinta B, Branco 3" apresentou 85% de má adesão crónica geral, contra apenas 22% no conjunto "Tinta A, Branco 1", o que sugere um melhor desempenho a nível de adesão do conjunto "Tinta A, Branco 1". A utilização de Retardadores, apesar de feita em casos isolados, não sugere qualquer alteração significativa na adesão. Os casos em que se utilizou apenas tinta B apresentaram má adesão não-crónica, ao contrário dos casos em que se utilizou o conjunto "Tinta B, Branco 3", que apresentaram todos má adesão crónica. Isto poderia sugerir que o Branco 3 tem um influência negativa na adesão da tinta B, no entanto esta análise é fortemente limitada pelo facto de que a extensão da amostra é muito diferente em cada situação. Por razões semelhante - extensões da amostra diferentes e/ou insuficientes em cada situação - não é possível fazer comparações entre as restantes situações.

De seguida será analisada a evolução da adesão de tinta em suporte OPP Transparente em dois dos casos representados na tabela acima. Os restantes casos podem ser encontrados no Anexo 1.

Amostra n.º 15:

Tabela 24 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 15

Suporte	OPP Transparente
Tintas e Vernizes	Tinta B, Branco 3
Tipo de Impressão	Interior

Tabela 25 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 15

Cor	Mancha	Mancha (%)
Preto	10	5
Cor fundo rosa	54	29
Cyan	17	9
Magenta	5	3
Amarelo	18	10
Branco	83	44

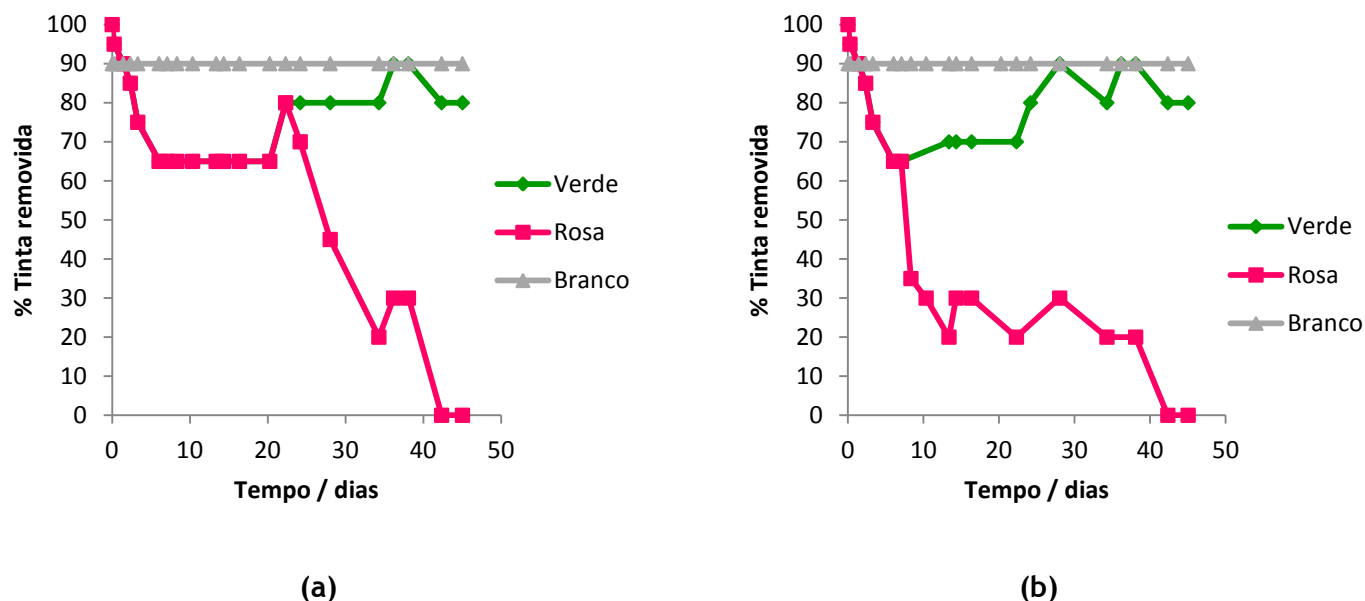


Figura 9 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 15 ao longo do tempo, usando: (a) fita castanha; (b) fita transparente

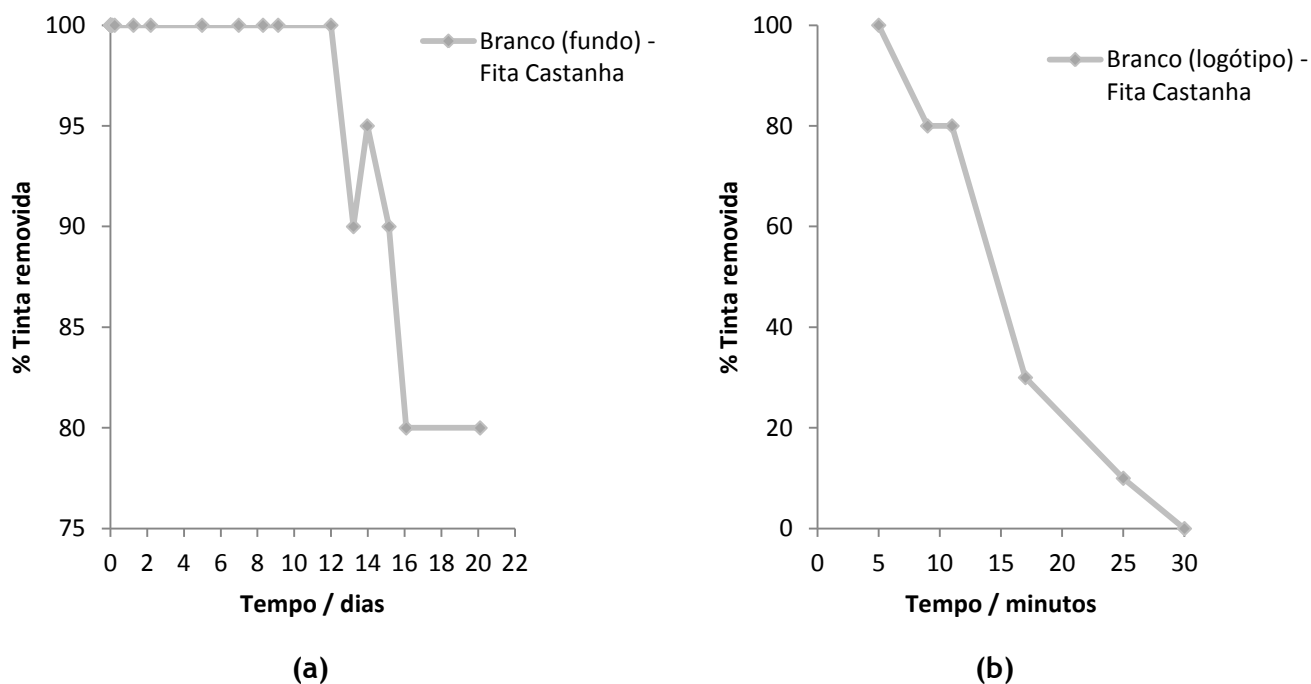
A cor branca apresentou má adesão crónica. A cor verde apresentou melhorias nos primeiros dias, mas depois a percentagem de tinta removida voltou a aumentar, o que pode ser explicado pela degradação do tratamento Corona ao longo do tempo. A única cor que mostrou melhorias efetivas foi o rosa, mas apenas ao fim de mais de 40 dias, tendo a sua evolução registado comportamentos distintos conforme a Fita Adesiva utilizada.

Amostra n.º 105:**Tabela 26 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 105**

Suporte	OPP Transparente
Tintas e Vernizes	Tinta B, Branco 3, Branco 2 (todos com cera)
Tipo de Impressão	Exterior

Tabela 27 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 105

Cor	Mancha	Mancha (%)
Branco Blanc logo	5	13
Branco Barra Translu fundo	15	38
Amarelo jaune	5	13
Vermelho rouge	5	13
Castanho 504 marron	5	13
Preto noir	5	13

**Figura 10 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 105 ao longo do tempo, relativamente às cores: (a) branco (fundo); (b) branco (logótipo)**

Os brancos de fundo e logótipo correspondem ao Branco 3 e 2, respetivamente. O Branco 2 saiu apenas registou problemas de adesão nos primeiros 30 minutos de análise, enquanto que o Branco 3 teve má adesão crónica. Além disso nenhuma das cores (amarelo, vermelho, castanho e preto) impressas por cima do Branco 2,

fazendo parte do logótipo, registou má adesão, sugerindo que o Branco 2 melhorou a adesão das outras tintas.

3.4.2.3. PP Cavitado Branco

Na tabela seguinte encontram-se os resultados da adesão relativamente às tintas e vernizes utilizados no suporte PP Cavitado Branco.

Tabela 28 - Resultados da adesão relativamente às tintas e vernizes utilizados no suporte PP Cavitado Branco

Tintas e vernizes utilizados	Total	Com problemas de adesão	Problemas de adesão (%)
Tinta B	2	2	100

Como se pode verificar pela análise da tabela acima, neste suporte foi utilizado o mesmo tipo de tinta em ambos os casos, não sendo possível fazer comparações quanto à sua influência na adesão.

De seguida será analisada a evolução da adesão de tinta em um dos dois casos em que se verificaram problemas de adesão em suporte PP Cavitado Branco. O restante caso encontra-se no Anexo 1.

Amostra n.º 128:

Tabela 29 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 128

Suporte	PP Cavitado Branco
Tintas e Vernizes	Tinta B
Tipo de Impressão	Exterior

Tabela 30 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 128

Cor	Mancha	Mancha (%)
Amarelo jaune	14	32
Magenta	5	11
Cyan	5	11
Azul bleu 072	20	45

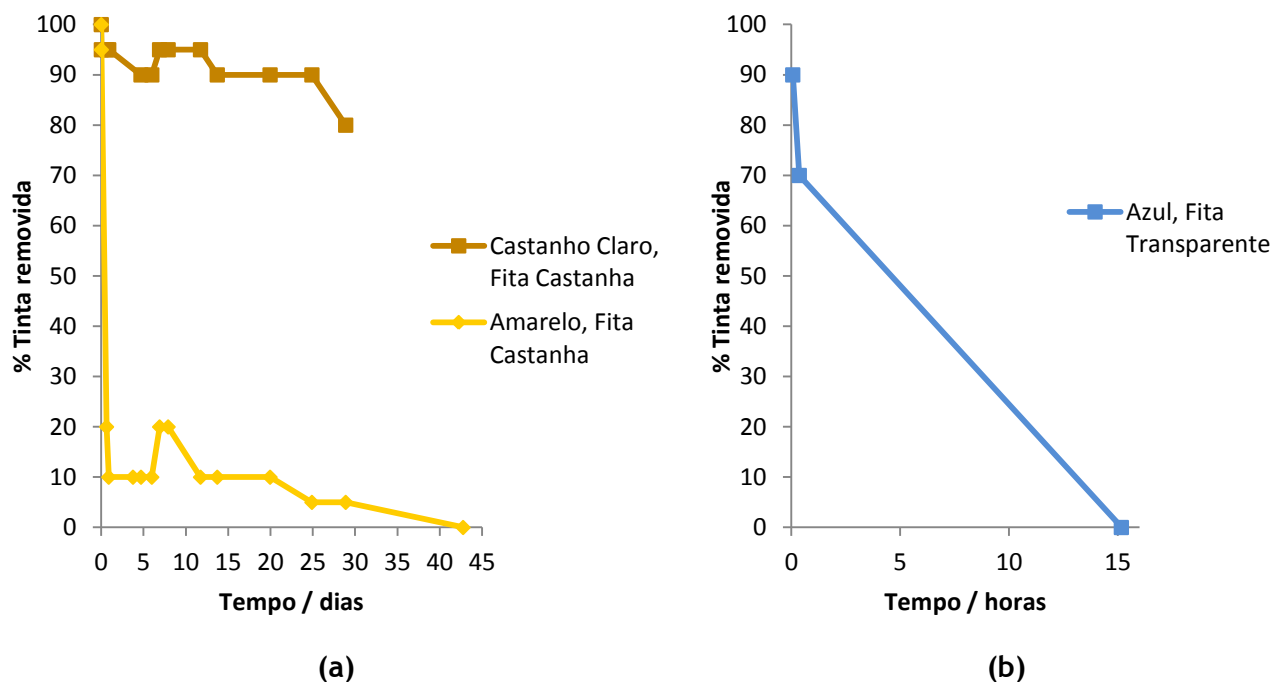


Figura 11 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 128 ao longo do tempo, relativamente às cores: (a) castanho claro e amarelo; (b) azul

Nesta amostra verificou-se má adesão em todas as cores, uma vez que o castanho claro é uma sobreposição de amarelo com magenta e o azul uma sobreposição de ciano com azul. No entanto a cor azul deixou de verificar problemas de adesão ao fim de 15 horas, enquanto que a cor castanha clara ainda apresentava uma elevada percentagem de tinta removida (80%) ao fim de 30 dias - momento a partir do qual deixou de ser possível analisar essa cor, uma vez que já não restava mais tinta desse tom na amostra. Já a cor amarela, que inicialmente apresentava péssima adesão (100 a 90% de tinta removida), teve melhoria drásticas (10% de tinta removida) nas primeiras 24 horas, mas apenas ao fim de 43 dias apresentou uma remoção de tinta de 0%. O facto de o material ser branco e opaco exige que a impressão seja exterior e dispensa, obviamente, o uso da cor branca.

3.4.2.4. PP Metalizado

Na tabela seguinte encontram-se os resultados da adesão relativamente às tintas e vernizes utilizados no suporte PP MET.

Tabela 31 - Resultados da adesão relativamente às tintas e vernizes utilizados no suporte PP MET

Tintas e vernizes utilizados	Total	Com problemas de adesão	Problemas de adesão (%)
Tinta B, Branco 2, Verniz Primário	1	1	100

Como se pode verificar pela análise da tabela acima, os problemas de adesão neste suporte resumem-se a um caso isolado (e peculiar, como será explicado de seguida), não sendo assim possível comparar o desempenho dos diferentes tipo de tinta e verniz utilizados.

De seguida será analisada a evolução da adesão de tinta no único caso em que se verificaram problemas de adesão em suporte PP MET.

Amostra n.º 123:

Tabela 32 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados, tipo de impressão e existência posterior de complexagem da amostra n.º 123

Suporte	PP MET
Tintas e Vernizes	Tinta B, Branco 2, Verniz Primário
Tipo de Impressão	Exterior
Complexagem	Não (<i>Simplex</i>)

Tabela 33 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 123

Cor	Mancha	Mancha (%)
Branco	100	58
Vermelho	72	42

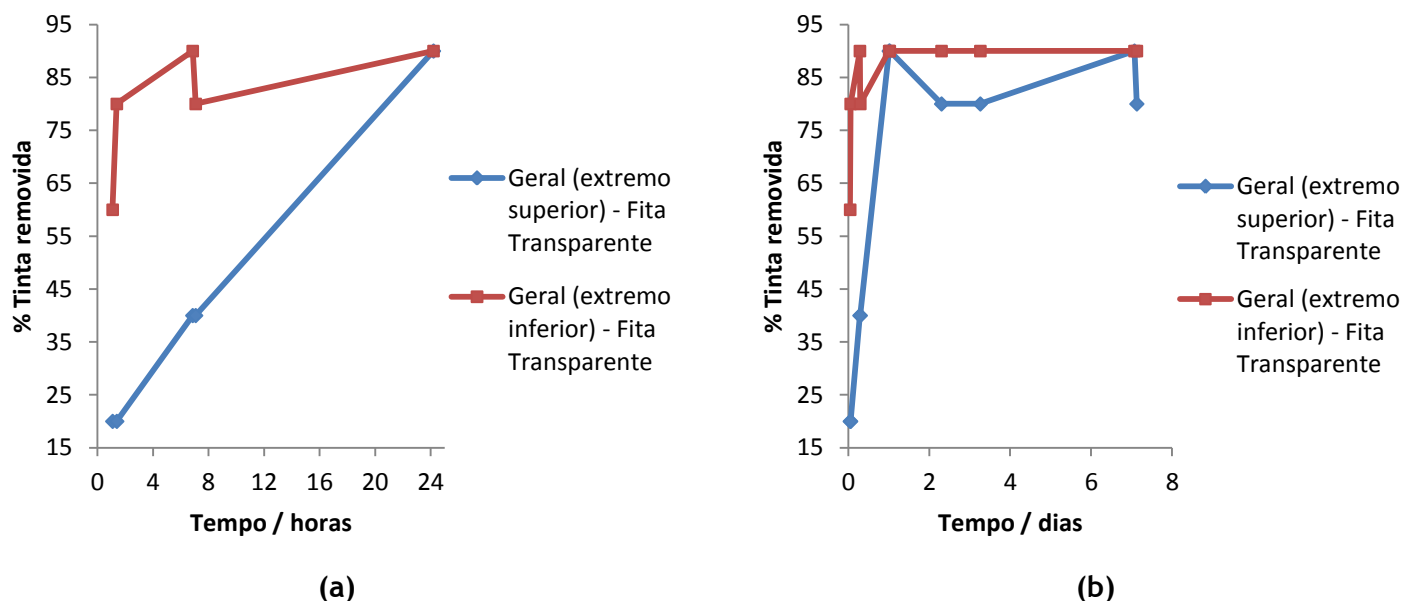


Figura 12 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 123 ao longo do tempo para: (a) Primeiras 24 horas; (b) Tempo total de análise

Esta amostra refere-se a um trabalho de teste. Ao contrário de outros trabalhos com metalização (PET Químico MET) em que existe complexagem posterior (permitindo que a metalização seja interior, ficando contida entre dois filmes), neste caso não há complexagem, tratando-se de um filme *simplex*. Por esta razão, o metalizado e a tinta são aplicados na face exterior do filme, pois caso contrário contactariam diretamente com o produto alimentar, o que não pode acontecer pois resulta em contaminação do alimento. O metalizado é aplicado em primeiro lugar, sendo a sua adesão permitida pelo tratamento de adesão aplicado ao filme. Desta forma, é necessária a utilização de um verniz primário, que vai uniformizar a superfície de metalizado, garantindo assim a adesão da tinta. Após a fase de teste, em que se verificaram problemas graves de adesão, concluiu-se que era necessário substituir o verniz primário. Após essa substituição, realizou-se o trabalho novamente, desta vez sem qualquer tipo de problemas de adesão.

