

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

***CAMPUS* POÇOS DE CALDAS**

PAULO VITOR GUIMARÃES

**CARACTERIZAÇÃO DE EMBALAGENS PET COM ADITIVOS
ABSORVEDORES DE RAIOS UV**

Poços de Caldas/MG

2016

PAULO VITOR GUIMARÃES

**CARACTERIZAÇÃO DE EMBALAGENS PET COM ADITIVOS
ABSORVEDORES DE RAIOS UV**

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia dos Materiais pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: polímeros. Orientadora: Dra. Maria Gabriela Nogueira Campos. Co-orientador: Dr. Laos Alexandre Hirano.

Poços de Caldas/MG

2016

G963c Guimarães, Paulo Vitor.

Caracterização de embalagens PET com aditivos absorvedores de raios UV / Paulo Vitor Guimarães. – Poços de Caldas, 2016.
93 f. –

Orientadora: Maria Gabriela Nogueira Campos.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -
Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2016.
Bibliografia.

1. Embalagem de Produtos. 2. Raios Ultravioleta. 3. Plásticos. 4.
Garrafas PET. I. Campos, Maria Gabriela Nogueira. II. Título.

CDD: 620.192

PAULO VITOR GUIMARÃES

**CARACTERIZAÇÃO DE EMBALAGENS PET COM ADITIVOS
ABSORVEDORES DE RAIOS UV**

A Banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Ciência em Engenharia dos materiais pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Polímeros.

Aprovada em 30 de Novembro de 2016.

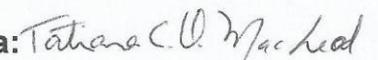
Prof^o: Maria Gabriela Nogueira Campos

Instituição: Unifal/MG

Assinatura: 

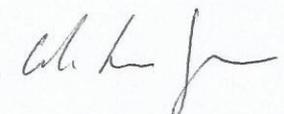
Prof^o: Tatiana Cristina de Oliveira Mac Leod

Instituição: Unifal/MG

Assinatura: 

Prof^o: André Luis F. de Moura Giraldi

Instituição: Fatec/Mogi Mirim

Assinatura: 

***Dedico a minha família e pessoas próximas a mim,
que me tornam cada dia mais capacitado
e encorajado a ser a pessoa que sou;
e principalmente a Deus, Nossa
Senhora da Aparecida e Santa Rita,
sempre ao meu lado.***

AGRADECIMENTOS

À minha família que sempre esteve ao meu lado em todas as decisões de minha vida.

À minha orientadora Maria Gabriela e Co-orientador Laos Hirano pela dedicação e correto direcionamento ao decorrer do mestrado.

Aos colegas Lenin, Matsumoto, Carol, Bianca e Karine pelos auxílios em equipamentos de caracterização das amostras do projeto.

À Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela política de incentivo à produção acadêmica.

Aos colegas de trabalho do Senai pelo apoio.

À Global Pack por colaborar com o trabalho através do fornecimento e embalagens e informações das mesmas.

Se você insiste em não frequentar a escola, tudo bem, a vida também vai te ensinar, mas não com o mesmo carinho, amor, atenção e acreditação que seu professor.

Paulo Vitor Guimarães, 2016

RESUMO

A embalagem é a principal barreira entre o produto e o meio externo possivelmente contaminado, sendo que a mesma deve oferecer integridade ao que vai ser consumido pelo cliente; porém muitas vezes ela é a responsável por alguma alteração negativa no produto. Para isso, as empresas investem em pesquisas para o desenvolvimento e fabricação de embalagens inteligentes, que podem até interagir com o meio externo, focando na melhoria de suas características e eficiência; ou na adição de aditivos no material protetor, com intuito de minimizar o ataque de agentes externos. Alimentos e produtos farmacêuticos para fins estéticos que possuem ácidos graxos (óleos e gorduras) em sua composição são facilmente deteriorados pela luz, e as embalagens protetoras destes produtos devem possuir elementos de barreiras contra estes raios, caso contrário o mesmo pode ser fotooxidado. Devido a este fato, o presente trabalho tem por objetivo caracterizar as embalagens PET com aditivos absorvedores de raios UV e avaliar suas eficiências de fotoproteção. As técnicas utilizadas para atingir os objetivos do trabalho foram espectrofotometria, TGA, DSC, FTIR, DMA e MEV para as embalagens, e análises de Kreis, espectrofotometria e rancidez para testar a eficiência das embalagens. Com isso, comprovou-se que não foram todas as embalagens com absorvedores de luz UV eficientes contra estes raios, e os ensaios térmicos e mecânicos demonstraram como os aditivos interferem nessas características, e também os identificaram.

Palavras chave: Embalagem. Raios UV. Plástico. PET. Tinuvin®.

ABSTRACT

Packaging is a major barrier between the product and the external environment potentially contaminated, and that it should provide integrity to what will be consumed by the client; but it is often responsible for any negative change in the product. For this, companies invest in research for the development and manufacture of intelligent packaging, which can even interact with the environment, focusing on improving its characteristics and efficiency; or the addition of additives in protective material, in order to minimize the attack of external agents. Food and pharmaceutical products for aesthetic purposes that have fatty acids (oils and fats) in their composition are easily damaged by light, and protective packaging of these products must have elements of barriers against these rays, otherwise it can be fotorusty. Due to this fact, this study aims to characterize the PET packaging with UV absorbing additives and evaluate their efficiency of photoprotection. The techniques used to achieve the objectives of the work were spectrophotometry, TGA, DSC, FTIR, DMA and MEV for packaging, and Kreis analysis, spectrophotometry and rancidity to test the efficiency of the packages. As a result, it was found that they were not all packaged with UV absorbers effective against these rays, and the thermal and mechanical tests demonstrated how the interferons were identified as well.

Key words: Packaging. UV Rays. Plastics. PET. Tinuvin®.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1. PET – POLI (TEREFTALATO DE ETILENO)	12
2.1.1. Estrutura do PET	14
2.2. ADITIVOS EM EMBALAGENS PET	18
2.2.1. Aditivos absorvedores de luz ultravioleta	19
2.3. SEGURANÇA DE ALIMENTOS E COSMÉTICOS.....	23
2.3.1. Alterações em produtos cosméticos e alimentos de natureza lipídica	24
2.3.2. A fotoxidação	27
2.4. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	28
2.4.1. Teste de Kreis	29
2.4.2. Espectrofotometria de absorção e de transmissão	29
2.4.3. Determinação do índice de acidez-rancidez hidrolítica	32
2.4.4. Termogravimetria (TGA)	32
2.4.5. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	35
2.4.6. Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) ...	36
2.4.7. Análise Dinâmico-Mecânica	37
2.4.8. Microscopia eletrônica de varredura	39
3 MATERIAL E MÉTODOS	41
3.1. MATERIAIS	41
3.2. MÉTODOS	43
3.2.1. Espessura das embalagens	44
3.2.2. Transmitância	45
3.2.3. FTIR	46
3.2.4. Análise termogravimétrica (TGA)	47
3.2.5. DSC	48
3.2.6. Análise Dinâmica Mecânica	48
3.2.7. Microscopia Eletrônica de Varredura	49
3.2.8. Análises de eficiência de absorção de raios UV	51

3.2.8.1. Determinação de Kreis.....	52
3.2.8.2. Rancidez Hidrolítica	52
3.2.8.3. Espectrofotometria nos óleos oxidados	53
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
4.1. ESPESSURA	54
4.2. TRANSMITÂNCIA	55
4.3. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	57
4.4. TERMOGRAVIMETRIA.....	60
4.5. DSC.....	64
4.6. ANÁLISE DINÂMICA MECÂNICA.....	67
4.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS	74
4.8. ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS UV	77
4.8.1. Análise de Kreis nos óleos contidos nas amostras submetidas à câmara de luz UV.....	77
4.8.2. Espectrofotometria nos óleos armazenados nas amostras	79
4.8.3. Determinação do índice de acidez-Rancidez hidrolítica.....	80
5 CONCLUSÃO	82
6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	83
REFERÊNCIAS.....	84

1 INTRODUÇÃO

A embalagem de um produto desempenha papel fundamental na indústria graças suas múltiplas funções. Além da contenção do produto a embalagem é importante para sua conservação, para manter a qualidade e segurança do que é comercializado e distribuído, atuando com barreira contra fatores potenciais de deterioração, dentre elas química, microbiológica e física (JORGE, 2013).

As funções principais que as embalagens exercem são a de proteção, de conservação e de informação, que está relacionada ao serviço e conveniência na utilização do produto (BARÃO, 2011).

As embalagens juntas de seus rótulos são vistas pelas empresas como o meio de comunicação entre o produto e consumidor, além de proteger o produto em seu armazenamento e transporte. Em particular, os rótulos somam valor, ajudando empresas a diferenciarem seus produtos no mercado (GONÇALVES; PASSOS; BIEDRZYCKI, 2008 apud BARÃO, 2011).

De acordo com Berger (2005), apesar de sua descoberta no século XIX, o plástico é o material mais recente na produção de embalagens, pois era somente reservado para uso militar. Para isso, uma grande variedade de plásticos fora estudada e aplicada a partir do ano 1850 até a atualidade, fixando-se com um material de muita importância.