No caso analisado, a falta adesão foi geral (igual em todas as cores), no entanto verificou-se uma diferença significativa entre a adesão nos extremos superior e inferior do filme. Para melhor entender este fenómeno, foram recolhidas amostras de áreas iguais nas regiões extremas superior e inferior do filme por forma a verificar a gramagem de "tinta + verniz primário + metalizado" em cada caso. Para isso pesaram-se, numa balança analítica, as amostras das extremidades do filme; de seguida removeu-se o conjunto "tinta + verniz primário + metalizado" com acetato de

etilo, restando apenas os filmes, agora transparentes, que foram pesados novamente. Por subtração, foi possível determinar a massa de "tinta + verniz primário + metalizado"; dividindo pela área, facilmente se calcula a gramagem de cada extremidade, verificando-se uma diferença de $0,28 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, sendo a gramagem maior no extremo inferior, como se pode verificar na Tabela 34.

Tabela 34 - Gramagem do conjunto "tinta + verniz primário + metalizado" em amostras das extremidades superior e inferior do filme (amostra n.º 123)

	Extremidade	
	Superior	Inferior
Área da amostra retirada (m^2)	0,005	0,005
Massa de Filme Impresso (g)	0,1708	0,1745
Massa de Filme após remoção de Tinta, Verniz e Metalizado (g)	0,1393	0,1416
Massa do conjunto "Tinta + Verniz + Metalizado" (g)	0,0315	0,0329
Gramagem do conjunto "Tinta + Verniz + Metalizado" ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)	6,30	6,58
Diferença de gramagem entre extremidades ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)	0,28	

Este facto poderá justificar a diferença de adesão nas extremidades, no entanto, após as primeiras 24 horas, esta diferença deixou de ser significativa, verificando-se uma adesão igualmente má em todo o filme. Tal ocorrência pode sugerir que a diferença de gramagem tem mais influência na adesão antes de a tinta estar completamente seca. De qualquer modo, e como já foi referido, a verdadeira causa da falta de adesão não foi a diferença de gramagem (que só surtiu efeitos nas primeiras 24 horas), mas sim o verniz primário.

3.4.3. Suporte PA

Das 22 amostras PA analisadas, 2 (9%) registaram problemas de adesão. Os resultados gerais da adesão de tinta nas amostras de suporte PA encontram-se na seguinte tabela.

Na tabela seguinte encontram-se os resultados da adesão relativamente às tintas e vernizes utilizados no suporte OPA.

Tabela 35 - Resultados da adesão relativamente às tintas e vernizes utilizados no suporte OPA

Tintas e vernizes utilizados	Total	Com problemas de adesão	Problemas de adesão (%)
Tinta A	2	0	0
Tinta D	1	0	0
Tinta A, Branco 1	13	2	15
Tinta A, Branco 1, Verniz Mate	5	0	0
Tinta D, Branco 1, Verniz Mate	1	0	0

Como se pode verificar pela análise da tabela acima, os problemas de adesão neste suporte resumem-se a dois casos isolados, não sendo assim possível comparar o desempenho dos diferentes tipo de tinta e verniz utilizados.

De seguida será analisada a evolução da adesão de tinta em um dos dois casos em que se verificaram problemas de adesão em suporte OPA. O restante caso encontra-se no Anexo 1.

Amostra n.º 57:

Tabela 36 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 57

Suporte	OPA
Tintas e Vernizes	Tinta A, Branco 1
Tipo de Impressão	Interior

Tabela 37 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 57

Cor	Mancha	Mancha (%)
Reflex blue	5	2
Verde vert 349	6	3
Verde vert 362	5	2
Vermelho rouge 485	5	2
Cyan	5	2
Magenta	5	2
Amarelo jaune	14	6
Branco blanc	186	81

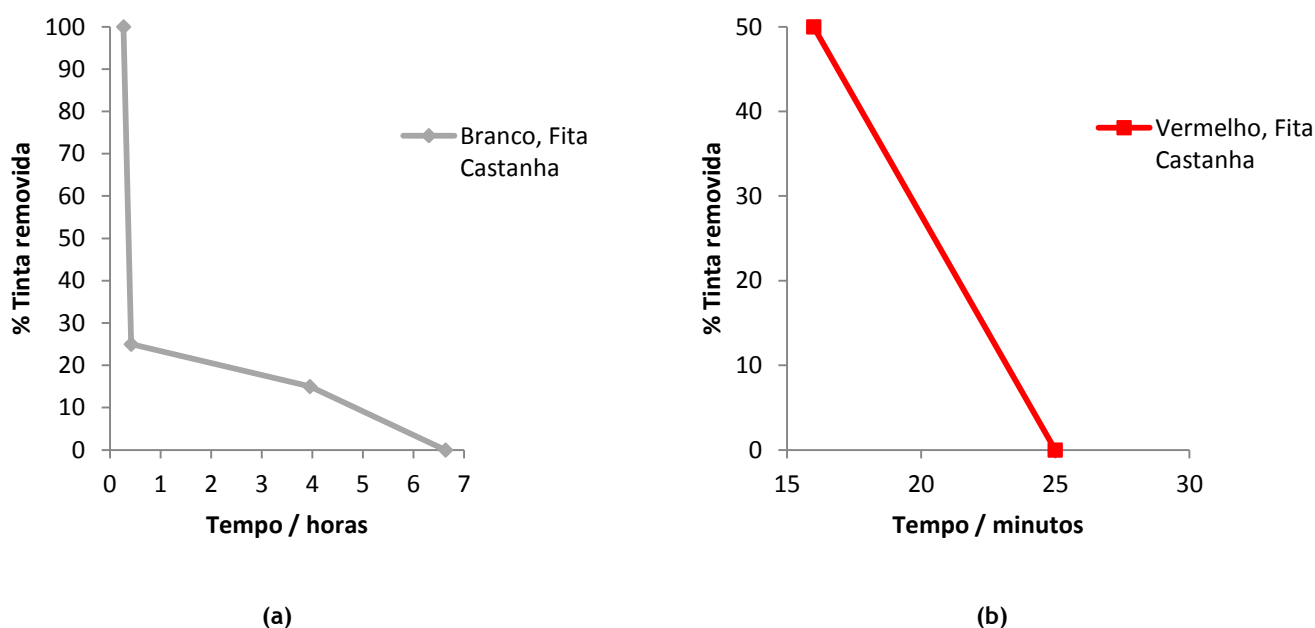


Figura 13 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 57 ao longo do tempo relativamente a: (a) cor branca; (b) cor vermelha

De um total de 8 cores, apenas o branco e o vermelho apresentaram problemas de adesão. A cor vermelha deixou de ter problemas de adesão ao fim de 25 minutos, o que só aconteceu para a cor branca ao fim de mais de 6 horas. O facto de a mancha de vermelho ser muito reduzida (2%) comparativamente com a de branco (81%) poderá explicar esta diferença, pois se o branco ocupa uma área muito superior no desenho, é natural que demore mais tempo a secar e a aderir corretamente ao suporte.

4. Conclusões

Geralmente, podem-se dividir os problemas de adesão em dois casos: crónicos e não-crónicos. Nos casos não-crónicos, a tinta apresenta boa adesão ao fim de algumas horas (excecionalmente dias), o que corresponde simplesmente ao tempo que a tinta precisou para secar (evaporação do solvente). Já nos casos crónicos, a tinta apresenta problemas de adesão ao fim de dias, semanas ou meses, além de que geralmente não apresenta qualquer melhoria ao longo do tempo, não se tratando portanto de um problema relacionado com o tempo de secagem da tinta, mas sim de um problema permanente de adesão causado por outros fatores.

O suporte PP é, sem dúvida, o que apresenta mais problemas de adesão - 96% das amostras PP testadas apresentaram problemas de adesão, enquanto que nos suportes PET e PA só se registaram 13% e 9% de problemas de adesão, respetivamente. Isto pode ser explicado pelo facto de o PP ter, naturalmente, uma energia livre de superfície de $32 \text{ dynes}\cdot\text{cm}^{-1}$, significativamente mais baixa do que os suportes PET e PA (43 e $46 \text{ dynes}\cdot\text{cm}^{-1}$, respetivamente) e também mais baixa do que a tensão superficial das tintas, que é de cerca de 36 a $38 \text{ dynes}\cdot\text{cm}^{-1}$. Por esta razão, mesmo após os tratamentos de adesão, será sempre, à partida, mais difícil garantir que o PP tenha uma diferença suficientemente superior de energia superficial livre relativamente à tensão superficial das tintas, dificultando a adesão das mesmas. Quanto aos tratamentos de adesão Químico e Corona, não é possível fazer comparações quanto à sua eficácia, pois o tratamento Químico é maioritariamente efetuado em PET, não havendo diferenças notáveis de adesão comparativamente com os PET's tratados com Corona.

Na avaliação da evolução da adesão ao longo do tempo, é difícil explicar o diferente comportamento de certas cores da mesma série (A, B, C ou D) pois apenas se sabe a que série pertencem, não havendo informação específica relativamente a cada cor, a não ser a sua mancha de cor. Uma mancha menor de cor não garante por si só uma melhor adesão, no entanto, em alguns casos de má adesão não-crónica, pode verificar-se que cores com manchas mais pequenas aderem mais rapidamente ao filme (secam mais rápido) do que cores com manchas maiores, o que é natural, pois se a cor ocupa uma área maior no desenho, possivelmente a secagem da tinta será mais lenta. Não há, porém, nenhuma relação clara entre manchas de cor e adesão.

Por ser o suporte onde se verificou o maior número de problemas de adesão e onde a amostra é também mais diversa, as informações de adesão do OPP Transparente são

as que melhor permitem tirar conclusões sobre o desempenho de tintas. Neste suporte, há evidências de que o Branco 1, que apenas apresentou problemas de adesão em 30% dos casos, teve em geral melhor desempenho do que o Branco 3, que apresentou problemas de adesão crônicos em todas as amostras testadas. Os dados também revelam que o conjunto "Tinta A, Branco 1" apresenta melhor desempenho do que o conjunto "Tinta B, Branco 3".

Isto pode ser explicado pelo facto de a Tinta A e o Branco 1 serem de base poliuretânica, utilizando poliuretano de alto peso molecular, um elastômero que confere uma elevada adesão à tinta, enquanto que a Tinta B e o Branco 3 são de base nitrocelulósica com auxílio de um poliuretano de baixo peso molecular, um plastificante que apenas confere flexibilidade à tinta.

Por razões de insuficiência de amostragem, não é possível tirar conclusões quanto ao desempenho das Tintas A e B quando usadas isoladamente.

Quanto às tintas C e D não é possível tirar conclusões: a Tinta C apenas foi utilizada em suporte PET Químico MET juntamente com a tinta B, representando 4 dos 5 casos de má adesão nesse suporte, pelo que não é possível comparar o seu desempenho com outras tintas; a Tinta D só foi utilizada em 3 do total de amostras analisadas, não revelando problemas de adesão em nenhuma delas, pelo que nada é possível concluir quanto ao seu desempenho.

Nos casos de impressão exterior onde se registaram problemas de adesão, como é o caso do suporte PET Químico MET, há evidências de que a utilização de um Verniz Mate melhora a adesão das tintas e dos brancos (no caso, das tintas B e C e do Branco 2). Isto pode ser explicado pelo facto de, nos casos de impressão exterior, o verniz ser aplicado por cima da tinta, agindo como uma cama protetora. Já na impressão interior, e uma vez que o verniz é sempre aplicado exteriormente, verniz e tinta não contactam diretamente, pois são aplicados em faces opostas do filme. Porém, quando o filme é rebobinado, a tinta e o verniz contactam indiretamente, pois ao "enrolar" o filme as faces interna e externa contactam entre si, o que poderia surtir algum efeito na adesão. No entanto, nada se pode concluir quanto à influência do Verniz Mate na impressão interior, pois de todos os casos de impressão interior onde foi utilizado Verniz Mate, apenas se verificaram dois casos de má adesão (não-crónica) no suporte PET ALOX, sendo esses dois casos os únicos para aquele suporte.

Relativamente ao Branco 2, este foi utilizado em 12 amostras, apenas de impressão exterior e maioritariamente em suporte PET Químico MET. Não se contabiliza o caso da amostra n.º 123, pois o problema de adesão estava a ser causado pelo verniz

primário, como já foi explicado. Em 9 desses casos, o Branco 2 não registou qualquer problema de adesão, e nos restantes 3 registou problemas não-crónicos que deixaram de se verificar num questão de horas, ou, em um dos casos, minutos. Apesar de não poder ser feita uma comparação direta com os outros brancos, pode afirmar-se que o Branco 2 demonstrou um bom desempenho a nível geral.

Quanto ao comportamento das tintas B e C quando utilizadas juntamente com o Branco 2, todos os casos em que houve problemas de adesão se referem a casos não-crónicos de má adesão das tintas. Além disso, é de salientar que na amostra n.º 105, em que o Branco 2 foi utilizado com Tinta B e com Branco 3, apenas se registou má adesão crónica no Branco 3 - isto porque, nesta amostra, o Branco 2 foi aplicado como base, mas apenas para a Tinta B, o que pode explicar a boa adesão da Tinta B comparativamente com a má adesão crónica do Branco 3. Estas situações sugerem que a utilização de Branco 2 melhora a adesão de outras tintas.

5. Avaliação do Trabalho Realizado

5.1. Objetivos Realizados

Na hora de fazer o balanço dos objetivos alcançados por via da realização projeto, considero ter alcançado os seguintes objetivos:

- do ponto de vista científico, concretamente na sua vertente académica e curricular, que foi mote do trabalho, consegui atingir algumas conclusões quanto aos fatores que influenciam e que mais favorecem a adesão de uma tinta num filme polimérico, bem assim quanto ao desempenho dos diferentes tipos de filmes poliméricos e quanto ao desempenho dos diferentes tipos de tintas;
- do ponto de vista pessoal, sinto que alcancei um nível de realização sem paralelo no ambiente académico, na medida em que a vivência quotidiana do pulsar de uma Empresa me transportou do plano meramente teórico do estudo universitário para o plano da realidade empresarial e de mercado, com toda a multitudine de experiências que tal proporciona, quer no âmbito das relações de trabalho, quer no domínio das interações que inevitavelmente também se estabelecem nas relações com diversos tipos de personalidades.

5.2. Limitações e Trabalho Futuro

Terminei esta experiência de estágio com a certeza de que seria sempre possível fazer um estudo mais completo sobre a adesão de tintas em filmes poliméricos.

Isto porque, como é óbvio, o estudo ficou limitado pelo material que me foi possível avaliar, ou seja: naturalmente, certos tipos de filmes e de tintas são mais frequentemente utilizados do que outros, o que, claramente, tem implicações a nível da análise e avaliação da amostra - não me é possível escolher concretamente que tipo de amostra quero avaliar, mas apenas selecionar, dentro da produção fabril diária, aquilo que considero conveniente e relevante avaliar para alcançar os meus objetivos.

Outra limitação prende-se com o facto de o resultado da percentagem de tinta removida ser atribuído visualmente, sem auxílio a qualquer tecnologia. Do mesmo modo, a remoção da fita adesiva é feita manualmente, pelo que não é rigorosamente

controlada a força aplicada para a remoção da mesma, fator que também influencia a percentagem de tinta removida.

Por outro lado, não eram raros os casos em que as Fitas Adesivas Castanha e Transparente removiam percentagens diferentes de tinta, dificultando a análise dos resultados. Havia inclusivamente amostras em que só com uma das fitas se conseguia avaliar a remoção de tinta, tendo a análise de ser restringida ao uso dessa fita.

Relativamente ao estudo da evolução da adesão ao longo do tempo, a periodicidade dos ensaios tinha de ser ajustada conforme o comportamento da amostra se revelasse constante ou não, pois testando com demasiada frequência desnecessariamente, rapidamente a amostra se "esgotava", sem que daí resultasse alguma conclusão.

As amostras testadas, eram, sempre que possível, amostras acabadas de imprimir, para que se pudesse acompanhar desde o início a evolução da adesão. No entanto, quando tal não era possível, eram testadas amostras que já tinham algumas horas, ficando sem se saber qual seria o seu comportamento inicial se tivesse havido a possibilidade de as testar "frescas".

Futuramente, poderiam ser estudadas alternativas que permitissem melhorar a adesão, principalmente nos trabalhos de impressão exterior, em que a tinta fica exposta a agressões, sendo por essa razão um caso mais preocupante a nível de problemas de adesão.

5.3. Apreciação Final

A experiência que acabo de viver, de contacto com o mundo real desta vertente da Engenharia Química, numa Empresa que considero estar na vanguarda do mercado das embalagens flexíveis, em que são utilizadas técnicas que requerem a correta adesão de tintas em filmes poliméricos, constituiu, sem dúvida, um ponto marcante do meu crescimento integral, isto é, enquanto estudante e enquanto indivíduo que se prepara para brevemente enfrentar uma vida profissional.

Bibliografia

1. Grupo Legal Embalagens, *A História das Embalagens*,
legalembalagens.com.br/noticias/, acessado em 10/08/2013
2. Centro Nacional de Embalagem, *A Embalagem conta a sua História*
www.protegeoqueebom.pt/2010/02/18/a-embalagem-counta-a-sua-historia/, acessado em 10/08/2013
3. Greensavers, *A história da embalagem: de 8.000 a.C. até 2013*,
<http://greensavers.sapo.pt/2013/03/17/a-historia-da-embalagem-de-8-000-a-c-ate-2013/>, acessado em 10/08/2013
4. Shvoong, *Breve história da embalagem*,
<http://pt.shvoong.com/humanities/theory-criticism/2149855-breve-hist%C3%B3ria-da-embalagem/>, acessado em 10/08/2013
5. Protege O Que É Bom, *A História da embalagem, parte 1 (10.000 a.C. / 1950)*
<http://www.protegeoqueebom.pt/2010/05/18/a-historia-da-embalagem-parte-1-10-000-a-c-%E2%80%93-1950/>, acessado em 10/08/2013
6. ESBUCP, *Capítulo I - Conceitos gerais sobre embalagens*,
www2.esb.ucp.pt/twt/embalagem/MyFiles/biblioteca/publicacoes/sebenta/seb11.pdf, acessado em 10/08/2013
7. Imerys Paper & Packaging, *Technical Guides - Rotogravure Printing*, www.imerys-paper.com/pdf/Technical_Guide_Rotogravure_Printing.pdf, acessado em 13/08/2013
8. Pearson Education, *Chapter 3 - Printing Processes*,
<http://vig.prenhall.com/samplechapter/0130997447.pdf>, acessado em 13/08/2013
9. Headley Pratt Consulting, *Understanding Plastic Film: Its Uses, Benefits and Waste Management Options*, *American Plastics Council, Inc.*, 1997
10. Crippa, A. *Estudo do Desempenho de Filmes Multicamadas em Embalagens Termoformadas*. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil, 2006.
11. Robertson, G.L. *Food Packaging: Module III: Chapter 5: Plastics Packaging*, University of Queensland, Brisbane, Australia, 2012.

12. Wikipedia, *Metallised film*, en.wikipedia.org/wiki/Metallised_film, acessado em 15/08/2013
13. BP filmes, *O que é Metalização*,
www.bpfilmes.com.br/index.php?option=com_content&view=article&id=100:o-que-e-metalizacao&catid=49:recomendacoes-tecnicas&Itemid=23, acessado em 16/08/2013
14. FlexFilm, *AlOx Coated Films*,
http://www.flexfilm.com/index.php?option=com_content&view=article&id=204&Itemid=60&lang=en, acessado em 16/08/2013
15. SINTOCHEM, *Inks for printing on plastic films*,
http://www.sintochem.it/SINTO_Inks.pdf, acessado em 13/08/2013
16. Zavisza, D.M. Nitrocellulose. In *Coatings Technology Handbook*, A.E. Tracton (Ed.), 3ªEd., Taylor & Francis Group, LLC, 2006.
17. Eastman, *Eastman cellulose esters - technical tip*,
www.eastman.com/Literature_Center/T/TT63.pdf , acessado em 18/08/2013
18. Wansbrough, H. *Printing Ink Technology and Manufacture*, X-Polymers-E-Printing inks, New Zealand Institute of Chemistry website,
http://nzic.org.nz/ChemProcesses/polymers/10E.pdf, acessado em 13/08/2013
19. Witman, G.C.P. *Tratamento superficial de filmes plásticos* (2010)
www.revistatecnologiagrafica.com.br/index.php?option=com_content&view=article&id=1481:tratamento-superficial-de-filmes-plasticos&catid=46:como-funciona&Itemid=183, acessado em 20/08/2013
20. Coltro, L.& Alves, R.M.V. *Tratamento superficial de filmes flexíveis por plasma*, Informativo CETEA, 13:2, Jornal de Plásticos,
www.jorplast.com.br/jpset01/pag10.html, acessado em 20/08/2013
21. Araújo, V.F. *Tratamento superficial de filmes co-extrudados de PE por descarga corona para adesão de tintas de impressão flexográfica*. Trabalho de Conclusão de Curso, Faculdade de Tecnologia da Zona Leste, São Paulo, Brasil, 2011.
22. Mendes, L.H.& Sinézio, J.C.C. Efeitos do Tratamento Corona em Filmes de Poliéster, VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2005

Anexo 1 - Evolução da Adesão ao Longo Tempo

1.1. PET Químico Metalizado

Amostra n.º 7:

Tabela 38 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 7

Suporte	PET Químico MET
Tintas e Vernizes	Tinta B
Tipo de Impressão	Exterior

Tabela 39 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 7

Cor	Mancha	Mancha (%)
Vermelho	85	94
Preto	5	6

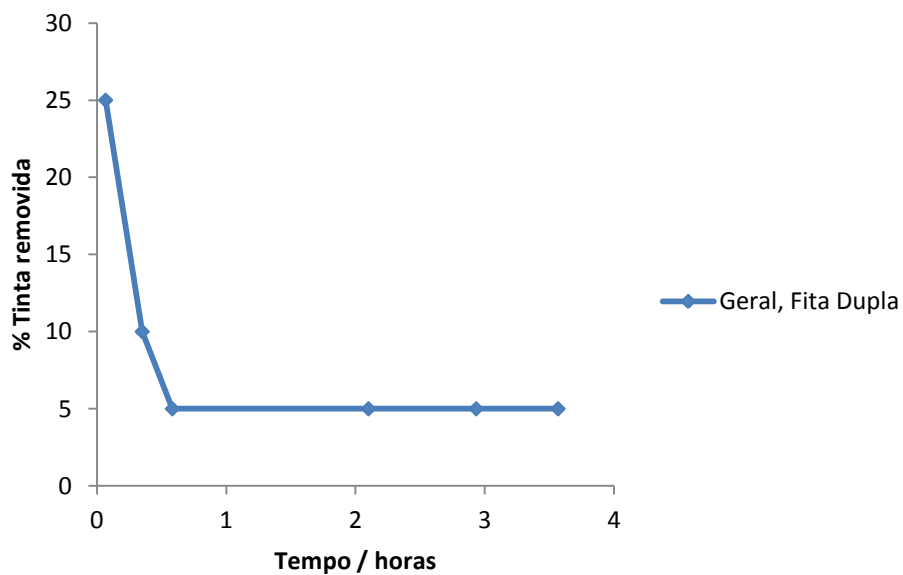


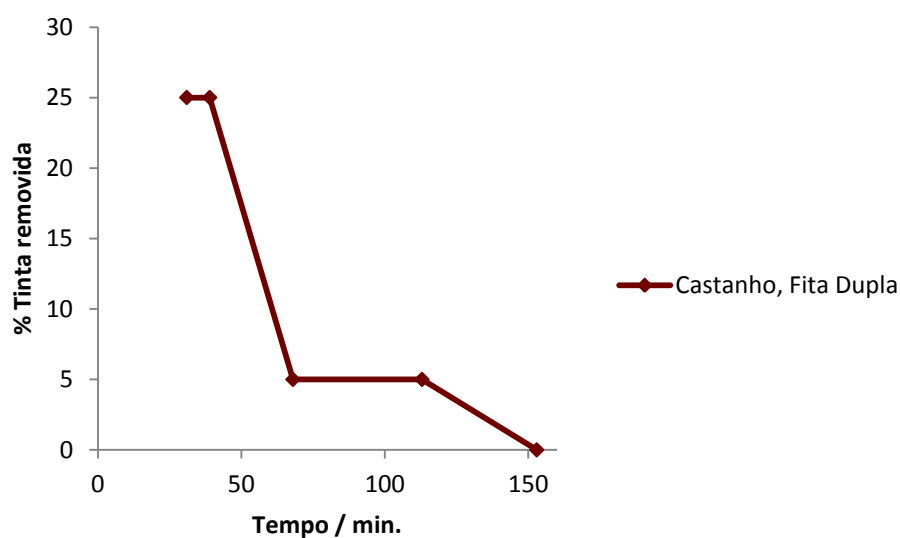
Figura 14 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 7 ao longo do tempo

Amostra n.º 13:**Tabela 40 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 13**

Suporte	PET Químico MET
Tintas e Vernizes	Tinta B, Tinta C, Branco 2, Verniz Mate
Tipo de Impressão	Exterior

Tabela 41 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 13

Cor	Mancha	Mancha (%)
Branco white	100	69
Amarelo yellow	16	11
Magenta	12	8
Cyan	5	3
Preto black	7	5
Castanho MS0507740C	5	3

**Figura 15 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 13 ao longo do tempo**

Amostra n.º 21:

Tabela 42 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 21

Suporte	PET Químico MET
Tintas e Vernizes	Tinta B, Tinta C, Branco 2
Tipo de Impressão	Exterior

Tabela 43 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 21

Cor	Mancha	Mancha (%)
Branco white	63	52
Amarelo 7409 yellow	7	6
Magenta	5	4
Azul 287 blue	23	19
Azul 2768 blue	23	19

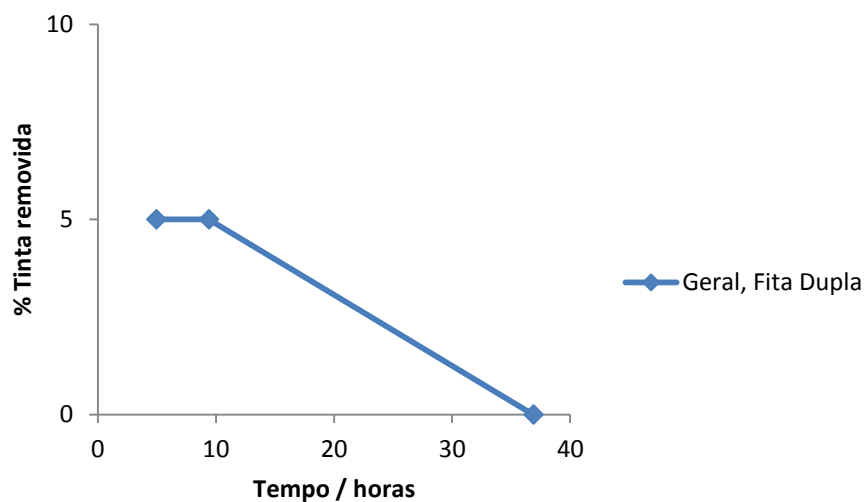


Figura 16 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 21 ao longo do tempo

1.2. PET ALOX

Amostra n.º 132:

Tabela 44 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 132

Suporte	PET ALOX
Tintas e Vernizes	Tinta A, Branco 1, Verniz Mate
Tipo de Impressão	Interior

Tabela 45 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 132

Cor	Mancha	Mancha (%)
Preto noir	8	4
Cyan	38	19
Magenta	21	10
Amarelo jaune	7	3
Castanho marron 483	25	12
Marron outline	5	2
Branco blanc	100	49

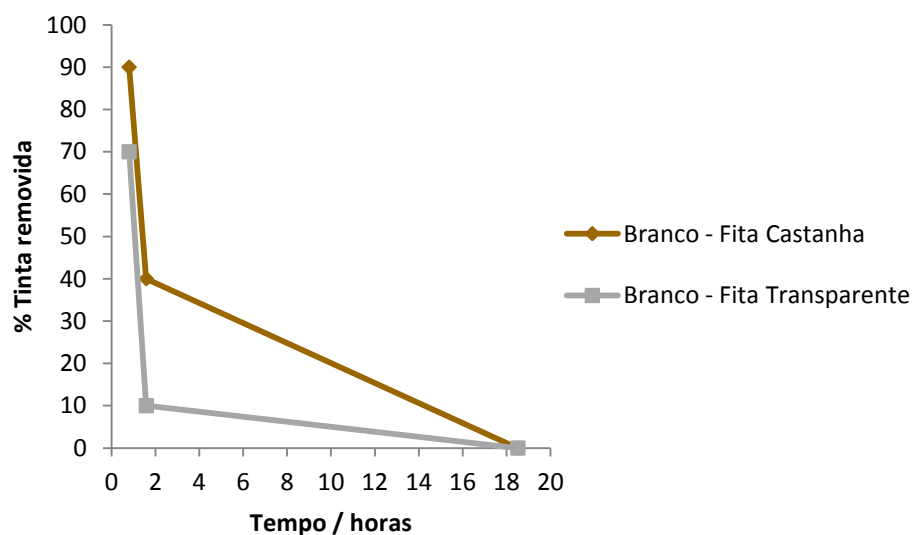


Figura 17 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 132 ao longo do tempo

1.3. PP Mate

Amostra n.º 1:

Tabela 46 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 1

Suporte	PP Mate
Tintas e Vernizes	Tinta A
Tipo de Impressão	Interior

Tabela 47 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 1

Cor	Mancha	Mancha (%)
Preto noir	5	5
Cyan	5	5
Magenta	5	5
Amarelo jaune	7	7
Laranja Orange 021	5	5
Violeta violet 267	70	72

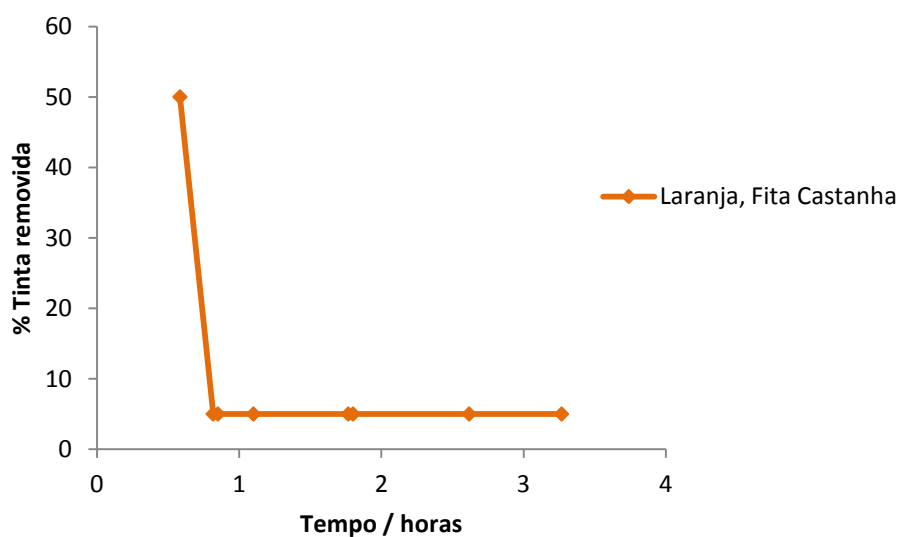


Figura 18- Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 1 ao longo do tempo

Amostra n.º 38:

Tabela 48 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 38

Suporte	PP Mate
Tintas e Vernizes	Tinta A
Tipo de Impressão	Interior

Tabela 49 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 38

Cor	Mancha	Mancha (%)
Ouro or	5	6
Preto noir	24	28
Vermelho rouge	5	6
Castanho marron	5	6
Cyan	11	13
Magenta	19	22
Amarelo jaune	17	20

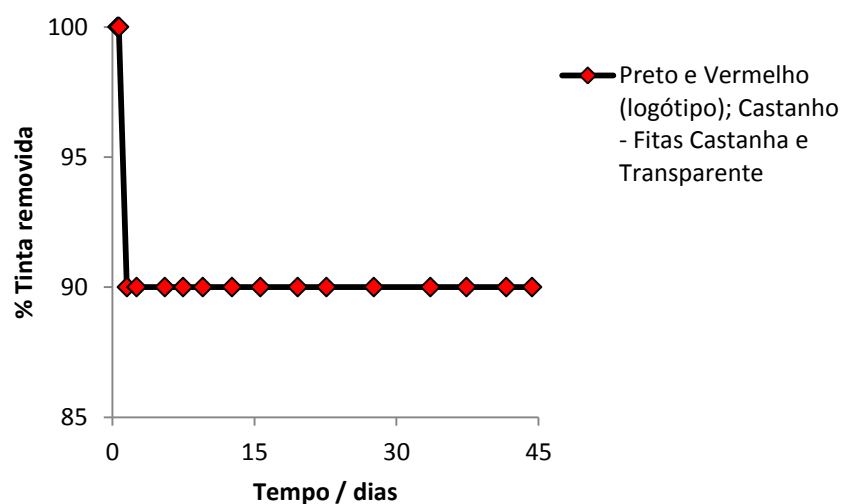


Figura 19 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 38 ao longo do tempo

Amostra n.º 58:

Tabela 50 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 58

Suporte	PP Mate
Tintas e Vernizes	Tinta A
Tipo de Impressão	Interior

Tabela 51 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 58

Cor	Mancha	Mancha (%)
Preto noir	5	3
Verde 365c vert	5	3
Vermelho 485 rouge	5	3
Cyan	71	42
Magenta	7	4
Amarelo jaune	75	45

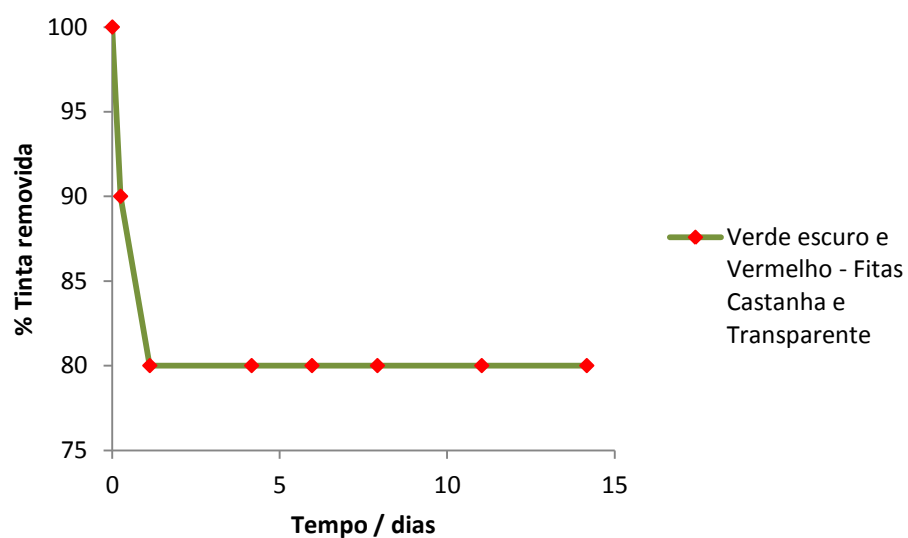


Figura 20 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 58 ao longo do tempo

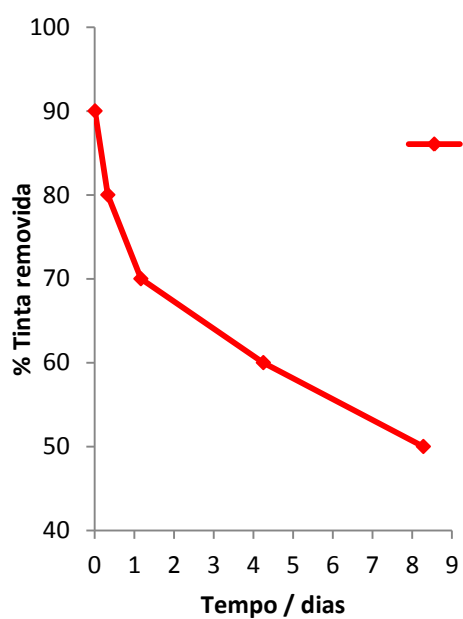
Amostra n.º 113:

Tabela 52 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 113

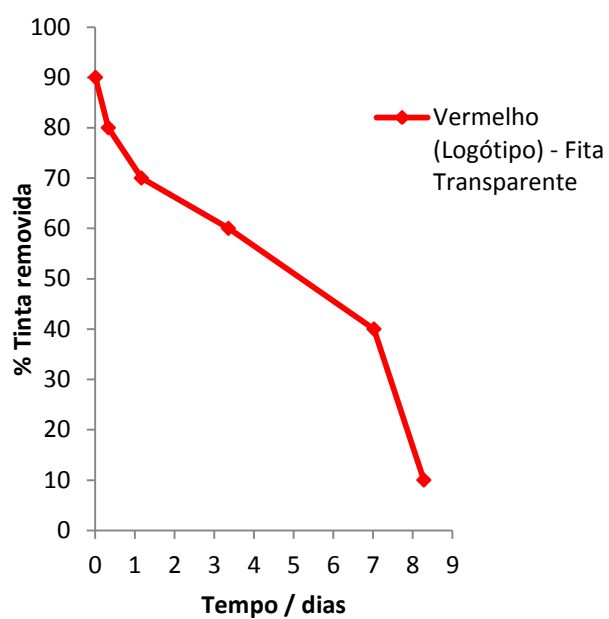
Suporte	PP Mate
Tintas e Vernizes	Tinta A
Tipo de Impressão	Interior

Tabela 53 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 113

Cor	Mancha	Mancha (%)
Verde vert 355	5	4
Vermelho rouge 485	5	4
Preto noir	5	4
Cyan	30	23
Magenta	5	4
Amarelo jaune	83	62



(a)



(b)

Figura 21 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 113 ao longo do tempo para: (a) fita castanha; (b) fita transparente

Amostra n.º 76:

Tabela 54 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 76

Suporte	PP Mate
Tintas e Vernizes	Tinta A, Branco 1
Tipo de Impressão	Interior

Tabela 55 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 76

Cor	Mancha	Mancha (%)
Castanho	16	8
Vermelho	49	23
Ocre	5	2
Amarelo	5	2
Rosa fundo	64	30
Branco	72	34

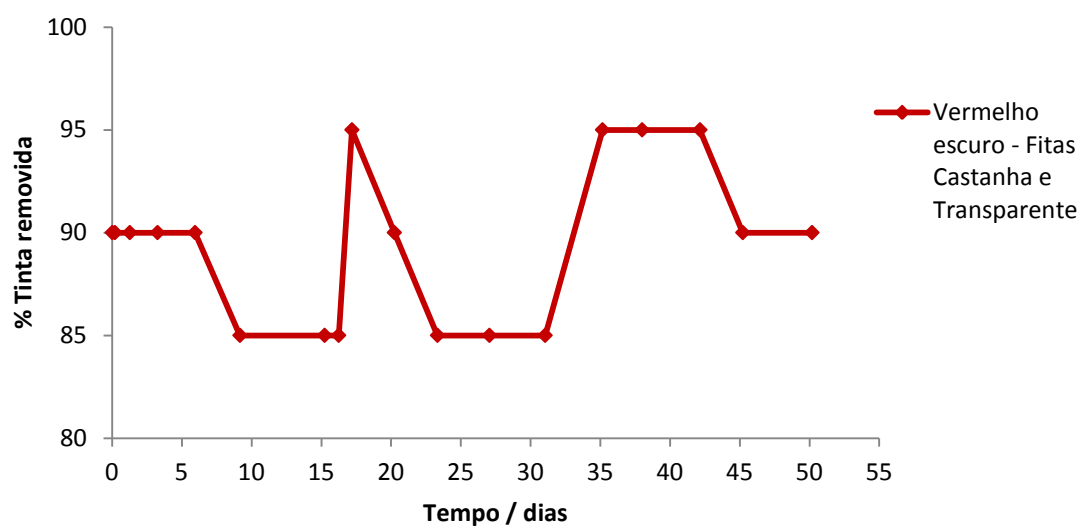


Figura 22 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 76 ao longo do tempo

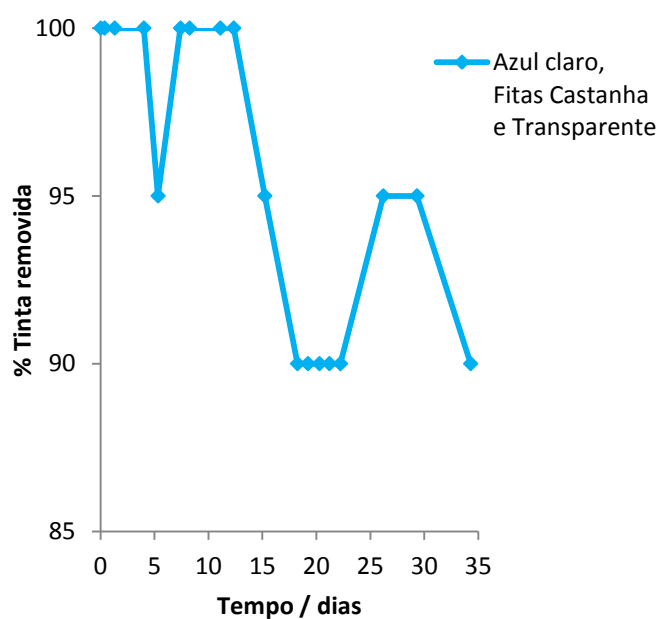
Amostra n.º 108:

Tabela 56 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 108

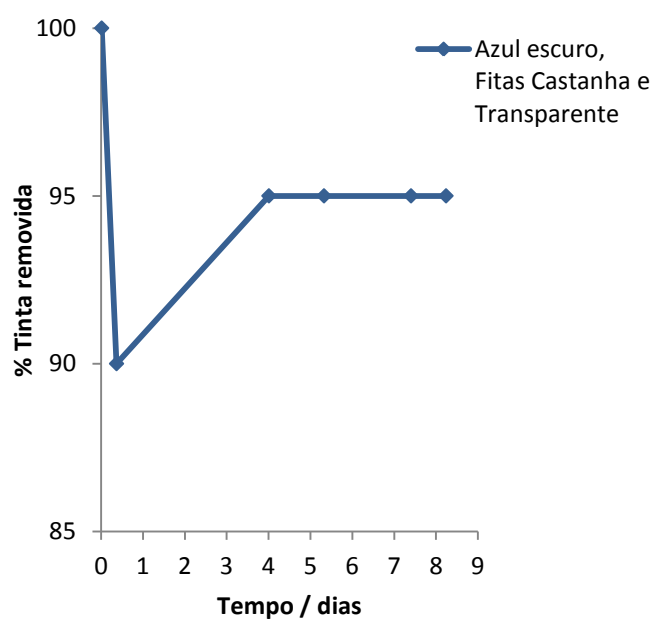
Suporte	PP Mate
Tintas e Vernizes	Tinta A, Branco 1
Tipo de Impressão	Interior

Tabela 57 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 108

Cor	Mancha	Mancha (%)
Azul esc	34	32
Azul	59	55
Vermelho	1	1
Branco	13	12



(a)



(b)

Figura 23 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 108 ao longo do tempo relativamente às cores: (a) azul claro; (b) azul escuro

Amostra n.º 93:

Tabela 58 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 93

Suporte	PP Mate
Tintas e Vernizes	Tinta A, Branco 1, Retardador
Tipo de Impressão	Interior

Tabela 59 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 93

Cor	Mancha	Mancha (%)
Preto noir	8	4
Verde vert 348	11	5
Castanho textos marron 47	5	2
Vermelho rouge 485	5	2
Cyan	12	6
Magenta	25	12
Amarelo jaune	45	21
Branco blanc	100	47

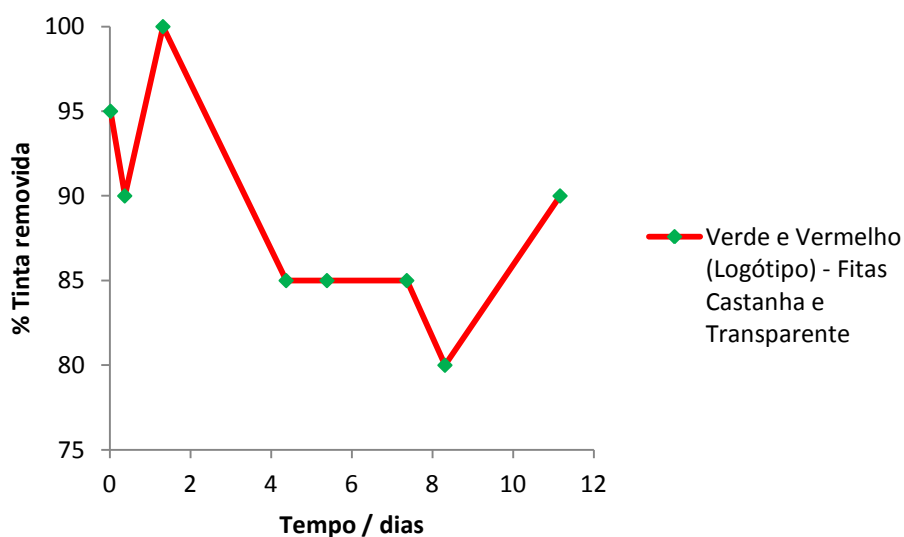


Figura 24 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 93 ao longo do tempo

Amostra n.º 122:

Tabela 60 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 122

Suporte	PP Mate
Tintas e Vernizes	Tinta B, Branco 3
Tipo de Impressão	Interior

Tabela 61 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 122

Cor	Mancha	Mancha (%)
Ouro 871c	5	3
Preto	76	40
Castanho lover	6	3
Vermelho	5	3
Branco	97	51

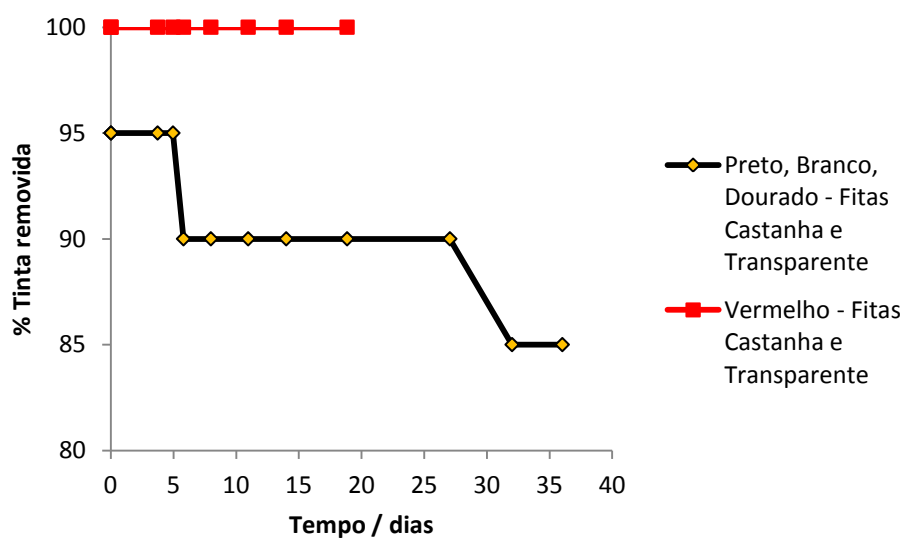


Figura 25 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 122 ao longo do tempo

1.4. OPP Transparente

Amostra n.º 10:

Tabela 62 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 10

Suporte	OPP Transparente
Tintas e Vernizes	Tinta B, Branco 3
Tipo de Impressão	Interior

Tabela 63 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 10

Cor	Mancha	Mancha (%)
Verde 3435	5	4
Ouro	5	4
Preto	5	4
Vermelho 199	5	4
Magenta	5	4
Verde 376	29	26
Amarelo	5	4
Branco	53	47

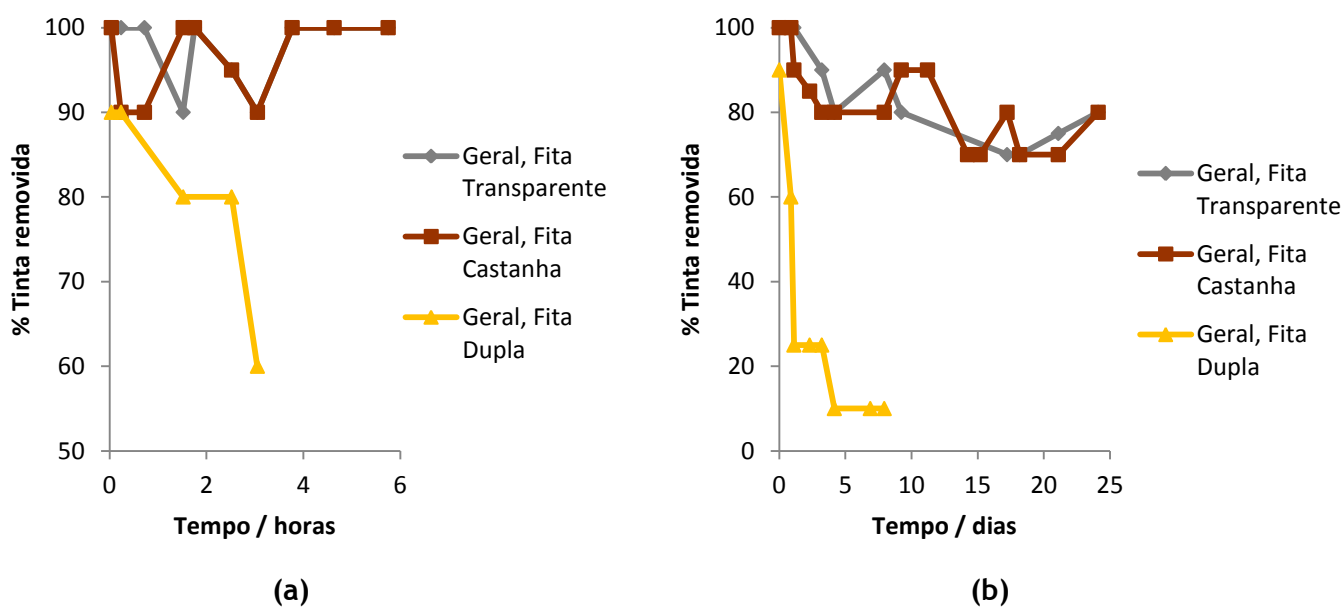


Figura 26 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 10 ao longo do tempo para: (a) primeiras horas de análise; (b) tempo total de análise

Amostra n.º 32:

Tabela 64 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 32

Suporte	OPP Transparente
Tintas e Vernizes	Tinta B, Branco 3
Tipo de Impressão	Interior

Tabela 65 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 32

Cor	Mancha	Mancha (%)
Preto	5	6
Vermelho	31	37
Verde Bandeira	5	6
Verde Semáforos	5	6
Branco	37	45

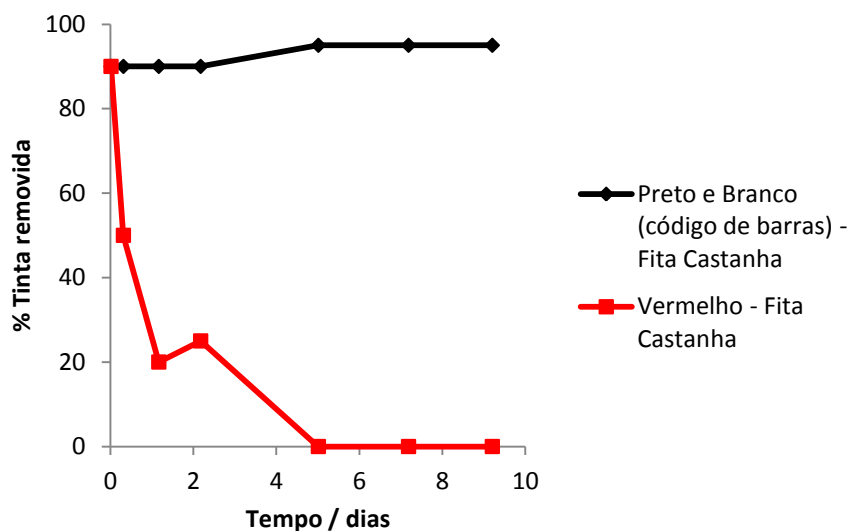


Figura 27 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 32 ao longo do tempo

Amostra n.º 47:

Tabela 66 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 47

Suporte	OPP Transparente
Tintas e Vernizes	Tinta B, Branco 3
Tipo de Impressão	Interior

Tabela 67 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 47

Cor	Mancha	Mancha (%)
Vermelho	52	33
Preto	5	3
Cyan	5	3
Magenta	5	3
Amarelo	8	5
Branco	85	53

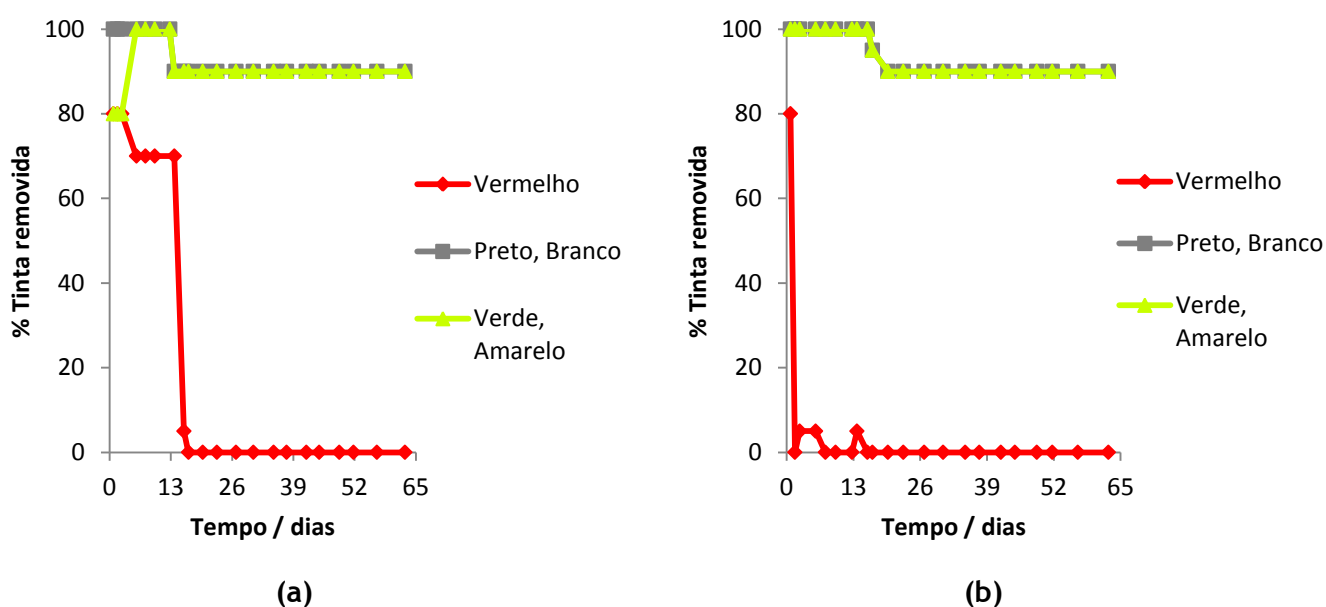


Figura 28 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 47 ao longo do tempo utilizando: (a) fita castanha; (b) fita transparente