Com o aumento populacional, a falta de tempo do consumidor de preparar sua própria refeição, e necessidade de produtos alimentares industrializados aumentou nos últimos anos, fazendo com que as indústrias aumentassem sua produção para tentar suprir as necessidades do mercado, impulsionando a produção de embalagens (LEAL, 2010).

Mota (2014) descreve que o Brasil, em 2011, foi o terceiro maior consumidor de cosméticos no mundo, os quais em sua maioria são comercializados em embalagens plásticas.

Evangelista (2008) descreve que o desenvolvimento de uma embalagem deve ter 4 princípios básicos, o estudo, que verá os múltiplos ângulos, abrangendo fatores como a matéria-prima empregada, a criação do modelo, que envolve seu designer, viabilização da utilização no mercado e a aceitação do modelo pelo consumidor. Estes feitos fazem mais sucessos em envoltórios alimentícios poliméricos.

A luz é um fator crucial para alimentos envolvidos por embalagens transparentes. Alguns alimentos são susceptíveis à luz, ocasionando reações nada desejáveis, como destruição de riboflavina (vitamina B12, nutriente chave para energia no corpo), degradação de pigmentos e no caso abordado neste trabalho, oxidação lipídica (causando ranço e gerando radicais livres) (FELLOWS, 2006).

Reda (2007) relata que os óleos são líquidos extraídos de sementes oleaginosas, ricos em triacilgliceróis (mais de 95%) e mono e diacilgliceróis (25%), utilizados sempre em formulações de alimentos e cosméticos. Quando submetidos à uma força externa, como calor, oxigênio e a luz, os óleos tendem sofrer oxidação, prejudicando posteriormente o uso do produto para o consumidor.

Sendo assim, uma alternativa para evitar a degradação de óleos é a utilização de embalagens que bloqueiam a luz, principalmente os comprimentos de onda na proximidade do UV, que podem ser bloqueados por pigmentos. As garrafas de vidro de cerveja são pigmentadas de âmbar justamente com este propósito, e algumas garrafas PET de bebidas carbonatadas (refrigerantes) são pigmentadas de verde e de âmbar para atender o mesmo fim (SARANTÓPOULOS, et al., 2002).

O uso de absorvedores UV em embalagens poliméricas acaba sendo a aplicação mais eficiente em embalagens transparentes de alimentos, onde um aditivo, como hidrobenzofenona, é utilizado na formulação do plástico, melhorando o desempenho da mesma contra raios UV (SARANTÓPOULOS, et al., 2002).

Com isso a avaliação de embalagens presentes no mercado pode mostrar o quanto às empresas estão comprometidas com a saúde do consumidor, se as mesmas estão de acordo para acondicionar óleos comestíveis e se estas embalagens possuem efetividade para barrar a incidência de UV.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os produtos no mercado, para serem comercializados, necessitam ser condicionado e preservados, para constituir suas características de fábricas até chegar nas mãos do consumidor de maneira segura. Através disso as empresas buscam embalagens que o desempenham papel fundamental com múltiplas funções, atuando com barreira contra fatores potenciais de deterioração como química, microbiológica e física (JORGE, 2013).

A tecnologia sobre o desenvolvimento das embalagens cresceu muito nos últimos anos, sendo empregada para minimizar danos aos produtos que envolvem, diminuindo processos deteriorativos de insumos, como por exemplo processos metabólicos de alguns produtos, colaborando com o sucesso comercial do mesmo sendo utilizado como meio de propagando (FONSECA et al., 2000).

Um exemplo de seus avanços é o emprego de embalagens para frutas e hortaliças minimamente processadas, atuando como uma barreira que retarda a perda do *flavor* e vapor de água, restringindo a troca de CO₂ e O₂, modificando a atmosfera do produto (CARVALHO, 2000; FONSECA et al., 2000; LIMA, 2000).

Segundo Barão (2011), as embalagens exercem várias funções quanto ao acondicionamento do produto, dentre elas a proteção, responsável pela integridade do que se comercializa, informação, que visa atender o entendimento do consumidor quanto ao produto adquirido, e conveniência, em relação a facilidade que um produto pode chegar ao cliente.

Embalagens plásticas flexíveis são aquelas em que o formato depende da forma física do produto acondicionado. Nesta classificação se enquadram sacarias, envoltórios, tripas, bandejas flexíveis, filmes encolhíveis, *stretch* para paletização entre outros. Estes materiais se destacam pela relação otimizada de embalagem/quantidade de produto e pela flexibilidade que oferecem com seu dimensionamento (ABRE, 2016).

2.1. PET – POLI (TEREFTALATO DE ETILENO)

Em 1930 Wallace H. Carothers produziu o primeiro poliéster a partir de monômeros, com base de ácido dicarboxílico hexadecametileno e trimetileno glicol.

Isto originou a primeira fibra sintética. Whinfield e Dickson, em 1946 desvendaram o poli (tereftalato de etileno), que apresentava alta temperatura de fusão, próxima a 265 °C, justificado pela presença de anéis aromáticos em sua cadeia principal (PAUL, 1985).

Este material foi patenteado em 1941 por colaboradores da *Calico Printer's Association*, em Manchester na Inglaterra. Foi somente na década de 70 que o composto começou a ser utilizado na produção de embalagens (AIRES, 2013).

Dos termoplásticos mais produzidos no mundo, o PET é um exemplo clássico deste cenário. O PET possui aplicações em fibras têxteis (67% do total produzido), embalagens processadas por injeção ou sopro, filmes biorientados e polímeros de engenharia. Este material faz sucesso devido excelente relação entre as propriedades mecânicas, térmicas e o custo de produção e comercialização (MACDONALD, 2002).

O PET é um plástico termoplástico resistente, e atualmente é usado para envasar vários produtos, como bebidas (água e refrigerantes), óleos comestíveis e medicamentos. Este material é amplamente utilizado em grande escala devido às características físicas, como alta resistência mecânica (em relação a outros polímeros), transparência, brilho, alta barreira contra gases e grande potencial de reciclagem (KELLER, 2014).



Figura 1 - Diversos tamanhos e formatos de embalagem PET encontradas no mercado.
Fonte: PLÁSTICO..., 2015.

A resina deste polímero é usada em várias aplicações, pois é muito versátil. Utilizando em sua produção cargas e aditivos, com o uso de procedimento tecnológicos para orientação das cadeias, pode levar ao melhoramento expressivo

das características reológicas, ópticas e características de processamento do material (YIN et al., 2007; LI et al., 2005).

O uso do PET pode ser considerado de forma genérica, através da viscosidade intrínseca, de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1 - Aplicação do PET em função da viscosidade intrínseca

Aplicações	Viscosidade Intrínseca* (dL.g⁻¹)
Garrafas	0.72-0.85
Bandejas	0.85-0.95
Plásticos de engenharia e reforços de pneus	0.95-1.95

Fonte: DUH, 2001.

* A viscosidade intrínseca de um polímero é proporcional à razão entre o volume hidrodinâmico médio das moléculas e sua massa molar. Este valor é obtido por equações adequadas, mas este procedimento é pouco realizado, e a indústria prefere se basear diretamente na viscosidade intrínseca (MANCINI, 2004).

2.1.1. Estrutura do PET

A estrutura molecular deste tipo de material é considerada regular, com polaridade média (favorecendo o empacotamento de suas cadeias), dando formação as regiões cristalinas (Figura 2). A velocidade de cristalização do material é um fator reduzido devido grupamentos aromáticos volumosos, que são os responsáveis da formação de segmentos rígidos, diferentemente da fração alifática (que dá origem aos segmentos flexíveis), podendo assim existir como material transparente (amorfo) ou opaco (semicristalino), dependendo de condições de industrialização (RABELLO et al., 2008).

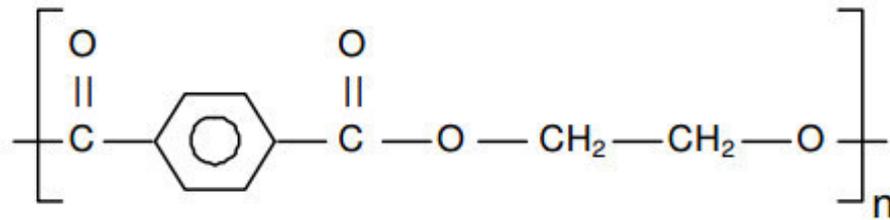


Figura 2 – Estrutura química do PET
Fonte: MANO; MENDES (1999).

Conforme Miranda (2011), o PET é um termoplástico semicristalino do gênero dos poliésteres, onde sua estrutura alterna em anéis aromáticos e pontes de éster (R-O-CO-R), e que o material é polimerizado a partir do tereftalato de dimetila (DMT) - ou do ácido tereftálico (TPA) – com o etileno glicol (EG).

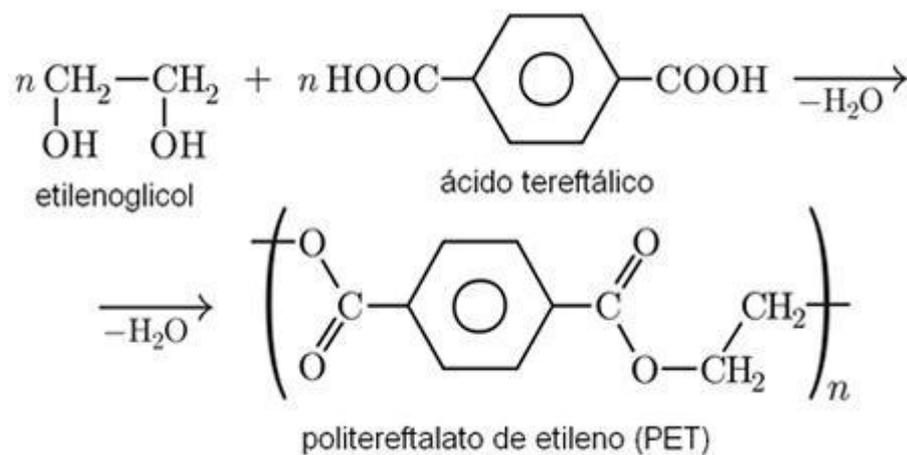
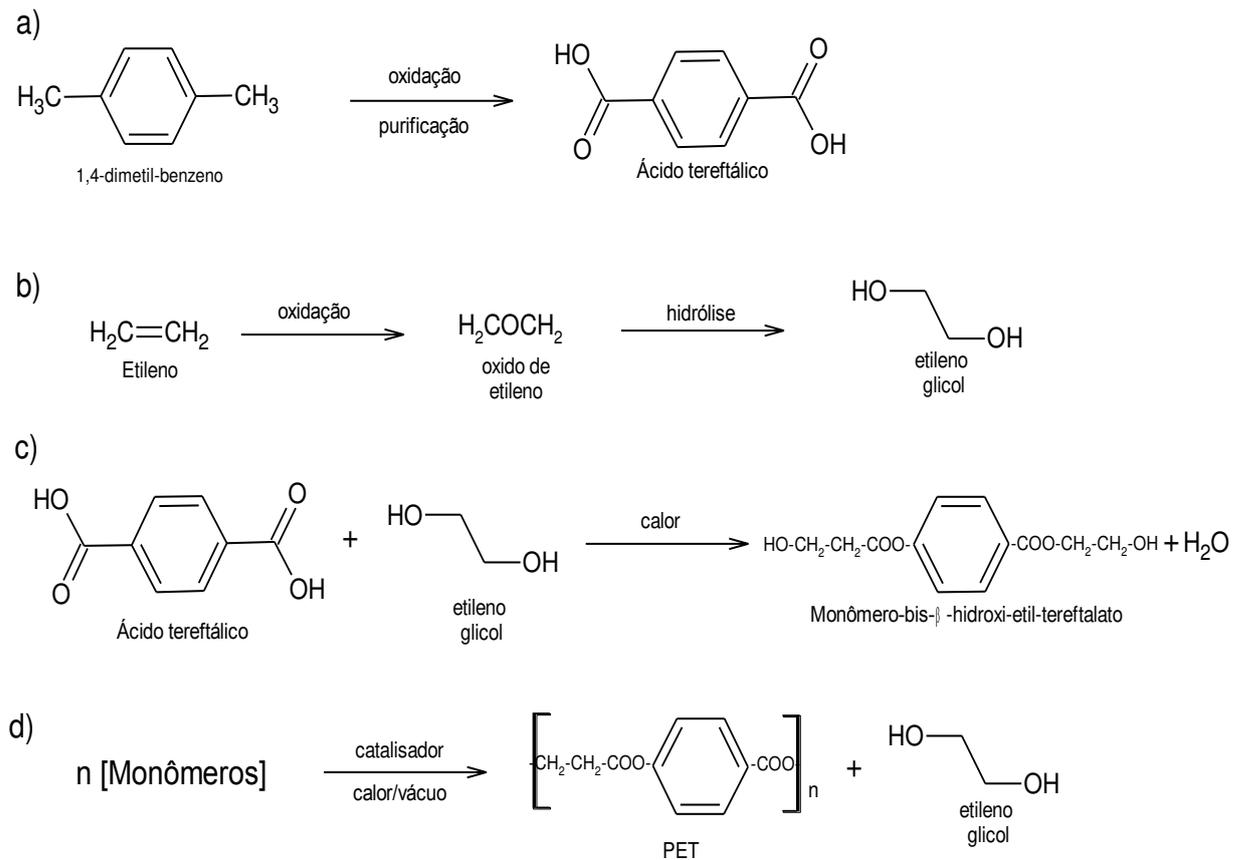


Figura 3 – Formação do material PET
Fonte: POLIÉSTER..., 2016.

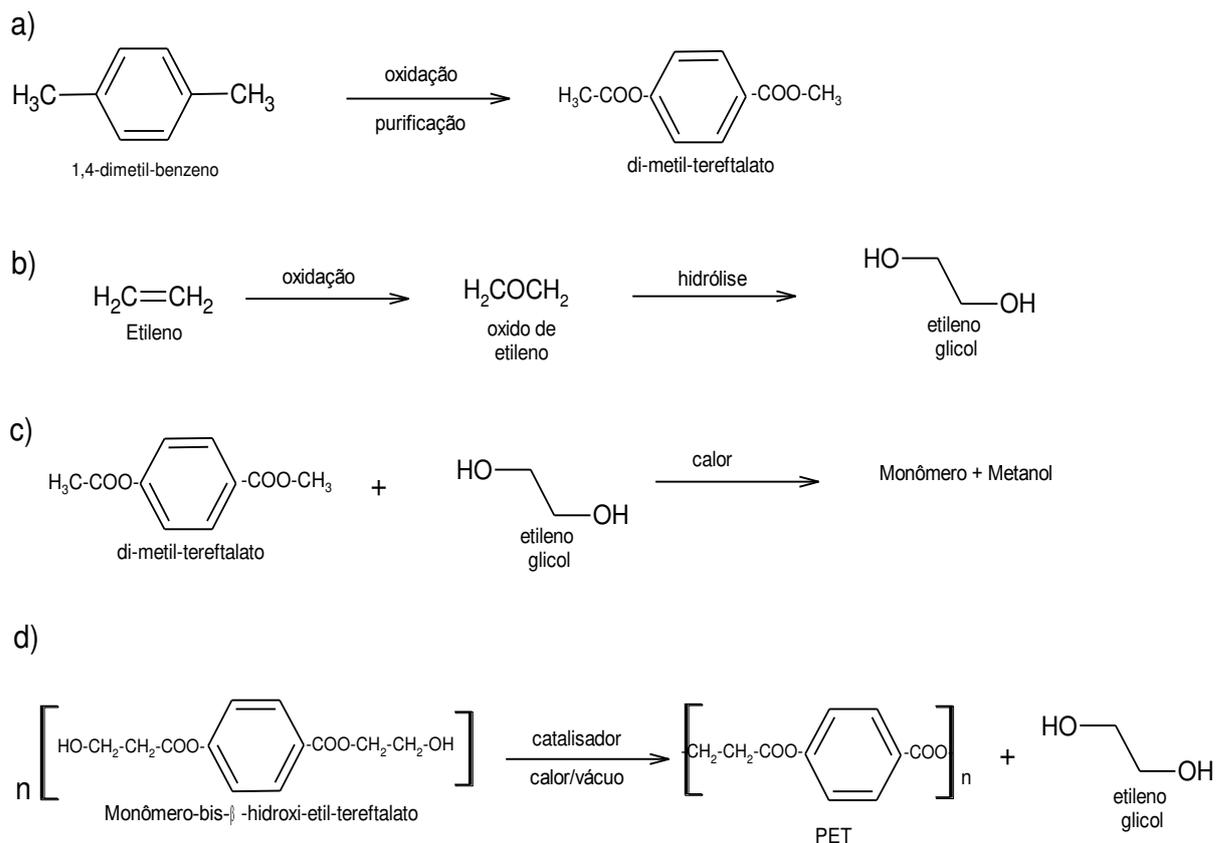
Nesta fase se forma o bis-2-hidroxietil-tereftalato, conforme Figuras 4c e 5c. A água ou o metanol formados são retirados do meio por colunas de destilação. Assim, o monômero é passado para a polimerização, onde ocorre a policondensação líquida (Figura 4d e 5d). O glicol da reação é retirado com o aumento da VI (viscosidade intrínseca) do polímero. Após todo este processo, o polímero amorfo é retirado do polimerizador, resfriado, ocorrendo sua solidificação, recortado e armazenado (COFFMAN, 1988 apud DUARTE, 2001).



a) Obtenção do ácido tereftálico b) Obtenção do etileno-glicol

c) Reação entre o ácido tereftálico e etileno-glicol d) Obtenção do PET

Figura 4. Polimerização do PET com o uso de ácido tereftálico.
Fonte: adaptado de DUARTE (2001).



a) Obtenção do di-metil-tereftálico b) Obtenção do etileno-glicol

c) Reação entre o di-metil-tereftálico e etileno-glicol d) Obtenção do PET

Figura 5 - Polimerização do PET utilizando dimetil tereftalato.
Fonte: adaptado de DUARTE (2001).