Amostra n.º 53:

Tabela 68 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 53

Suporte	OPP Transparente
Tintas e Vernizes	Tinta B, Branco 3
Tipo de Impressão	Interior

Tabela 69 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 53

Cor	Mancha	Mancha (%)
Preto	6	5
Verde	5	4
Cyan	5	4
Magenta	9	7
Amarelo	6	5
Branco	90	74

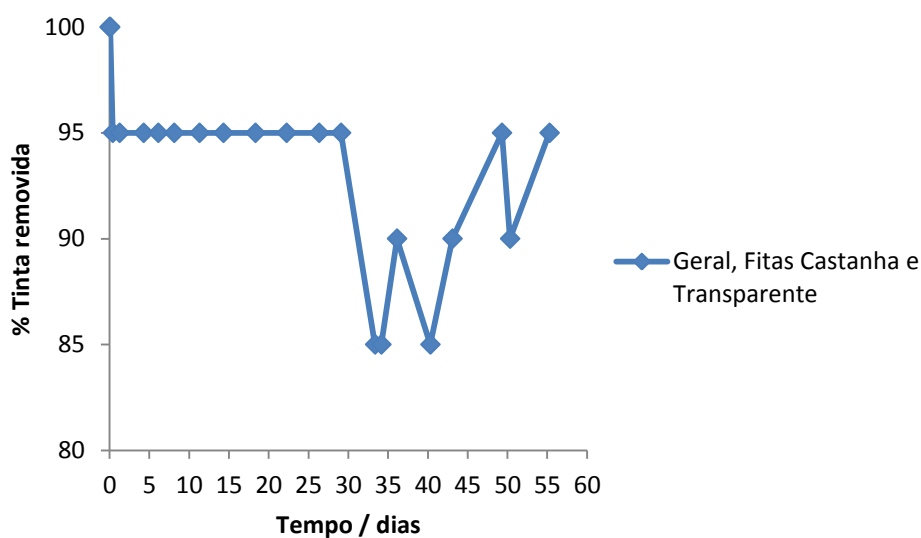


Figura 29 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 53 ao longo do tempo

Amostra n.º 54:

Tabela 70 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 54

Suporte	OPP Transparente
Tintas e Vernizes	Tinta B, Branco 3
Tipo de Impressão	Interior

Tabela 71 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 54

Cor	Mancha	Mancha (%)
Preto	5	2
Verde 349	41	20
Cyan	25	12
Magenta	5	2
Amarelo	39	19
Branco	88	43

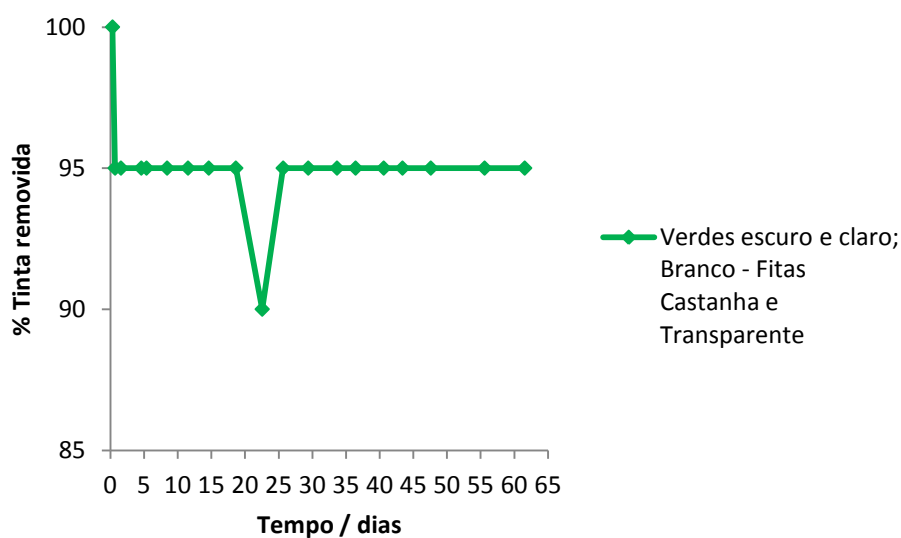


Figura 30 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 54 ao longo do tempo

Amostra n.º 70:

Tabela 72 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 70

Suporte	OPP Transparente
Tintas e Vernizes	Tinta B, Branco 3
Tipo de Impressão	Exterior

Tabela 73 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 70

Cor	Mancha	Mancha (%)
Branco blanc	5	12
Laranja orange 123	8	19
Bordeaux 77/82/37	10	23
Vermelho rouge 485	5	12
Castanho marron 95/9	5	12
Azul bleu 072	5	12
Preto noir	5	12

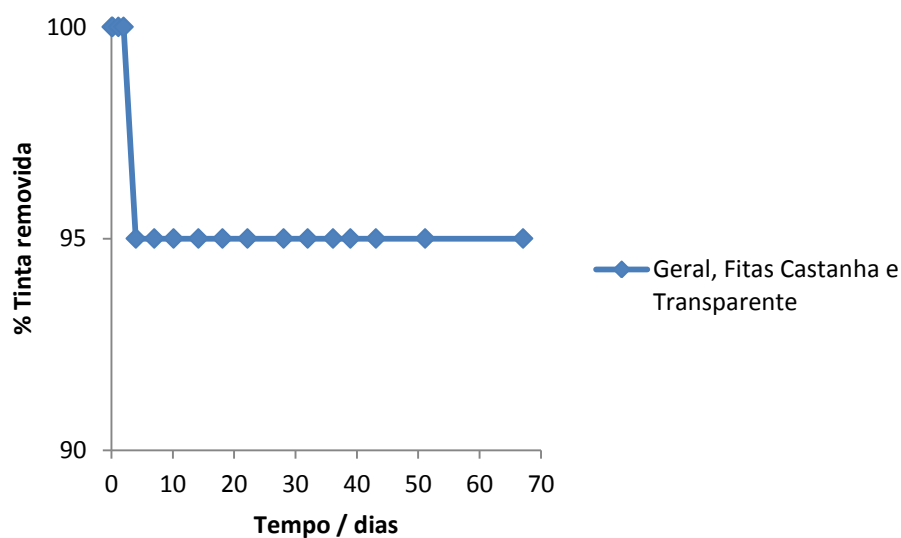


Figura 31 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 70 ao longo do tempo

Amostra n.º 77:

Tabela 74 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 77

Suporte	OPP Transparente
Tintas e Vernizes	Tinta B, Branco 3
Tipo de Impressão	Interior

Tabela 75 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 77

Cor	Mancha	Mancha (%)
Preto	18	8
Cyan	23	10
Magenta	55	24
Amarelo	31	13
Vermelho 485	5	2
Branco	100	43

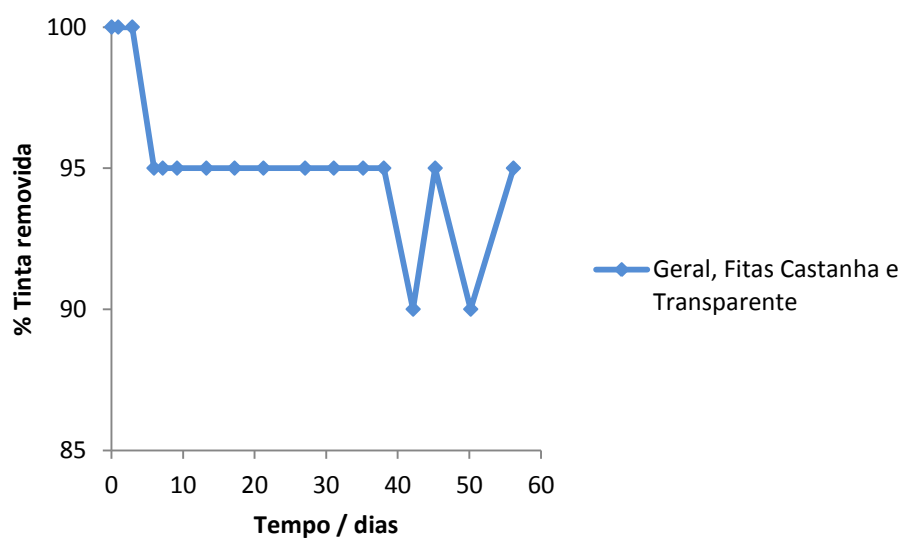


Figura 32 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 77 ao longo do tempo

Amostra n.º 92:

Tabela 76 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 92

Suporte	OPP Transparente
Tintas e Vernizes	Tinta B, Branco 3
Tipo de Impressão	Interior

Tabela 77 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 92

Cor	Mancha	Mancha (%)
Azul 280	5	2
Preto	28	12
Vermelho 485	73	32
Amarelo 116	7	3
Cyan	5	2
Magenta	5	2
Amarelo	6	3
Branco	100	44

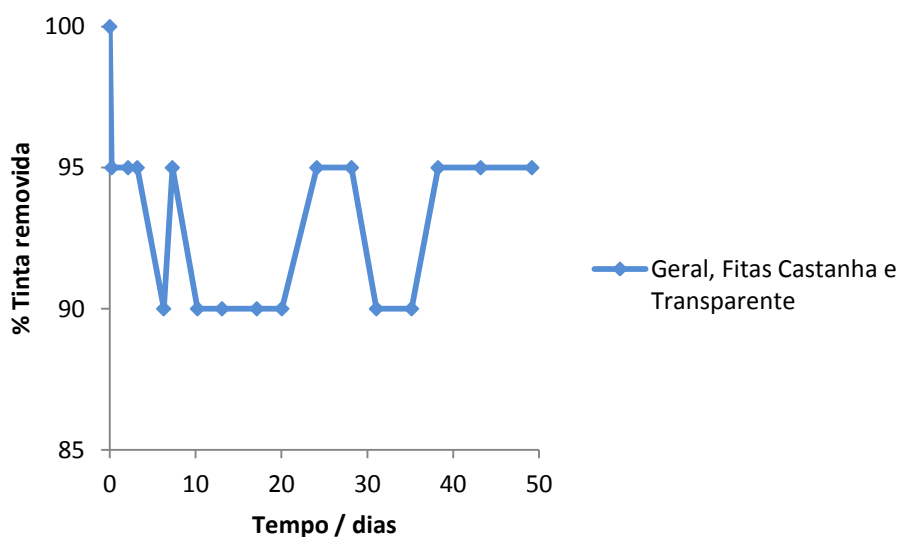


Figura 33 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 92 ao longo do tempo

Amostra n.º 98:

Tabela 78 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 98

Suporte	OPP Transparente
Tintas e Vernizes	Tinta B, Branco 3
Tipo de Impressão	Exterior

Tabela 79 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 98

Cor	Mancha	Mancha (%)
Branco blanc	98	51
Verde fundo vert fond	54	28
Amarelo jaune	9	5
Vermelho rouge	18	9
Cyan	5	3
Azul escuro bleu foncé	5	3
Preto noir	5	3

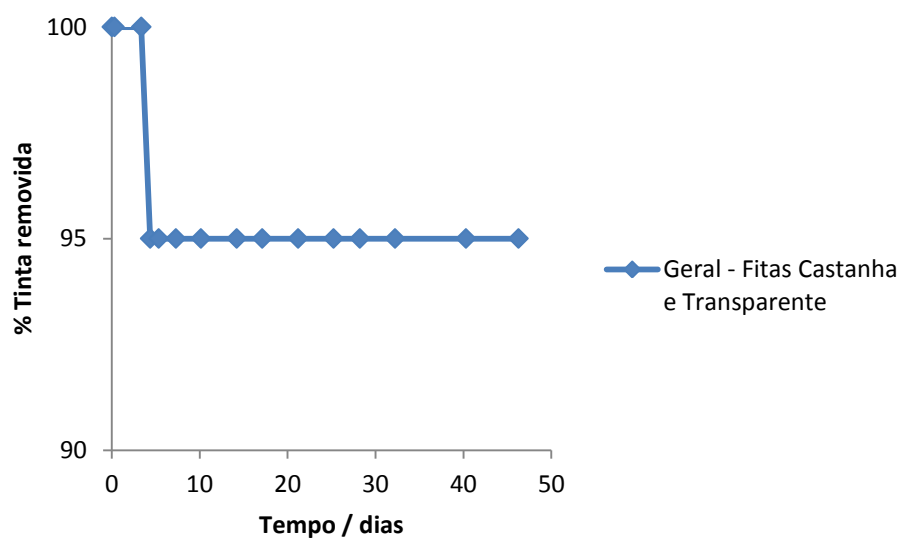


Figura 34 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 98 ao longo do tempo

Amostra n.º 114:

Tabela 80 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 114

Suporte	OPP Transparente
Tintas e Vernizes	Tinta B, Branco 3
Tipo de Impressão	Exterior

Tabela 81 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 114

Cor	Mancha	Mancha (%)
Branco	15	43
Amarelo	7	20
Vermelho	6	17
Azul	7	20

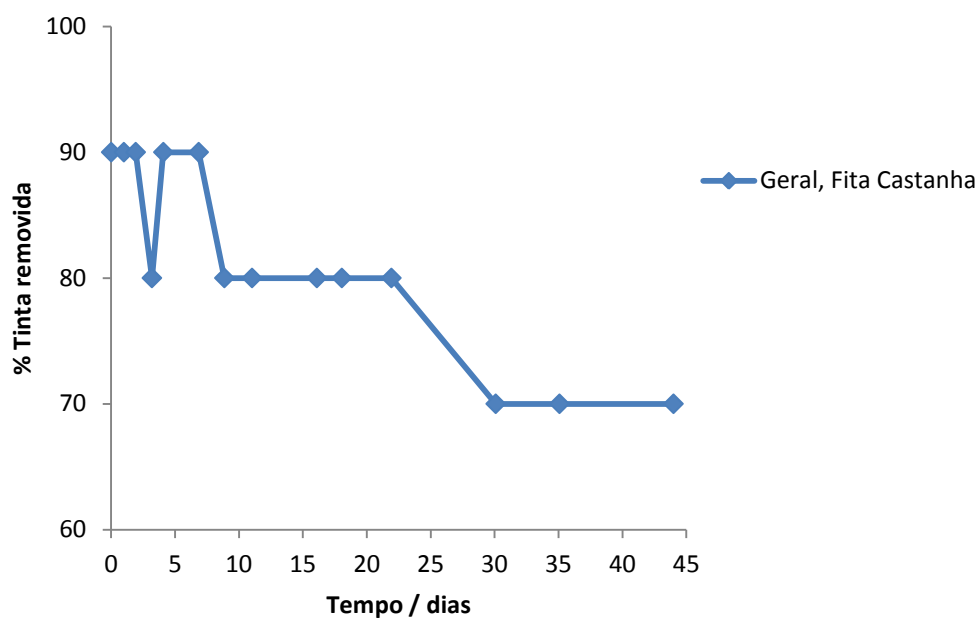


Figura 35 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 114 ao longo do tempo

Amostra n.º 116:

Tabela 82 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 116

Suporte	OPP Transparente
Tintas e Vernizes	Tinta B, Branco 3
Tipo de Impressão	Interior

Tabela 83 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 116

Cor	Mancha	Mancha (%)
Ouro	5	4
Azul	49	42
Branco	64	54

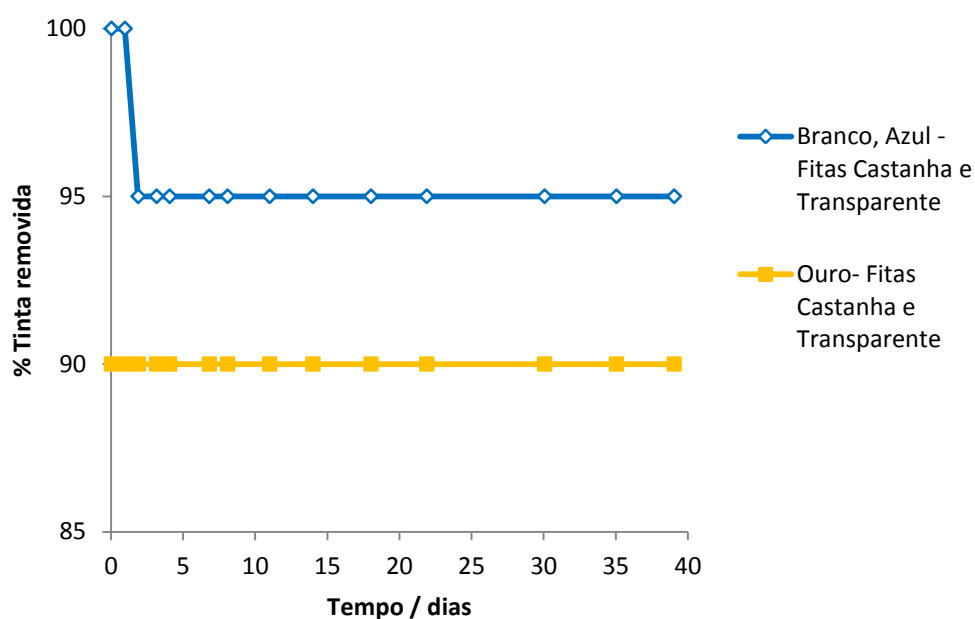


Figura 36 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 116 ao longo do tempo

Amostra n.º 130:

Tabela 84 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 130

Suporte	OPP Transparente
Tintas e Vernizes	Tinta B, Branco 3
Tipo de Impressão	Interior

Tabela 85 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 130

Cor	Mancha	Mancha (%)
Ouro	5	5
Castanho	15	14
Preto	5	5
Vermelho	20	19
Cyan	5	5
Magenta	5	5
Amarelo	5	5
Branco	45	43