Segundo Charrier (1990), para produzir o PET, o método mais comum de garrafas de PET para o armazenamento de óleos comestíveis é a injeção-sopro, através de biorientação. Quando o processo é realizado em um estágio, conforme a Figura 6, encontra-se uma etapa de injeção, onde o material é injetado no molde que dará o formato a garrafa, abraçado por desmoldagem da pré-forma. O molde da injeção é posteriormente suprido pelo molde de sopro. Assim o ar é injetado para soprar a pré-forma na superfície do molde de sopro resfriada (CHARRIER, 1990).

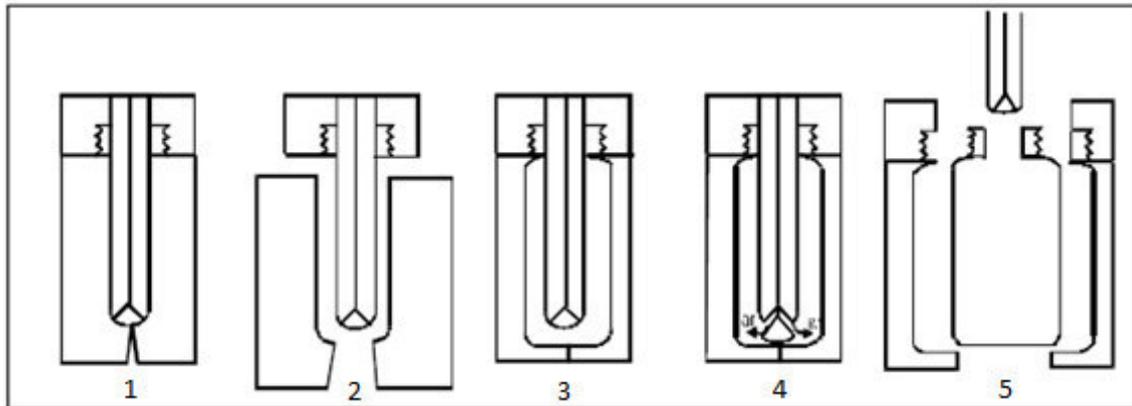


Figura 6 - Processo de injeção-sopro do PET. 1- injeção da pré-forma; 2- desmoldagem da pré-forma; 3- substituição dos moldes; 4- sopro; 5- desmoldagem da garrafa.
Fonte: CHARRIER, 1990.

2.2. ADITIVOS EM EMBALAGENS PET

Conforme De Paoli (2008) o termo composto é usado constantemente na área de polímeros, que define uma mistura de um polímero com os vários componentes presentes em sua formulação, denominados aditivos e cargas. Praticamente em todos os polímeros empregam-se aditivos para melhorar suas propriedades finais. A lista é grande, englobando estabilizantes, antioxidantes, estabilizantes de processo, lubrificantes, cargas minerais, corantes e foto-estabilizantes, estudados neste projeto.

A prática de aditivos em embalagens plásticas corresponde à incorporação do componente na ação da polimerização, durante a fabricação da resina ou na extrusão desta (GARCIA et al., 2008).

Callister (2011) expõe que os polímeros recebem sempre aditivos em sua formulação, para suprir alguma característica desejada que foi perdida durante o processamento da embalagem, ou para melhorar seu desempenho durante sua utilização. As substâncias adicionadas na formulação, com objetivo de melhorar a resistência à tração e compressão do material são denominadas cargas, tais areia de sílica, argila, talco ou calcário, adicionados na massa do polímero. Os plastificantes melhoram a tenacidade e ductilidade dos materiais que as possuem. Corantes são comumente utilizados com vários fins, desde evitar a incidência de raios solares até por fins estéticos. Os estabilizantes são aditivos que façam com que a embalagem plástica não se deteriore, como por exemplo, a deterioração pela radiação UV, que interage com ligações da cadeia polimérica, causando rompimentos.

Normalmente os aditivos são compostos com baixa massa molecular, dispersos na matriz polimérica. Estes aditivos usados em plásticos classificam-se conforme suas funções no material (FERNANDES et al., 1987).

Conforme Canaverolo (2002), a maioria dos plásticos de embalagens comerciais é aditivada, tanto na síntese quanto no processamento ou na sua transformação. Os mais utilizados são os auxiliares de polimerização, como catalisadores e agentes de reticulação, auxiliares de processamento, tais como solventes e lubrificantes, alguns estabilizantes, como antioxidantes, agentes modificadores de propriedades, exemplos como plastificantes e retardantes de chama e pigmentos, com intuito de barreira a luz, em prol da proteção do alimento.

Para que os aditivos sejam eficientes em embalagens plásticas, requisitos importantes devem ser atendidos, como atender o objetivo de sua adição, ser econômico em sua aplicação, desde manutenção, preparo e tecnologia de aplicação, e principalmente não ser nocivo à saúde do consumidor (MONTEIRO, 1997).

A ANVISA na RDC nº17 (2008), no apêndice I descreve uma lista de aditivos permitidos em embalagens alimentícias, dizendo:

1. A presente lista (Apêndice I) inclui: as substâncias que são adicionadas aos materiais plásticos para alcançar um efeito técnico no produto final (aditivos), como por exemplo: antioxidantes,... protetores U.V., conservantes, endurecedores etc. Incluem-se nesta lista as substâncias utilizadas para proporcionar um meio adequado para a polimerização (por exemplo, emolientes, agentes tensoativos, reguladores de pH, solventes).

2.2.1. Aditivos absorvedores de luz ultravioleta

As fontes luminosas ou artificiais, tanto ultravioleta quanto a luz visível, altera significativamente a estabilidade de produtos que são sensíveis à luz, por possuírem caráter deteriorativo, quando se inicia e acelera reações de degradação pela ação fotoquímica. O espectro eletromagnético ultravioleta, de 200nm a 380nm, tem maior energia do que a luz emitida na região do visível, entre 380nm a 780nm (SILVERSTEIN, 1987); assim a radiação UV absorvida pelos cromóforos (conjuntos de átomos responsáveis pela sua cor) proporciona a oxidação, por apresentar maior energia do que a luz visível.

Os polímeros polietileno, polipropileno, poliestireno e polietileno tereftalato são demasiadamente estudados ao longo dos anos, e mecanismos de fotodegradação e

fotoestabilização e fatores que comandam o funcionamento do processo das mudanças nas propriedades do produto estão estabelecidos e referenciados (CARLSSON e WILES; 1976, ALLEN, 1995; RABELLO, 1996; FECHINE E RABELLO, 1998).

Segundo WALDMAN (2008) e KACZMAREK et al. (2004) os estudos e aprofundamento em compósitos poliméricos a base dos compostos citados não foram estudados cientificamente na área de fotodegradação.

Dentre os aditivos usados para polímeros, existem diversos tipos contra efeitos da radiação UV, como por exemplo, absorvedores de UV, desativadores de estado excitados, antioxidantes primários e secundários, bloqueadores de UV e desativadores de metais (RABELLO, 2007).

Como a luz tem ação catalisadoras através de reações de oxidação, as embalagens para cosméticos e alimentos necessitam de uma barreira contra a luz, as quais possuem baixa permeabilidade aos raios solares, com aditivos absorvedores de luz UV em sua formulação, ou com pigmentos capazes de interagirem com os raios incididos no produto, protegendo-o (COLTRO, 2002).

Através desta análise, compostos orgânicos classificados como estabilizadores de luz são amplamente utilizados em resinas plásticas para prevenir a fotodegradação causada pela luz solar e UV.

Os estabilizadores de luz usados em embalagens são divididos em três classes, que agem em conjunto, atuando em etapas diferentes das reações de degradação fotoquímica ocorridas:

1. Os absorvedores de UV (derivados de benzofenona ou benzotriazol) atuam absorvendo a radiação ultravioleta, para prevenir a formação de radicais livres, que por sua vez agem na fase de início do processo de degradação. Estes aditivos correspondem à 50% da demanda de estabilizadores de luz do mundo;

2. Os HALS (hindered amine light stabilizers) são bloqueadores de radicais livres e protegem os materiais poliméricos, bloqueando os radicais livres que se formaram das reações térmicas e de oxidação.

A estrutura deste tipo de aditivo, durante a exposição à radiação UV, é alterada, formando radical nitróxil, responsáveis por capturar radicais formados durante a exposição. Ferreira (2010) relata que o uso de HALS na concentração de 0,3% da massa total do produto confere excelente proteção radiolítica (produtos radiolíticos são subprodutos da radiação);

3. Complexos de níquel são utilizados como supressores de estados excitados, trabalhando na retirada da energia absorvida pelos cromóforos excitados do polímero, e dissipa-a em como calor ou radiações fluorescente ou fosforescente (MACHADO, 1997).

Os supressores no estado excitados, os quais transferem a energia absorvida pelos cromóforos dos polímeros, os dissipa como calor, radiação fluorescente (ou fosforescente), de maneira eficaz, evitando uma possível degradação. Os HALS (Hindered Amine Light Stabilizers - Estabilizadores de luz de amina estericamente impedida), evitam uma reação fotoquímica, e seu mecanismo é auto-regenerativo (DE PAOLI, 2010; ZWEIFEL, 2001).

SARANTÓPOULOS (et al., 2002) apresenta que a radiação ultravioleta (UV), com comprimento de onda inferior a 400nm, representa 6,0 % da radiação solar de incidência vertical, que pode afetar os polímeros, e também a qualidade dos alimentos em seu interior. Os absorvedores de UV, como a hidrobenzofenona é frequentemente utilizada em PVC (Policloreto de vinila), PE (Polietileno) e PP (Polipropileno). Os benzotriazóis também são usados, mas não com o mesmo efeito do exemplo anterior. Ainda existe outro grupo de aditivos, os sequestradores de radicais livres, que reagem com os radicais livres formados, evitando que haja a reação destes com as moléculas do polímero.

Além das classes descritas anteriormente, existem outros componentes que podem desempenhar o mesmo papel que hidrobenzofenona e benzotriazóis, como os salicilatos (da família de compostos comumente usados em medicamentos para outros fins), cianoacrilatos, muito usado em adesivos, hidroxibenzoatos (mais usado como conservantes de remédios) e oxalanilídeos, usados para absorção de raios UV (GUGUMUS, 1987).

Azeredo (2001), em estudo da maximização da estabilidade oxidativa de óleo de soja acondicionado em garrafas plásticas demonstrou que a utilização do absorvedor de UV 2-(2-Hidroxi-3,5-bis(1,1-dimetilbenzil) fenil) benzotriazol na composição do material de embalagem resulta na a redução das taxas de fotoxidação do óleo, envasado em garrafas PET, em cerca de 15%.

Buratin (2004) analisou se embalagens presentes no mercado continham aditivos contra raios UV, em específico da marca Tinuvin®, compondo a amostra os tipos Tinuvin P® Tinuvin 326®, Tinuvin 327® e Tinuvin 234®, respectivamente com os compostos químicos atuantes 2-(2'- Hidroxi-3'-terc-butil-5'-metilfenil)-5-

lorobenzotriazol, 2-(2'-Hidroxi-3',5'-di-tercbutilfenil)- 5 clorobenzotriazol e 2-(2-Hidroxi-3,5-bis(1,1-dimetilbenzil) fenil) benzotriazol. Para a comprovação da presença dos aditivos nas embalagens, análises sobre a funcionalidade do aditivo foram fundamentais para confirmação da presença destes (como a espectrofotometria), e que as embalagens que continham os aditivos citados eram eficientes contra raios UV.

Britzki (2011) utilizou o aditivo Tinuvin® 234 em fibras longas e curtas de Polipropileno, material facilmente fotodegradado pelos raios UV, e as deixou expostas durante 6 semanas aos raios, e relata que nas amostras sem a presença do aditivo houve uma perda da adesão fibra-matriz após estas 6 semanas de exposição. Em amostras com a presença do Tinuvin® 234 verificou-se que o absorvedor de UV protegeu a interface fibra-matriz.

O material do tipo PET absorve raios UV situados abaixo de 300nm. O Tinuvin® 234 (Figura 7) é o aditivo mais usado em embalagens deste gênero com designação química já descrita (2-(2-hidroxi-3,5 di (metil benzil) fenil benzotriazol).

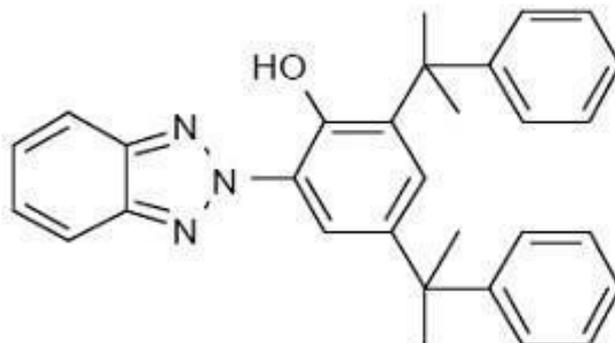


Figura 7 - Molécula do composto Tinuvin®
Fonte: POLYMATE..., 2014.

O mecanismo é baseado na absorção de radiação UV e dissipação da energia de uma forma que não resulta em fotossensibilização, pelo fato de que menos energia alcança os grupos cromóforos no substrato, mesmo por tempo de longo de exposição (GUGUMUS, 1993). Quando a energia luminosa é absorvida na região do UV, ocorre a dissipação em forma de energia térmica, através de reações químicas que regeneram o absorvedor. Este processo envolve um mecanismo chamado ceto-enólico, que ocorre nas estruturas tautoméricas (Figura 8).

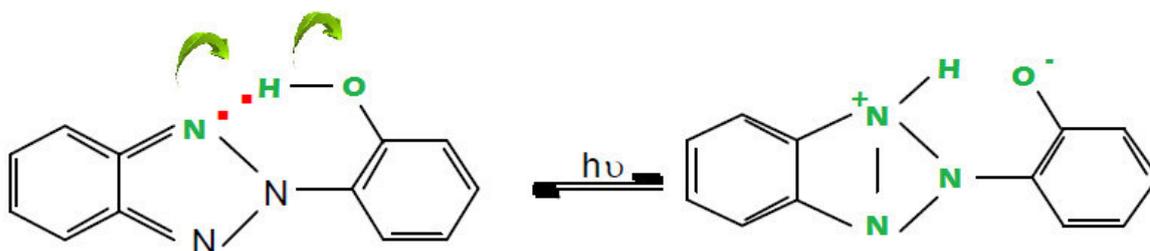


Figura 8 - Mecanismos de rearranjo da molécula de benzotriazóis
 Fonte: SCULLY; GHIGGINO (1995)

2.3. SEGURANÇA DE ALIMENTOS E COSMÉTICOS

O setor alimentício é um dos setores que mais cresce no Brasil, pois a cada dia que se passa os trabalhadores realizam menos refeições em casa e optam por comprar alimentos industrializados, pela facilidade e agilidade de preparo. Os alimentos são um dos grandes causadores de doenças nos seres humanos, provenientes de várias situações, como por exemplo, má conservação dos alimentos, manuseio inadequado, higienização incorreta e embalagens danificadas ou impróprias para o acondicionamento de um alimento específico. As doenças de origem alimentar chegam a mais de 200 tipos, representadas em maior parte pelos microrganismos e má condições de armazenamento, com 90% dos casos (ANDRADE, 1996).

Segundo Hobbs e Roberts (1999) a contaminação de alimentos não é exclusiva de países do terceiro mundo. Países considerados potências mundiais passam pelo mesmo problema, e também possuem órgãos responsáveis pelo estudo, aprofundamento da causa e solução de surtos. Estes casos são resultados de situações vulneráveis em que o alimento passa, podendo estar o erro desde o processamento até o seu acondicionamento.

Adams (2002) relata que as causas que levam à deficiência da integridade alimentícia são o aumento da vida urbana, fazendo com que a cadeia alimentar fique maior, com mais pessoas operando processos, facilitando a contaminação; maior consumo de alimentos de origem animal, maior movimento internacional entre pessoas e mudanças no estilo de vida.

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2005), o Ministério da Saúde mostra que 45% das contaminações por doenças transmitidas por alimentos ocorrem dentro das casas dos brasileiros, por fatores como o desconhecimento do manuseio de alimentos e o armazenamento incorreto de embalagens. Esse tipo de doença é responsável por cerca de 670 surtos com 13 mil doentes todo ano.

O SENAI/DN (2007) descreve que uma aliança estrategista estabelecida pelo Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (SENAI) e o Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas empresas (SEBRAE), fez com que o PAS (Programa Alimento Seguro) tivesse suas atividades iniciadas em 1998, com o objetivo de levar às empresas da cadeia dos alimentos tecnologias, inovação e capacitação, para redução dos riscos alimentares ofertados no mercado brasileiro.

O Brasil em 2011 foi classificado como o terceiro maior consumidor de cosméticos no mundo. Devido a este aumento, várias fontes de matéria-prima estão sendo utilizadas para suprir a demanda do mercado, e os fabricantes devem garantir ao usuário a confiança ao utilizar estes produtos, através de ensaios em cosméticos (ISAAC, 2012).

Anvisa (2012) chama a importância de se controlar os aspectos de qualidade de produtos cosméticos para a garantia da saúde do consumidor. Alguns cosméticos são submetidos ao teste de fototoxicidade (reação tóxica originada pela luz), pois eles podem intensificar a citotoxicidade (capacidade de promover alteração metabólica em células, podendo até culminar em morte celular) quando expostos a radiações UV.

Segundo Souza (2005, apud ISAAC, 2012) um fator importante é a grande utilização de extratos vegetais em cosméticos, tendência mundial crescente anos. A importância do controle de produção e armazenamento destes produtos se direciona às atividades mutagênica ou fototóxica destes extratos vegetais.

2.3.1. Alterações em produtos cosméticos e alimentos de natureza lipídica

A deterioração da gordura, comumente chamada por rancidez, é um problema sério nas indústrias de óleos e gorduras, podendo ser ocasionada pela auto-oxidação dos triacilgliceróis, resultado da reação entre ácidos graxos insaturados com o oxigênio atmosférico, também de natureza hidrolítica, causada pela hidrólise da

ligação éster por lipase ou agente químico na presença de umidade, e um caminho alternativo, que é a foto-oxidação. A oxidação lipídica desenvolve aromas rançosos, branqueamento de alimentos, e formação de radicais livres, que podem levar a uma redução da qualidade nutricional, por reagir com vitaminas. Os radicais livres podem causar danos às proteínas (incluindo enzimas) e no DNA, podendo gerar substâncias cancerígenas (FIB, 2014).