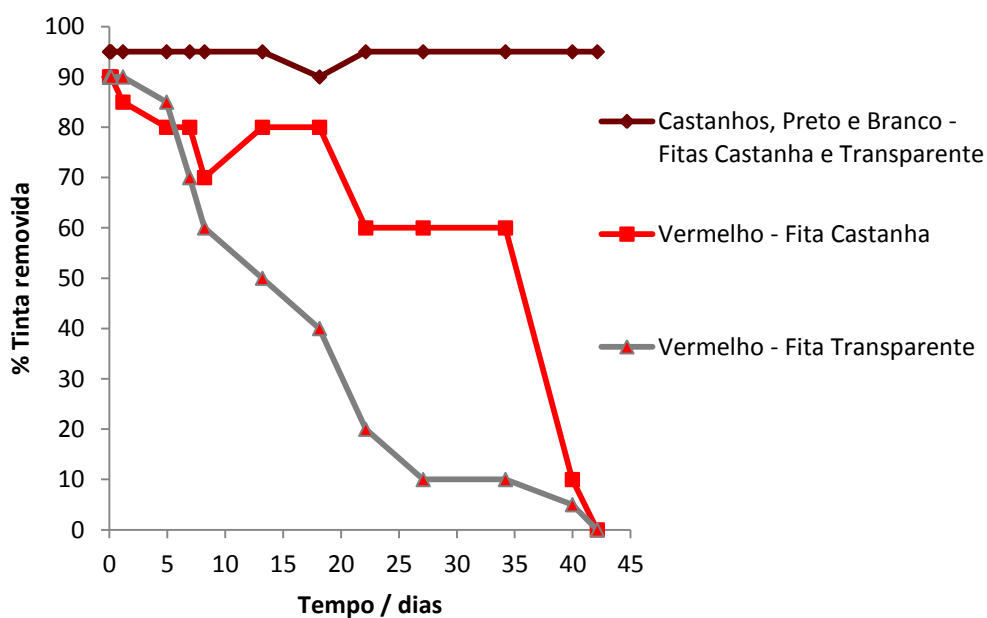


Figura 37 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 130 ao longo do tempo

Amostra n.º 19:

Tabela 86 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 19

Suporte	OPP Transparente
Tintas e Vernizes	Tinta A, Branco 1
Tipo de Impressão	Interior

Tabela 87 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 19

Cor	Mancha	Mancha (%)
Azul Reflex blue	7	5
Vermelho rouge	5	4
Preto noir	10	7
Cyan	25	18
Magenta	8	6
Amarelo jaune	26	19
Branco blanc	59	42

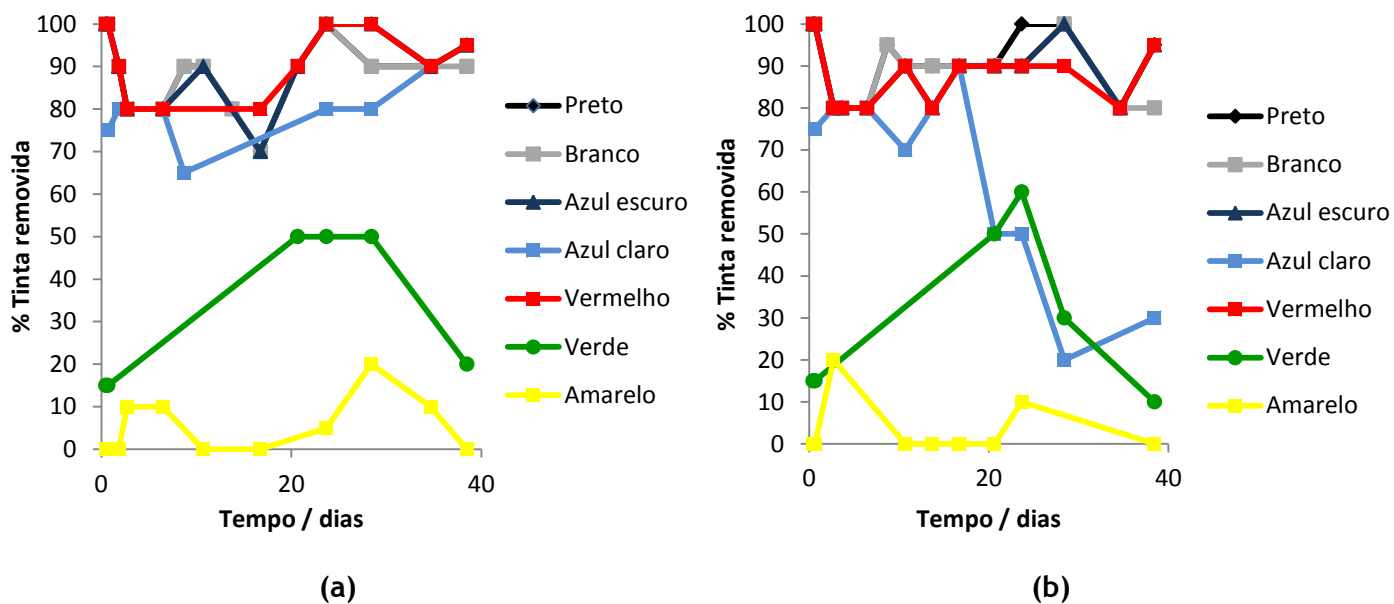


Figura 38 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 19 ao longo do tempo utilizando: (a) fita castanha; (b) fita transparente

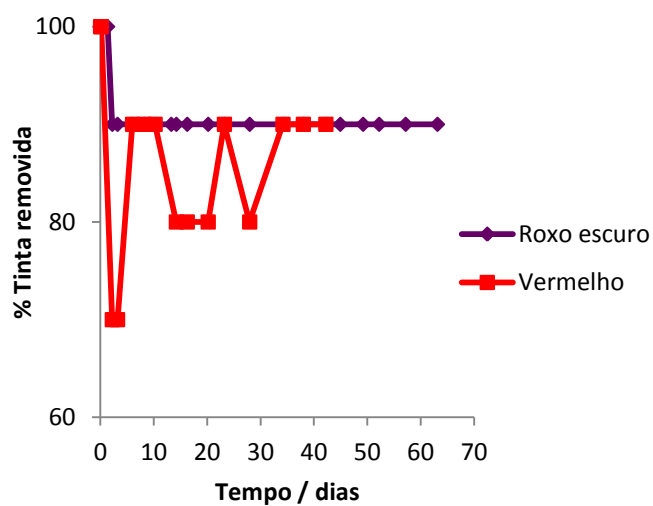
Amostra n.º 22:

Tabela 88 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 22

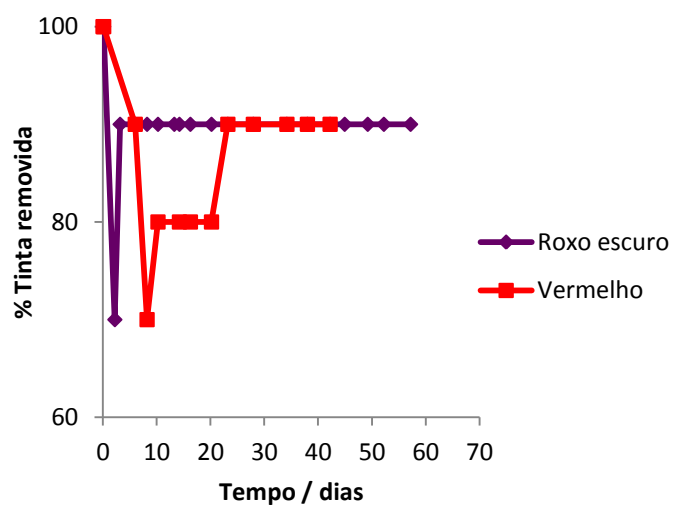
Suporte	OPP Transparente
Tintas e Vernizes	Tinta A, Branco 1
Tipo de Impressão	Interior

Tabela 89 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 22

Cor	Mancha	Mancha (%)
Preto	5	3
Violeta 267	47	30
Vermelho	5	3
Azul Ref blue	12	8
Cyan	5	3
Magenta	6	4
Amarelo	9	6
Branco	69	44



(a)



(b)

Figura 39 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 22 ao longo do tempo utilizando: (a) fita castanha; (b) fita transparente

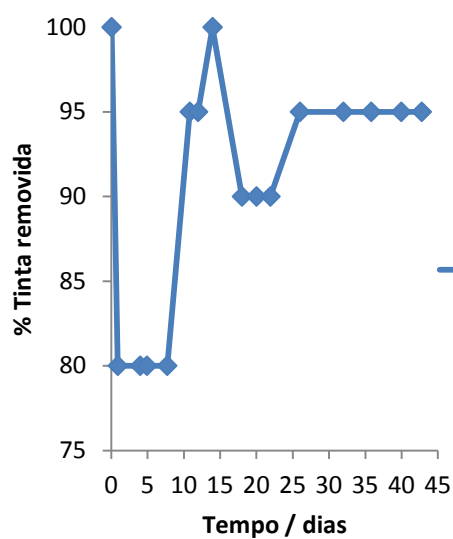
Amostra n.º 61:

Tabela 90 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 61

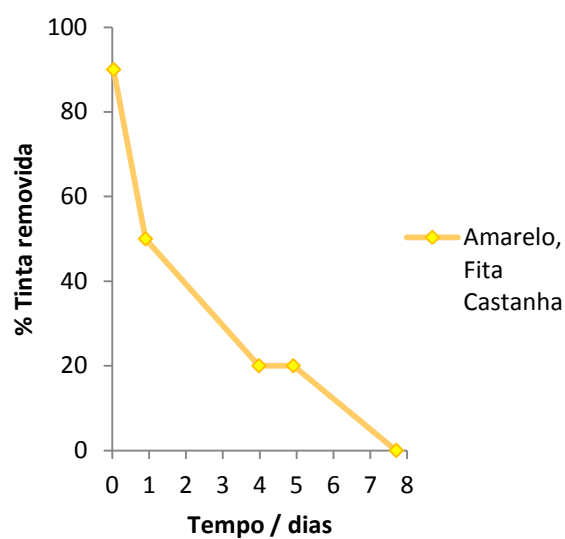
Suporte	OPP Transparente
Tintas e Vernizes	Tinta A, Branco 1
Tipo de Impressão	Interior

Tabela 91 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 61

Cor	Mancha	Mancha (%)
Azul blue 2768	29	24
Azul blue 287	17	14
Magenta	5	4
Amarelo yellow 7409	8	7
Branco white	64	52



(a)



(b)

Figura 40 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 61 ao longo do tempo, relativamente às cores: (a) azul; (b) amarelo

Amostra n.º 79:

Tabela 92 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 79

Suporte	OPP Transparente
Tintas e Vernizes	Tinta A, Branco 1
Tipo de Impressão	Interior

Tabela 93 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 79

Cor	Mancha	Mancha (%)
Cinza 426	30	18
Ouro 872	17	10
Preto	5	3
Cyan	5	3
Magenta	5	3
Amarelo	5	3
Ouro falso	5	3
Branco	99	58

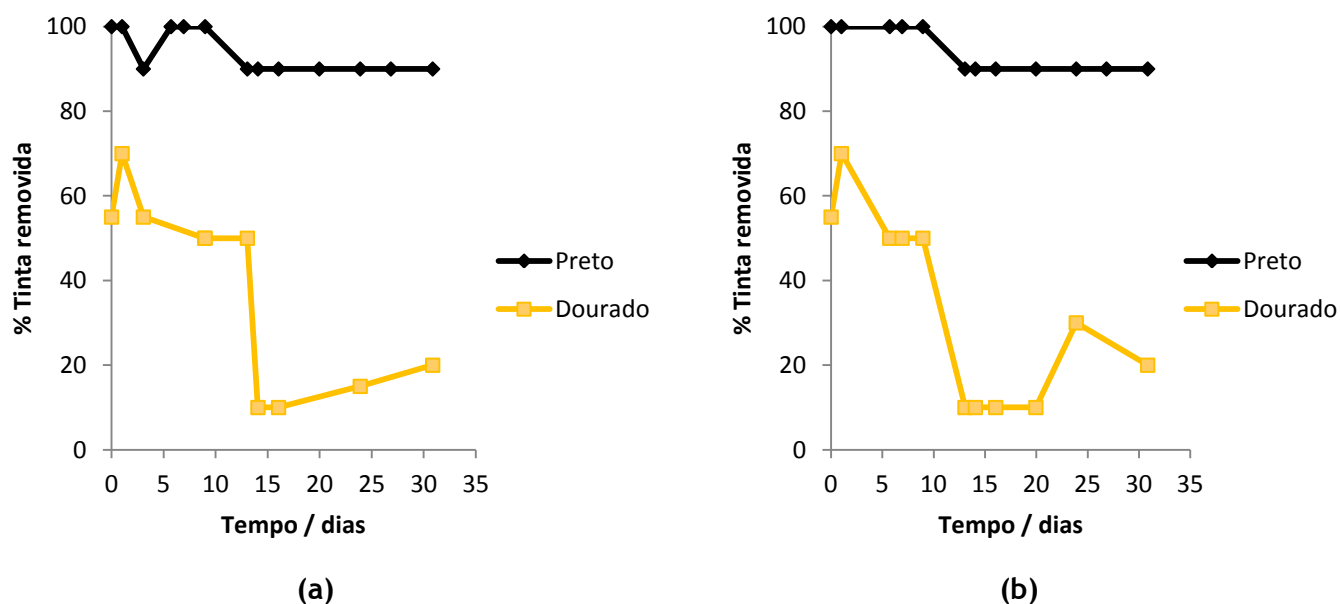


Figura 41 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 79 ao longo do tempo utilizando: (a) fita castanha; (b) fita transparente

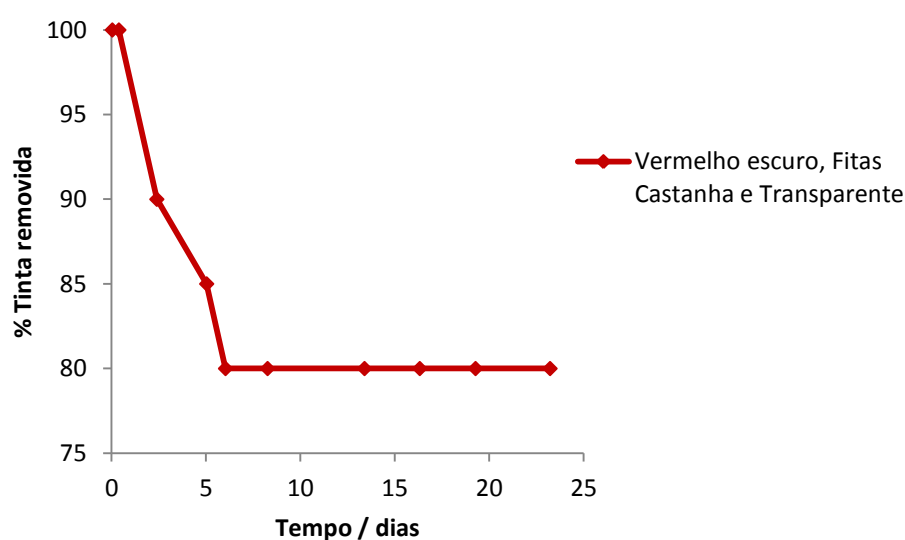
Amostra n.º 80:**Tabela 94 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 80**

Suporte	OPP Transparente
Tintas e Vernizes	Tinta A, Branco 1
Tipo de Impressão	Interior

Tabela 95 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 80

Cor	Mancha	Mancha (%)
Preto noir	7	4
Vermelho rouge 187c	5	3
Cyan	5	3
Magenta	26	15
Amarelo jaune	19	11
Branco blanc	100	58
Branco costas blanc*	5	3
Preto CB verso noir*	5	3

* é impressa uma camada final de branco e preto para aumentar a opacidade (branco) e contraste (preto) na zona do código de barras, de modo a que este possa ser lido na frente e no verso da embalagem.