As reações de oxidação de gorduras, potenciais no organismo humano, são associadas a diversos estados de enfermidade e patologia (KEHRER, 1993).

A ingestão de alimentos em que se encontram produtos resultantes de oxidação lipídica representa risco toxicológico crônico ao homem (KUBOW, 1992).

As reações que podem ocorrer e produzirem numerosos compostos de degradação nos óleos são diversas, pois as mesmas alteram as propriedades funcionais, sensoriais e nutricionais (REDA, 2007).

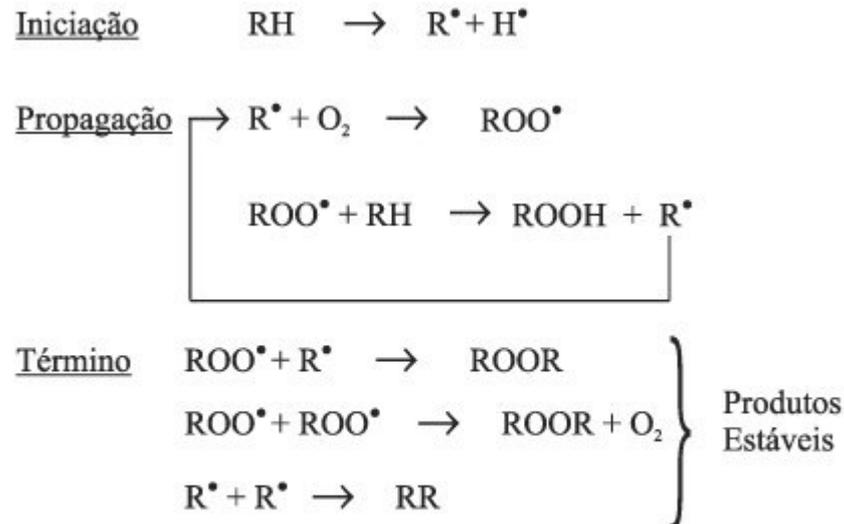
Labuza (1971) reflete que a rancidez, denominada como *off-flavor*, tornam o produto inaceitável para o mercado consumidor. Este fato é somente analisado isoladamente na produção de produtos específicos, como alguns tipos de queijos, onde a oxidação desenvolve características organolépticas ideais para determinado produto (NAWAR, 1985).

As oxidações dos lipídeos dependem de mecanismos de reação bem diversos e complexos, que são relacionados com a estrutura lipídica e o meio onde ela está. Os fatores preponderantes para estabilidade oxidativa em lipídeos são a natureza das insaturações, a interface entre os lipídios e o oxigênio, exposição à luz, exposição ao calor e presença de agentes pró-oxidantes, como íons metálicos (BERSET, 1996).

Os processos de oxidações possuem classificações como autooxidação, fotoxidação e oxidação enzimática. A autooxidação é um fenômeno químico e bastante complexo, que envolve reações de auto propagação, dependentes do tipo de ação catalítica (temperatura, íons metálicos, radicais livres, pH) (COUPLAND, 1996).

A oxidação lipídica por catálise de metais pode ocorrer em todos os insumos de origem biológica, bastando possuir poucas quantidades de metais de transição. Alguns metais (Fe, Cu e Co), possuem dois ou mais estados de valência, e são responsáveis diretos na velocidade da auto-oxidação, porque íons metálicos, no estado de valência mais baixo, reagem com os hidroperóxidos, sendo doadores de um elétron para formar um radical alcóxi, sendo definido como uma ramificação da fase propagatória (FIB, 2014).

A Figura 9 demonstra a sequência de reações que explicam o processo de oxidação (FARMER et al., 1942):



onde: RH - Ácido graxo insaturado; R[•] - Radical livre;
 ROO[•] - Radical peróxido e ROOH - Hidroperóxido

Figura 9 - Esquema geral da reação de oxidação
 Fonte: FARMER (1942).

A oxidação acontece em três fases, a iniciação, a propagação e a terminação (SEVANIAN; HOCHSTEIN, 1985).

O início da oxidação lipídica envolve o oxigênio que interage com um iniciador, que quando ativado, reage com ácido graxo insaturado, fazendo com que ocorra a saída de um átomo de hidrogênio do carbono metilênico junto à ligação dupla cis deste ácido graxo, formando radicais alílicos de acordo com a reação (SEVANIAN; HOCHSTEIN, 1985):

- Iniciação:

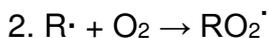


Uma vez iniciada a reação, ela não cessa enquanto houver ácidos graxos insaturados e oxigênio (KIRK, 1984).

O primeiro mecanismo de reação relaciona-se às condições que os alimentos estão sujeitos, como fonte elevada de radiação ionizante (para aumento de vida útil do produto), radiação ultravioleta (usada em sanitização de alimentos), micro-ondas e luz visível (com fotossensibilizadores). Posteriormente ocorrem reações de

oxirredução, que são catalisadas por metais de transição (KUBOW, 1992) ou por enzimas (RHEE, 1988).

- Propagação:

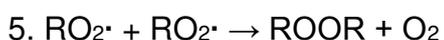


- (Radical peroxila)



As propagações (tipo de reação) formam de diversos peróxidos e estes elementos são instáveis (SEVANI & HOCHSTEIN, 1985).

- Terminação:



Através de combinações de radiculares, vem o esgotamento dos substratos, e as reações de propagação se encerram, iniciando a formação dos produtos finais. As reações de terminação formam produtos estáveis ou não reativos (KUBOW, 1992).

2.3.2. A fotoxidação

A determinação da efetividade de embalagens é um parâmetro destacado pela ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), órgão que responde e exige sobre a segurança de alimentos no Brasil. A ANVISA, ao descrever a necessidade de ensaios em embalagens plásticas para os fins citados neste projeto, apresenta o óleo de oliva, ou azeite comercial, como um bom simulante para analisar as reações que o material pode apresentar durante seus ensaios (BRASIL, 1998).

A maioria dos óleos, quando na presença de luz, calor, oxigênio e umidade são instáveis, sofrendo reações de degradação de várias maneiras, fato que dificulta a conservação e aumento de vida útil do produto, aumentando o foco em seu processo de armazenamento, sendo fundamental para manter a qualidade de produtos à base de óleo (SIMÕES, 2004).

Os óleos quando acondicionados dependem muito de sua estabilidade e resistência à oxidação, durante o processamento e principalmente em seu armazenamento (CHOE; MIN, 2006).

Buratin (2004) relata que óleos são altamente sensíveis à luz, e normalmente armazenados em embalagens transparentes, que resultam na diminuição da vida de prateleira do produto e conseqüente recusa do mesmo pelo consumidor.

A luz é um dos fatores que acelera a oxidação lipídica, sendo que o mecanismo de foto-oxidação é promovido essencialmente pela radiação UV em presença de fotossensibilizadores (CHOE; MIN, 2009).

Relacionada ao aroma presentes em vegetais, a lipoxigenase tem grande influência neste aspecto em oleaginosas, mas sua ação, antes e durante a extração, e possivelmente em armazenamento do óleo, pode gerar hidroperóxidos, desenvolvedores de off flavours (sabor indesejado, “ranço”) no óleo. Estes hidroperóxidos podem se formar via foto-oxidação, quando a luz atua incidente sobre a gordura (FIB, 2014).

A fotoxidação compreende a adição e oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) aos ácidos graxos insaturados. Este oxigênio reage com duplas ligações do óleo, resultando em hidroperóxidos. Fato importante é que para a geração do oxigênio singlete quando o óleo é exposto à luz, é a necessidade de um fotosensibilizador, que no caso natural dos vegetais, em especial gorduras e óleos, são clorofilas e compostos heme contendo ferro. Os compostos absorvem luz ultravioleta (UV), transferindo a energia para o oxigênio tripleto ($^3\text{O}_2$), potencializando-o 1500 vezes mais reativo na forma de $^1\text{O}_2$ (COLTRO, 2004).

2.4. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

As técnicas de caracterização de materiais têm várias finalidades, dentre as principais, fornecer dados relacionados ao desempenho do material quando submetido a trabalhos mecânicos, elétricos, bioativos, magnéticos, químicos e óticos.

Caracterizar embalagens PET através de métodos analíticos permite-se ter informações essenciais sobre sua formulação, processamento e eficiência quando utilizadas pelo mercado consumidor. Para isso, as técnicas elencadas neste capítulo visam obter informações sobre estes três aspectos.

2.4.1. Teste de Kreis

O teste de Kreis, também conhecido como medidor do índice de ranço, consiste em método colorimétrico. Este método se baseia na reação (em meio ácido) do floroglucinol com epoxialdeídos (ou os seus acetais). Quando ocorre a coloração avermelhada, a mesma pode ser quantificada por espectrofotometria. É uma análise rápida, que fornece a informação da ocorrência da oxidação lipídica, em fase precoce do desenvolvimento do ranço, indesejado em alimentos (JADHAV, 1996).

De acordo com o Instituto Adolfo Lutz (1985) a classificação de rancidez é a alteração no aroma sabor dos óleos, ocasionada pela ação de agentes externos, como o ar, rancidez oxidativa ou de microrganismos, rancidez cetônica. Este método é considerado válido para óleos normais e gorduras líquidas. O mesmo explica que a coloração rósea ou vermelha (cuja intensidade aumenta com a deterioração), ocorre devido à presença de aldeído malônico ou epidrínico.

2.4.2. Espectrofotometria de absorção e de transmissão

A espectrofotometria na região do ultravioleta e visível relata informações de muita relevância (VAN DER BROEKE et al., 2006).

A espectrofotometria de absorção avalia a medição de grandezas atinentes à emissão, à recepção e à assimilação da luz no componente analisado. As medições são estudadas quantitativamente baseadas no absorvimento de luz por soluções (MOTTA, 2009).

Consiste em uma técnica simples e rápida de se aplicar, amplamente utilizada para avaliação da qualidade de substâncias líquidas (THOMAS et al., 2005), sempre utilizada para identificação de vários componentes, inclusive orgânicos, pois muitos destes compostos absorvem radiação na região UV-Vis (LOURENÇO et al., 2006).

A luz visível e a radiação ultravioleta, quando incididas em soluções, causam transferência de elétrons para orbitais de maior energia, aumentando sua energia molecular, e a energia radiante do feixe de luz diminui. Outro dado de que se tem neste tipo de análise é a transmitância, que consiste na fração de luz original que passou pela amostra, uma vez que parte desta luz interagiu o material que está sendo analisado (HARRIS, 2012).

As radiações eletromagnéticas (que fazem parte da composição básica da luz) possuem comprimentos de onda (λ) entre 380 e 750 nm, classificados como visíveis ao olho humano. Outra zona do espectro possui radiações com comprimento de onda abaixo de 380 nm, denominada ultravioleta, e as com comprimento de onda acima de 750 nm, são da região do infravermelho (Figura 10) (MOTTA, 2009).

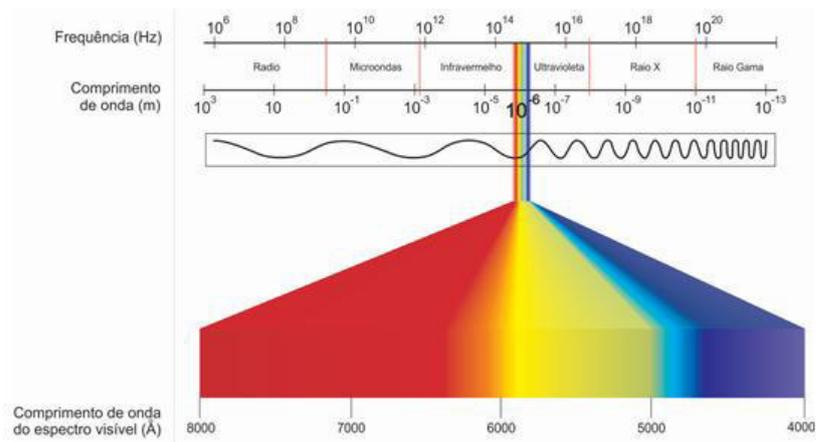


Figura 10 - Comprimentos de onda da luz visível, infravermelho e ultravioleta. Fonte: Radiação - Repositório Digital da UFRGS, 2016.

A transmitância e a absorbância são medidas por instrumentos denominados fotômetros. Estes utilizam como fonte luminosa uma lâmpada que produz luz branca. Para que a luz esteja em comprimentos de onda desejados, utilizam-se monocromadores, que são filtros obstructivos ou de absorção (PETKOWICZ, et al., 2007), conforme o exemplo básico simples de um espectrofotômetro (Figura 12).

A luz passa pela a solução presente e uma cubeta, e parte dela é absorvida. A porção de luz que se transmite é detectada por um detector, o qual recebe parte da luz original e a converte em um sinal que posteriormente é lido como transmitância ou em absorbância.



Figura 11 - Principais componentes do espectrofotômetro; Fonte de luz, monocromador, amostra e detector de luz.

Fonte: Adaptado de HARRIS, 2012.

Na espectrofotometria existem três tipos de equipamentos diferenciados como espectrofotômetro de feixe único (esquemático na Figura 11), de feixe duplo separados no espaço (Figura 12) e de feixe duplo separados no tempo (Figura 13).

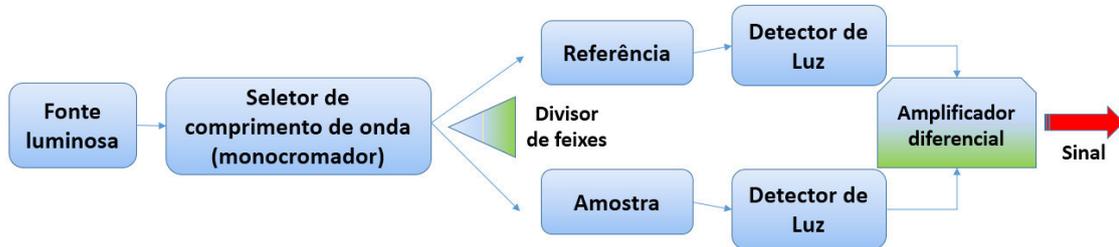


Figura 12 - Esquema básico de um espectrofotômetro de duplo feixe separados no espaço.
Fonte: adaptado de PAVIA, 2009.

No espectrofotômetro de feixe duplo separado pelo espaço o feixe de luz que sai do monocromador é separado pelo divisor de feixes originando outros dois feixes, onde um interage com a amostra e outro com a referência. As duas porções de luz que atravessam a amostra e a referência possuem energias diferentes, e um amplificador diferencial trabalha com a razão resultante destes dois feixes, enviando o sinal para um leitor.

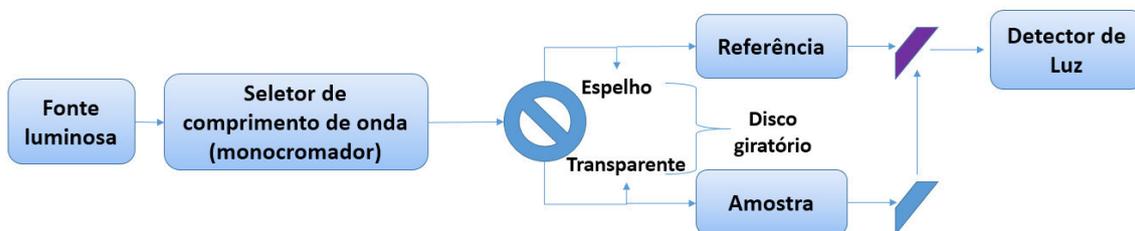


Figura 13- Esquema básico de um espectrofotômetro de duplo feixe separados no tempo.
Fonte: adaptado de PAVIA, 2009.

No espectrofotômetro de duplo feixe separados pelo tempo existe um rotor localizado na saída do feixe monocromático que possui uma parte espelhada e outra parte transparente. O feixe é enviado alternadamente para referência e para a amostra, antes de alcançar o fotodetector (Figura 13) (HAACK, 2010).

2.4.3. Determinação do índice de acidez-rancidez hidrolítica

Durante o processamento e armazenamento de produtos que possuam lipídeos em sua composição, como cosméticos e alimentos, o principal mecanismo de deterioração baseia-se na oxidação lipídica, fazendo com que o produto se torne inaceitável pelo consumidor, e também podem produzir substâncias potencialmente tóxicas ao organismo humano (TABEE et al., 2008).

Para a análise do estado oxidativo de óleos e gorduras, existem várias formas utilizadas para avaliar poucas frações lipídicas. Os testes mais utilizados são índice de acidez da fração lipídica (rancidez hidrolítica) (LIMA e SOUSA, 2001) e determinação de dienos conjugados (FOGAÇA e SANT'ANA, 2009).

A análise do índice de acidez da fração lipídica significa o número de mg de solução básica necessário para neutralizar ácidos graxos livres em 1 g de amostra (CECCHI, 2003). Para determinação de dienos conjugados a metodologia mais objetiva consiste na espectrofotometria do óleo oxidado, observando o comprimento de onda absorvido.

Através deste método é possível evidenciar o estado de conservação da parte lipídica da amostra, avaliando a quantidade de ácidos graxos que são originários do processo oxidativo. O procedimento consiste na dissolução da gordura em um solvente, e após é realizada a titulação da solução com uma solução padrão básica, onde a fenolftaleína é o indicador (AOCS, 2004).

2.4.4. Termogravimetria (TGA)

As técnicas termoanalíticas são utilizadas para analisar as propriedades químicas e físicas de materiais poliméricos, devido sua precisão e rapidez, e também pelo número de informações que tais técnicas oferecem ao analista. Toda análise térmica é definida como um grupo de metodologias onde um atributo físico é medido durante a submissão da amostra em temperaturas controladas. A *International Confederation of Thermal Analysis and Calorimetry* assegura que análise térmica estuda o comportamento da amostra em relação a sua temperatura, durante o aquecimento ou resfriamento da mesma (ROUQUEROL, 2007).

O PET (Poli tereftalato de etileno) é amplamente estudado, principalmente em aspectos degradativos. O processo de degradação do polímero apresenta uma gama

de caminhos muito grande, para se entender sua aplicação para embalagens, quanto para a sua reciclagem ou qualquer outro processo posterior à sua aplicação.