**Figura 42 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 80 ao longo do tempo**

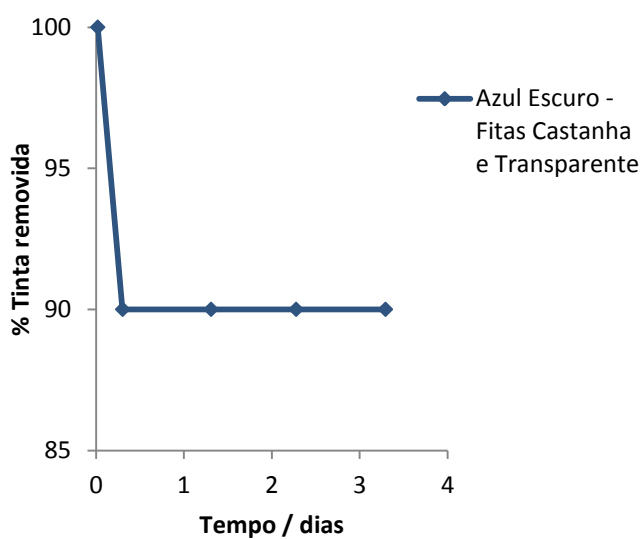
Amostra n.º 102:

Tabela 96 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 102

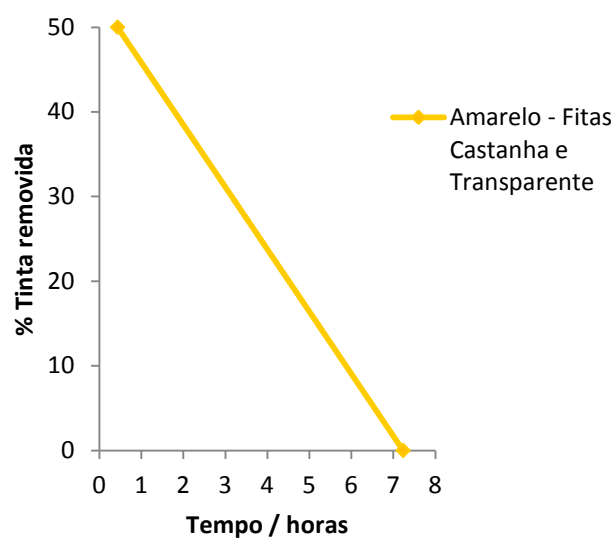
Suporte	OPP Transparente
Tintas e Vernizes	Tinta A, Branco 1
Tipo de Impressão	Interior

Tabela 97 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 102

Cor	Mancha	Mancha (%)
Azul escuro	5	4
Azul claro	5	4
Creme fundo	37	27
Amarelo amarillo	5	4
Branco blanc	84	62



(a)



(b)

Figura 43 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 102 ao longo do tempo relativamente às cores: (a) azul escuro; (b) amarelo

Amostra n.º 110:

Tabela 98 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 110

Suporte	OPP Transparente
Tintas e Vernizes	Tinta A, Branco 1
Tipo de Impressão	Interior

Tabela 99 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 110

Cor	Mancha	Mancha (%)
Preto	36	19
Laranja	56	29
Branco	100	52

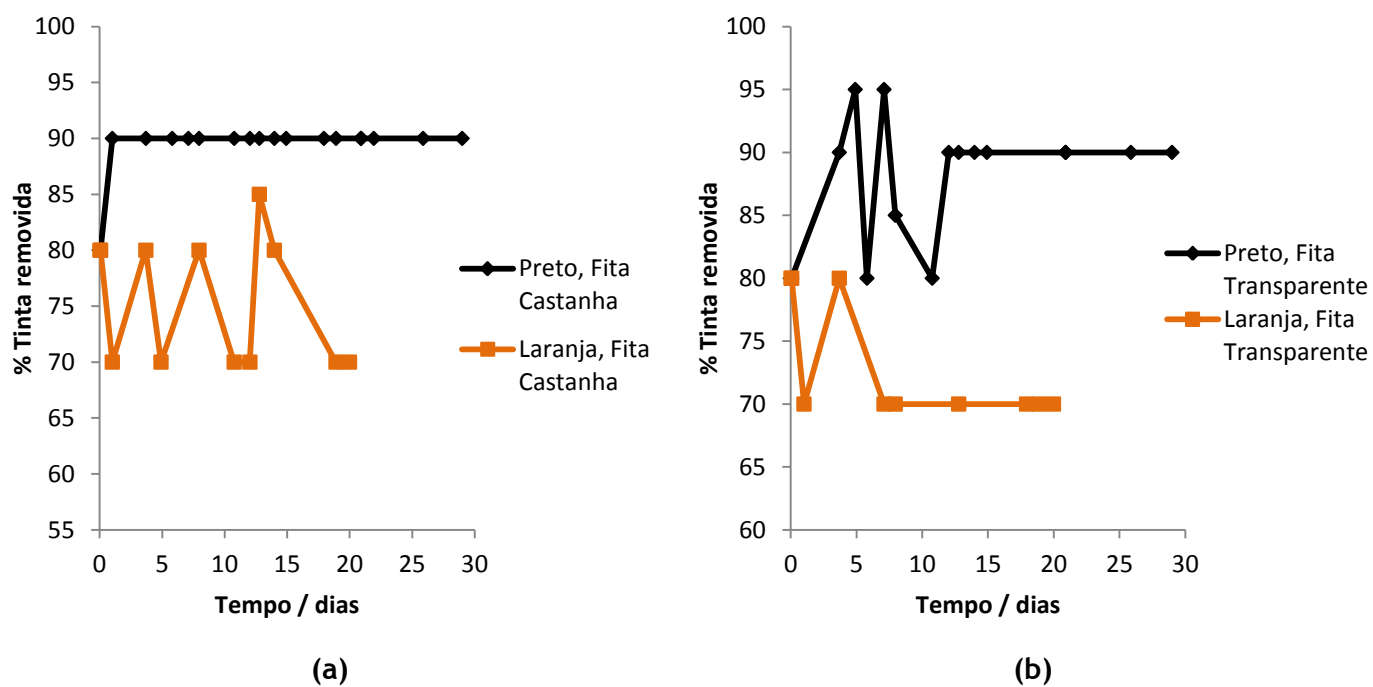


Figura 44 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 110 ao longo do tempo utilizando: (a) fita castanha; (b) fita transparente

Amostra n.º 118:

Tabela 100 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 118

Suporte	OPP Transparente
Tintas e Vernizes	Tinta A, Branco 1
Tipo de Impressão	Interior

Tabela 101 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 118

Cor	Mancha	Mancha (%)
Preto	93	48
Branco	100	52

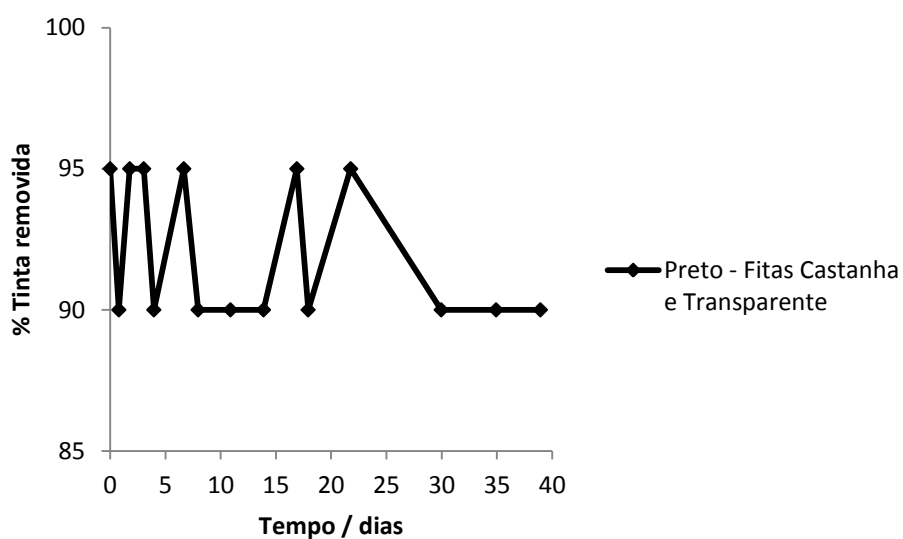


Figura 45 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 118 ao longo do tempo

Amostra n.º 133:

Tabela 102 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 133

Suporte	OPP Transparente
Tintas e Vernizes	Tinta A, Branco 1
Tipo de Impressão	Interior

Tabela 103 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 133

Cor	Mancha	Mancha (%)
Castanho	81	30
Vermelho logo	84	31
Amarelo	5	2
Branco	100	37

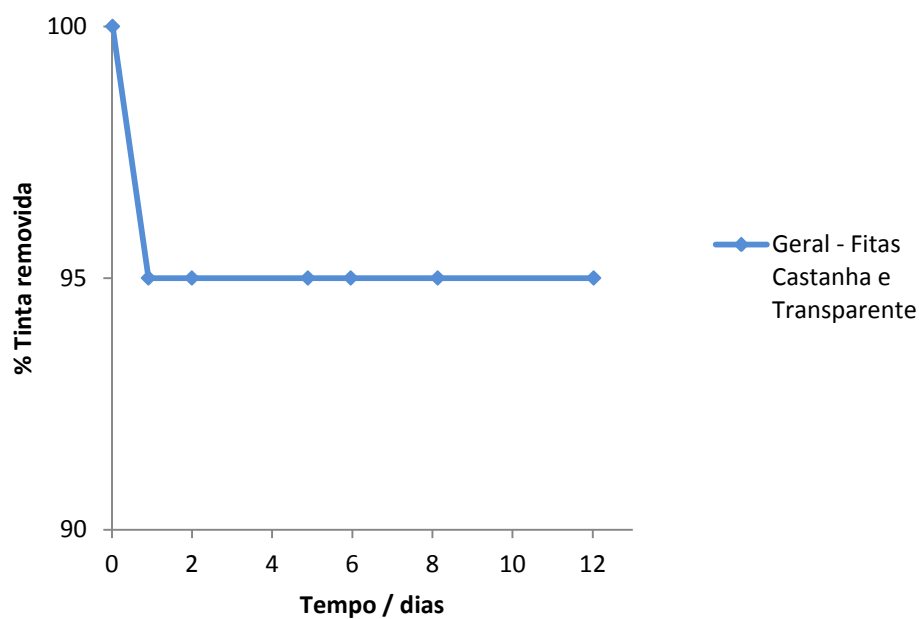


Figura 46 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 133 ao longo do tempo

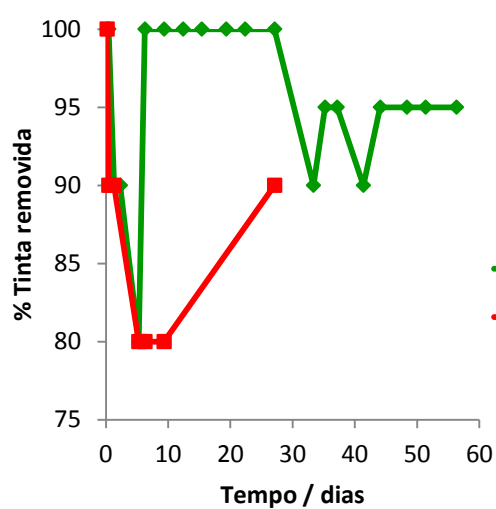
Amostra n.º 33:

Tabela 104 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 33

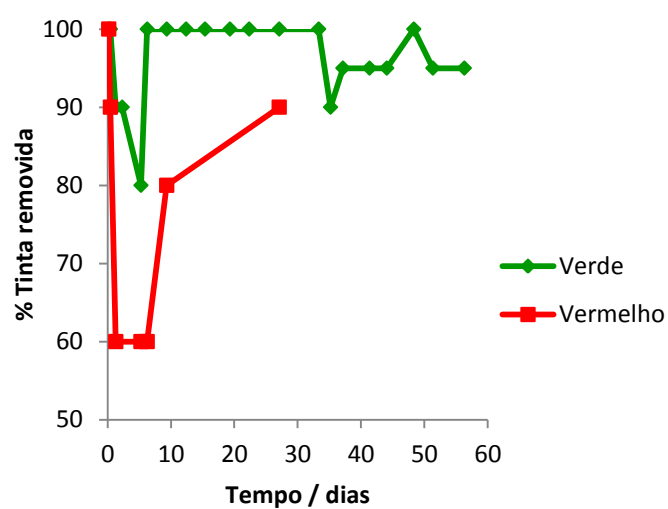
Suporte	OPP Transparente
Tintas e Vernizes	Tinta A
Tipo de Impressão	Interior

Tabela 105 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 33

Cor	Mancha	Mancha (%)
Vermelho rouge 485c	6	6
Preto noir	5	5
Cyan	8	8
Magenta	5	5
Amarelo jaune	16	16
Verde vert fundo	60	60



(a)



(b)

Figura 47 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 33 ao longo do tempo utilizando: (a) fita castanha; (b) fita transparente

Amostra n.º 48:

Tabela 106 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 48

Suporte	OPP Transparente
Tintas e Vernizes	Tinta A
Tipo de Impressão	Interior

Tabela 107 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 48

Cor	Mancha	Mancha (%)
Castanho 490	5	5
Preto	5	5
Cyan	5	5
Amarelo	9	9
Vermelho 485c	5	5
Laranja 1235c	73	72

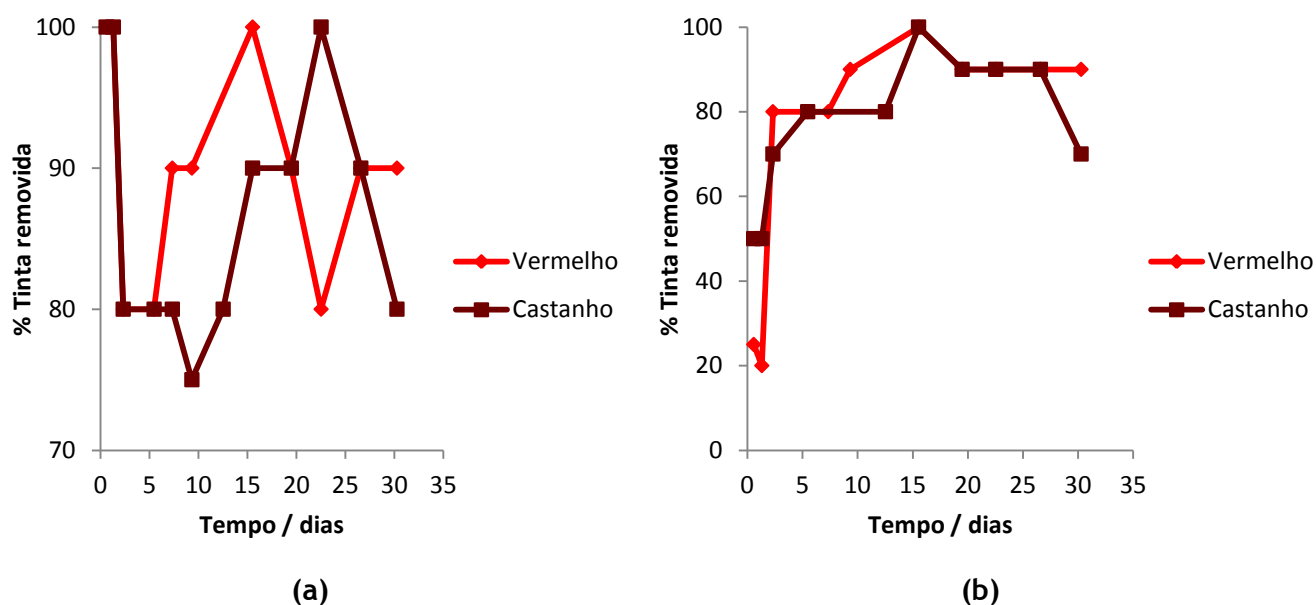


Figura 48 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 48 ao longo do tempo utilizando: (a) fita castanha; (b) fita transparente

Amostra n.º 60:

Tabela 108 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 60

Suporte	OPP Transparente
Tintas e Vernizes	Tinta A
Tipo de Impressão	Interior

Tabela 109 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 60

Cor	Mancha	Mancha (%)
Ouro	5	7
Preto	5	7
Vermelho	5	7
Cyan	13	18
Magenta	16	22
Amarelo	30	41

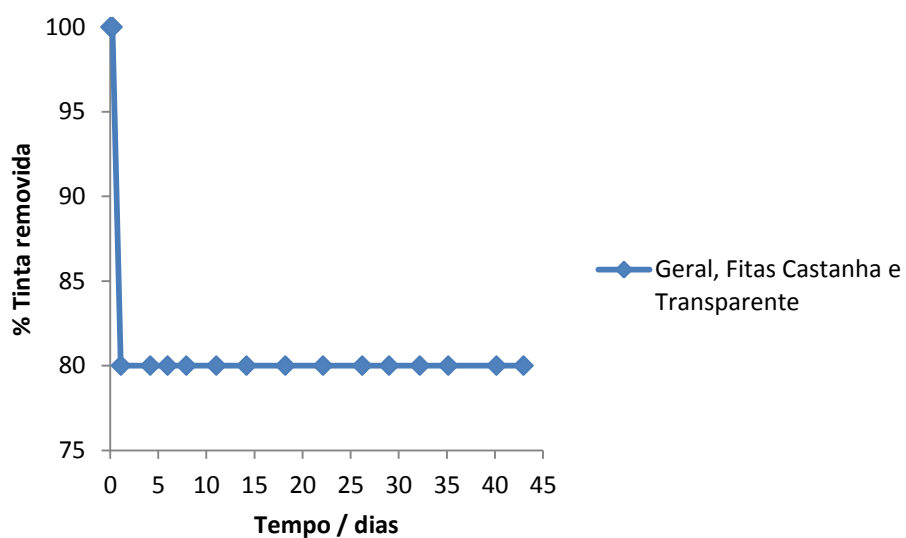


Figura 49 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 60 ao longo do tempo

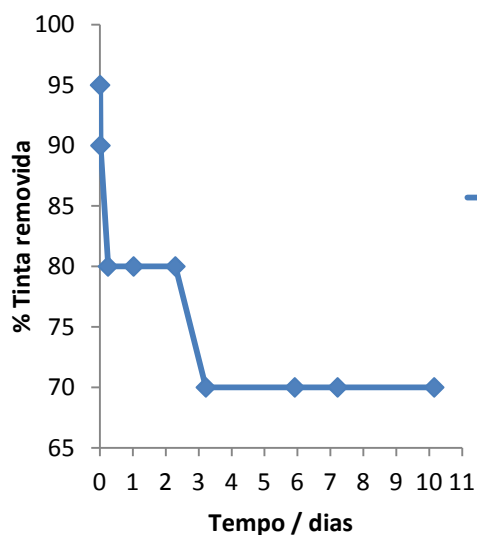
Amostra n.º 120:

Tabela 110 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 120

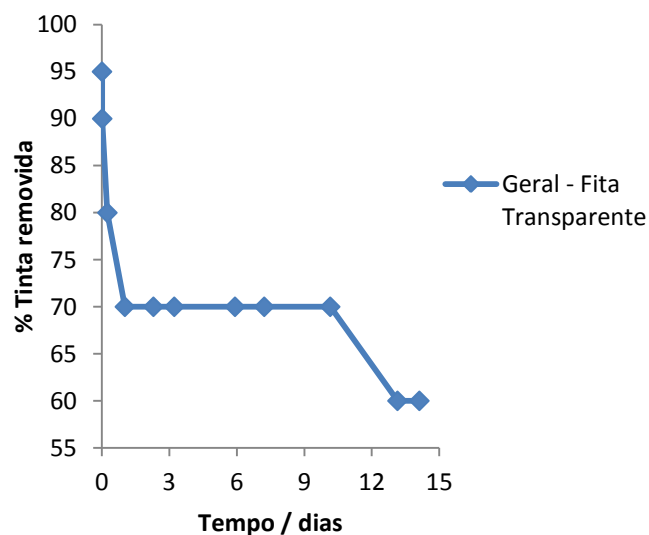
Suporte	OPP Transparente
Tintas e Vernizes	Tinta A
Tipo de Impressão	Interior

Tabela 111 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 120

Cor	Mancha	Mancha (%)
Azul fundo	53	41
Vermelho logo	5	4
Castanho escuro	5	4
Castanho claro	5	4
Preto	7	5
Cyan	10	8
Magenta	20	15
Amarelo	25	19



(a)



(b)

Figura 50 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 120 ao longo do tempo utilizando: (a) fita castanha; (b) fita normal

Amostra n.º 129:

Tabela 112 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 129

Suporte	OPP Transparente
Tintas e Vernizes	Tinta A
Tipo de Impressão	Interior

Tabela 113 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 129

Cor	Mancha	Mancha (%)
Preto noir	75	100

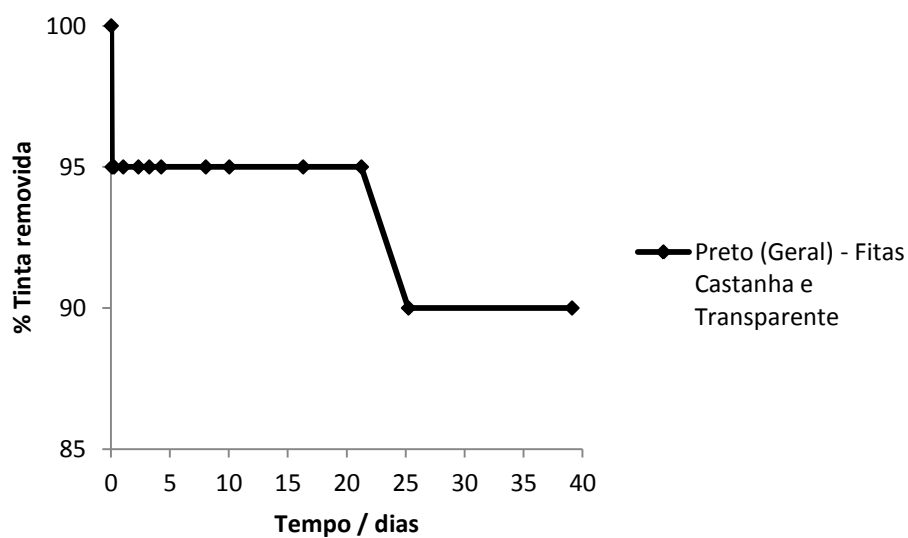


Figura 51 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 129 ao longo do tempo

Amostra n.º 46:

Tabela 114 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 46

Suporte	OPP Transparente
Tintas e Vernizes	Tinta B
Tipo de Impressão	Interior

Tabela 115 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 46

Cor	Mancha	Mancha (%)
Preto	5	29
Vermelho 485c	12	71

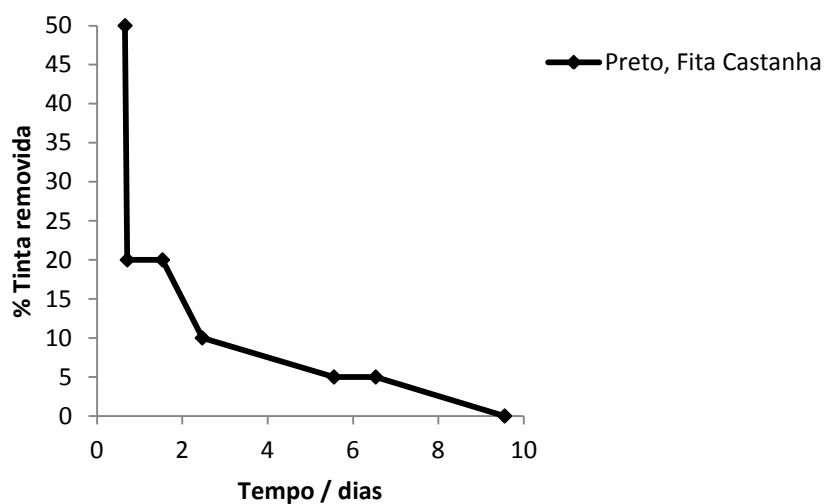


Figura 52 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 46 ao longo do tempo

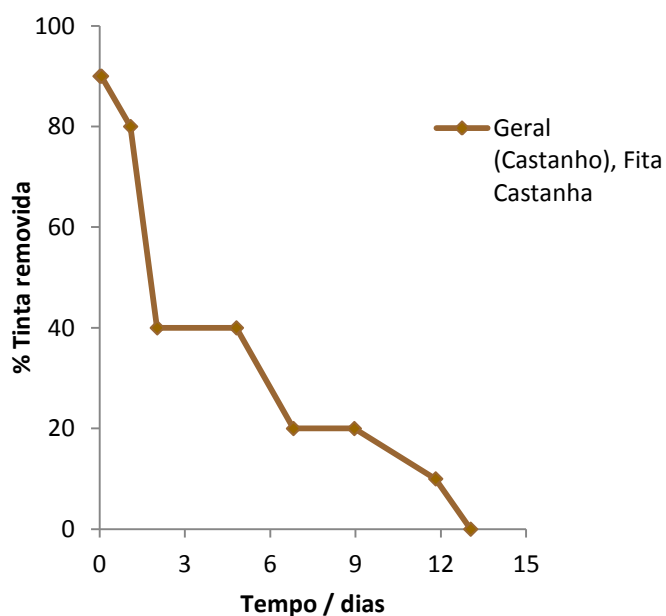
Amostra n.º 107:

Tabela 116 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 107

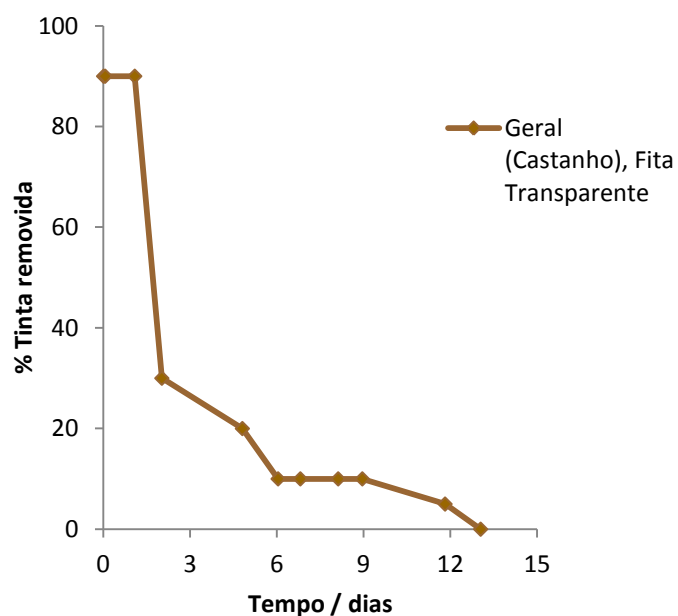
Suporte	OPP Transparente
Tintas e Vernizes	Tinta B
Tipo de Impressão	Exterior

Tabela 117 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 107

Cor	Mancha	Mancha (%)
Castanho marron	20	100



(a)



(b)

Figura 53 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 107 ao longo do tempo

Amostra n.º 63 (e 64)*:

*Estas amostras correspondem a uma única, pois apesar de pertencerem a duas OF's diferentes, o que levou a pensar que seriam trabalhos diferentes, posteriormente constatou-se que constituem o mesmo trabalho. Por esta razão, e apesar de terem sido analisadas 133 amostras, a numeração vai até 134.

Tabela 118 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 63

Suporte	OPP Transparente
Tintas e Vernizes	Tinta B, Branco 2
Tipo de Impressão	Exterior

Tabela 119 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 63

Cor	Mancha	Mancha (%)
Branco blanc	15	41
Amarelo 1235 jaune	5	14
Vermelho 485 rouge	5	14
Preto noir	12	32

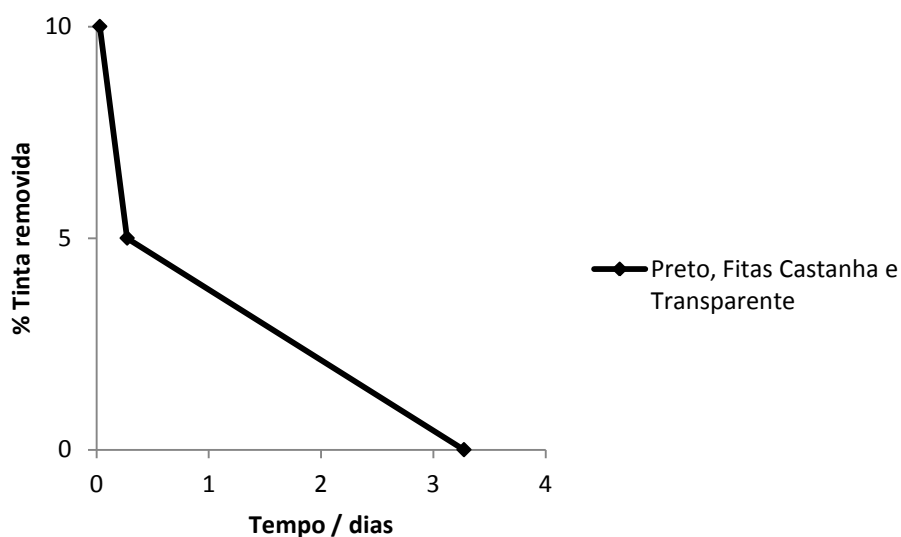


Figura 54 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 63 ao longo do tempo

A cor preta removida corresponde a um desalinhamento com a base de Branco 2, razão pela qual saiu apenas nesse local.

Amostra n.º 94:

Tabela 120 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 94

Suporte	OPP Transparente
Tintas e Vernizes	Tinta B, Branco 3, Retardador
Tipo de Impressão	Interior

Tabela 121 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 94

Cor	Mancha	Mancha (%)
Azul	9	15
Vermelho	8	13
Amarelo	5	8
Branco	38	63

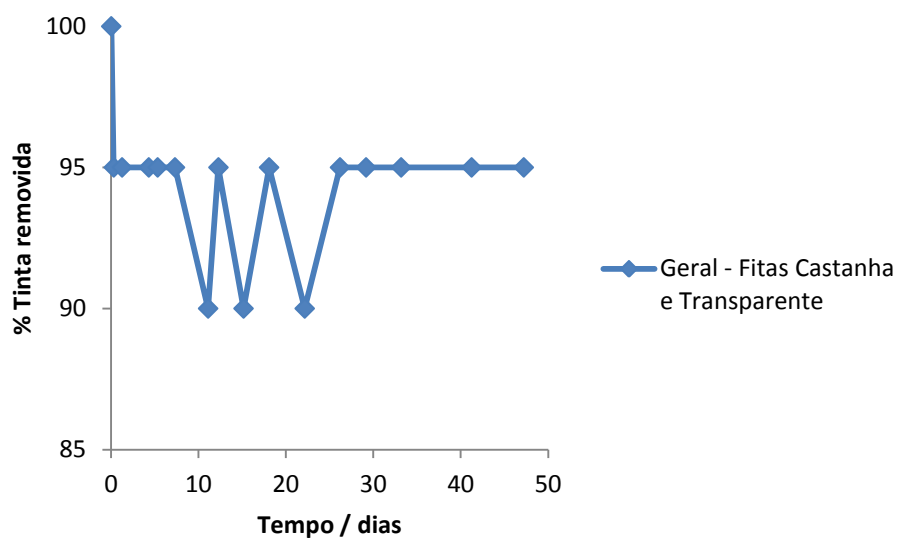


Figura 55 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 94 ao longo do tempo

Amostra n.º 134:

Tabela 122 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 134

Suporte	OPP Transparente
Tintas e Vernizes	Tinta A, Branco 1, Retardador
Tipo de Impressão	Interior

Tabela 123 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 134

Cor	Mancha	Mancha (%)
Vermelho	75	41
Preto	5	3
Cyan	5	3
Magenta	5	3
Amarelo	5	3
Branco	89	48

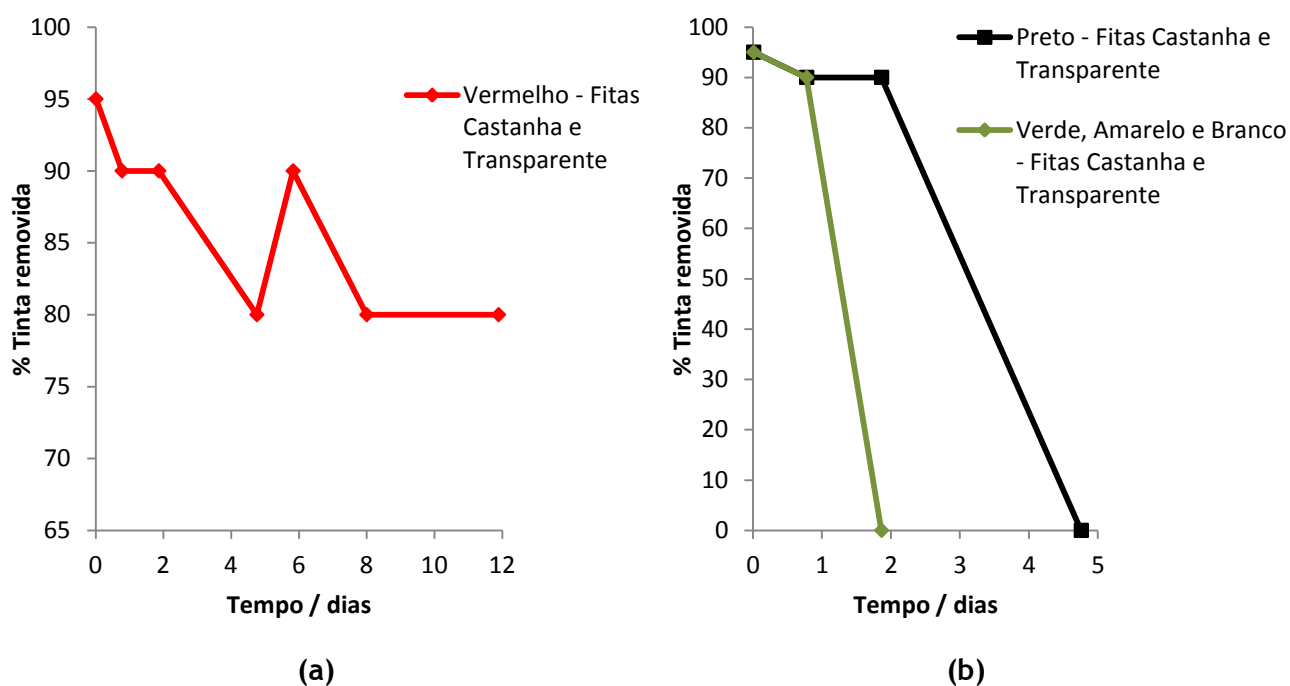


Figura 56 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 134 ao longo do tempo relativamente às cores: (a) vermelho; (b) preto, verde, amarelo e branco

1.5. PP Cavitado Branco

Amostra n.º 71:

Tabela 124 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 71

Suporte	PP Cavitado Branco
Tintas e Vernizes	Tinta B
Tipo de Impressão	Exterior

Tabela 125 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 71

Cor	Mancha	Mancha (%)
Amarelo jaune	11	10
Vermelho rouge	13	12
Azul fundo bleu fond	66	62
Cyan	7	7
Preto noir	5	5
Azul logo bleu	5	5

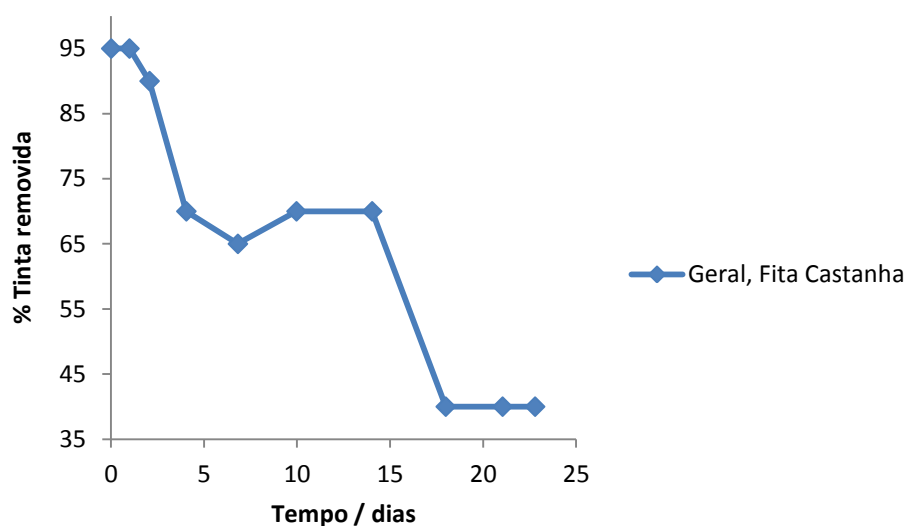


Figura 57 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 71 ao longo do tempo

1.6. PA

Amostra n.º 75:

Tabela 126 - Informações relativas ao suporte, tintas e vernizes utilizados e tipo de impressão da amostra n.º 75

Suporte	PA
Tintas e Vernizes	Tinta A, Branco 1
Tipo de Impressão	Interior

Tabela 127 - Informação relativa às manchas de cor da amostra n.º 75

Cor	Mancha	Mancha (%)
Preto noir	5	12
Magenta	5	12
Amarelo jaune	5	12
Branco blanc	28	65

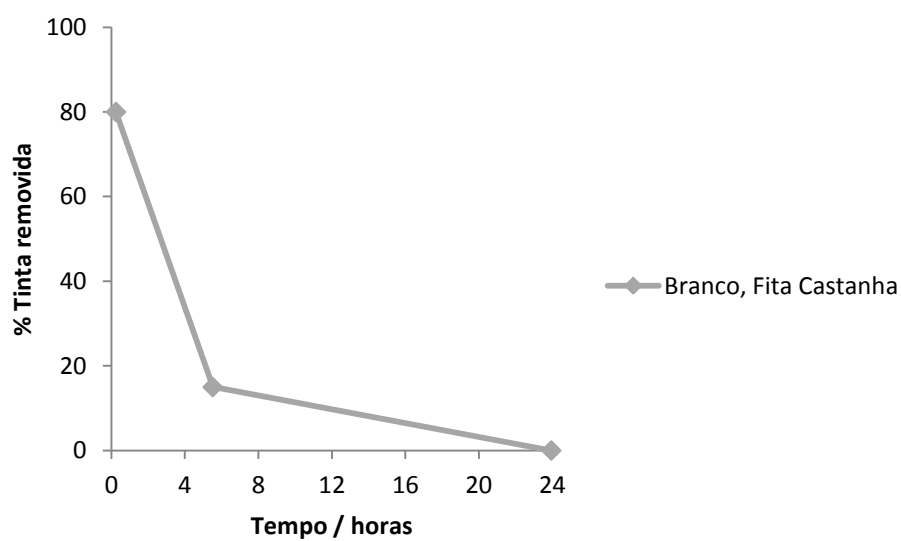


Figura 58 - Representação gráfica da percentagem de tinta removida na amostra n.º 75 ao longo do tempo