Para tal entendimento, a análise termogravimétrica é altamente indicada, e muito utilizada em métodos de análise de degradação polimérica (MACHADO, 1997).

IONASHIRO (2005) e WENDLANDT (1986) descrevem que a termogravimetria oferece informações sobre estabilidade térmica, massa, grau de hidratação, pontos de fusão e ebulição, calor específico e transição vítrea do material.

Das mais importantes informações obtidas a partir desta técnica, pode-se ressaltar que ela fornece relações entre estrutura química de polímeros, determinadas por modelagem molecular e análises termoanalíticas, bem como o estudo do processamento de polímeros, morfologia e a correlação entre estas propriedades e os resultados obtidos (KIM, 1988).

As técnicas termoanalíticas mais usadas são termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) (WENDLANDT, 1986).

As análises térmicas possuem muitas vantagens como a utilização de pequenas quantidades do material a ser analisado, variedade de resultados expresso em um gráfico, a amostra não precisa de preparo extremo quando comparado aos outros métodos de caracterização de materiais e sua aplicação é diversificada, atingindo muitas áreas (MOTHÉ, 2002).

Normalmente as análises são contínuas devido ao aquecimento, mas não necessariamente linear ao tempo. Quando se tem o resultado, analisa-se a curva térmica, e suas características, como pico e mudanças de extremos, que são relacionados aos eventos térmicos na amostra (BROWN, 2001).

Durante uma análise desta natureza, existem fatores que podem influenciar a curva de variação de massa da amostra, divididas em duas categorias (MOTHÉ, 2002), conforma a Tabela 2:

Tabela 2 - Fatores que influenciam a análise TG

<i>Instrumentais</i>	<i>Amostra</i>
<i>Atmosfera do forno</i>	<i>Calor da reação envolvida</i>
<i>Composição do conteúdo da amostra</i>	<i>Condutividade térmica</i>
<i>Geometria do forno e do suporte da amostra</i>	<i>Empacotamento amostral</i>
<i>Taxa de aquecimento</i>	<i>Composição da amostra</i>
<i>Sensibilidade da balança</i>	<i>Tamanho de partículas</i>

Fonte: MOTHE (2002).

A Figura 14 demonstra as principais partes de um equipamento de TG. O porta amostra é afixado numa termobalança, a qual aquece o material a ser analisado. Na maioria das vezes este material perde peso, e esta perda é convertida em um gráfico através de um software. Para o funcionamento do equipamento usa-se um fluxo de gás para arrastar os produtos gasosos formados no aquecimento do material, e os gases utilizados podem influenciar no modo como o material perde peso em relação ao aquecimento.

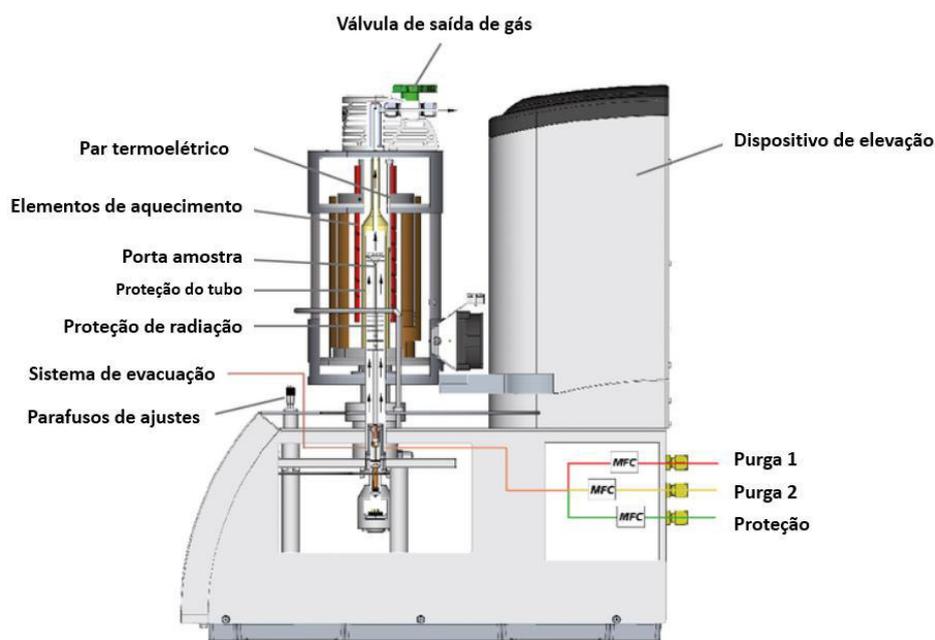


Figura 14 - Esquematização do equipamento de análise térmica (TG).
Fonte: adaptado do repositório digital da NETZSCH (2016).

2.4.5. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

DSC consiste em uma técnica experimental de exame de transferência de calor em função da temperatura ou do tempo (LUCAS, 2001). Esta análise é utilizada em várias funções, não somente em caracterização de materiais, mas também para projetos de processos térmicos, termoquímicos (recozimentos, envelhecimento e cura).

Os equipamentos desta técnica variam de acordo com os fabricantes, porém constituem-se do amplificador de temperatura (sinal diferencial), que age sobre a amostras e referência; o amplificador de temperatura diferencial, que tem a função de receber os dados de um programador, emite então um sinal de temperatura diferencial (LA MANTIA, 1994).

O termo DSC foi utilizado pela primeira vez em 1963, para referenciar um projeto feito pela empresa americana Perkin-Elmer. Atualmente DSC baseia-se em um arranjo em que a referência e amostra são mantidas temperaturas iguais, resultante do trabalho de aquecedores elétricos individuais (HEMMINGER, 1994).

As amostras a serem analisadas são posicionadas dentro do forno em cápsulas que suportam o tratamento térmico, de alumínio ou em cápsulas de material cerâmico. Enquanto ocorrem os ensaios, a temperatura de trabalho pode ser constante ou pode ser programada para oscilar (diminuir ou aumentar) a uma velocidade que pode variar, desde $0,1 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até valores muito elevados (TURI, 1997).

O ensaio de DSC fornece informações como por exemplo a temperatura de fusão do material (T_m), onde as temperaturas entre o ponto inicial e o ponto de pico máximo demonstram a fusão dos primeiros cristais do material. A temperatura no ponto de pico máximo relata a fusão da grande maioria de cristais, onde a temperatura da T_m do PET situa-se entre 250 e 270 $^{\circ}\text{C}$ (LUCAS et al., 2011).

Montenegro (2000) apresenta as propriedades do PET conforme a Tabela 3.

Tabela 3 - Características térmicas do Poli (tereftalato de etileno).

Características do polímero	Valores
Temperatura de fusão	250-270°C
Temperatura de Transição Vitrea	70-74°C

Fonte: MONTENEGRO et al. (2000).

2.4.6. Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A aplicação de técnicas com transformada de Fourier (FTIR) é uma ótima prática de avaliação completa de materiais, inclusive polímeros (DUTRA, 1995), e existem muitos estudos baseados em espectroscopia de materiais poliméricos na região do infravermelho. A utilização das técnicas de FTIR é reconhecida para caracterizar materiais como uma ferramenta muito útil, aplicada também em polímeros (ARAÚJO, 1998).

FTIR é o nome dado à espectroscopia na região do infravermelho, que é uma técnica usada desde a década de 40 por cientistas da Rússia, porém somente na década de 50 se iniciou o comércio dos primeiros espectrômetros dispersivos. Este método físico de caracterização é para análises qualitativas e determinações de grupos químicos. Isto ocorre devido as ligações entre os átomos formadores de moléculas terem frequências específicas que os fazem vibrar durante a varredura na região do infravermelho (CHIA, 1984).

O processo de absorção da radiação infravermelha é quantizado, ou seja, apenas certas frequências são absorvidas, e esta absorção está relacionada a variações de energia na ordem de 8 a 40 KJ/mol (PAVIA, 2009).

O espectro da absorção no infravermelho, consiste em uma série de bandas, devido ao fato de que a cada mudança em nível vibracional, corresponde a várias mudanças em níveis rotacionais. O comprimento de onda absorvido pela amostra depende da força de ligação entre átomos e da geometria dos mesmos (SILVERSTEIN, 2000).

A instrumentação desta técnica costuma possuir diversos tipos de equipamentos. No espectrofotômetro de infravermelho de dispersão os espectros são

obtidos a partir do auxílio de um feixe de radiação, que passa através da amostra, e a radiação transmitida é varrida (por dispersão) em uma grade de difração. O espectro é obtido pela rotação desta grade e as bandas são detectadas, enviadas para um gráfico constituído por eixos de intensidade em função das frequências (PAVIA, 2009).

Basicamente durante o funcionamento de um equipamento desta natureza analítica, a radiação contendo comprimentos de onda de interesse é separada em dois feixes (Figura 15), sendo que um destes feixes percorre uma distância fixa e o outro uma variável. Com esta variação de distâncias, ocorre uma variação de intensidade de radiação recebida pelo detector, que é denominada como interferograma. A transformação de Fourier converte este interferograma, o qual está no domínio de tempo e passa pelo domínio de frequências. A transformação de Fourier em posições consecutivas dá origem ao espectro no infravermelho.

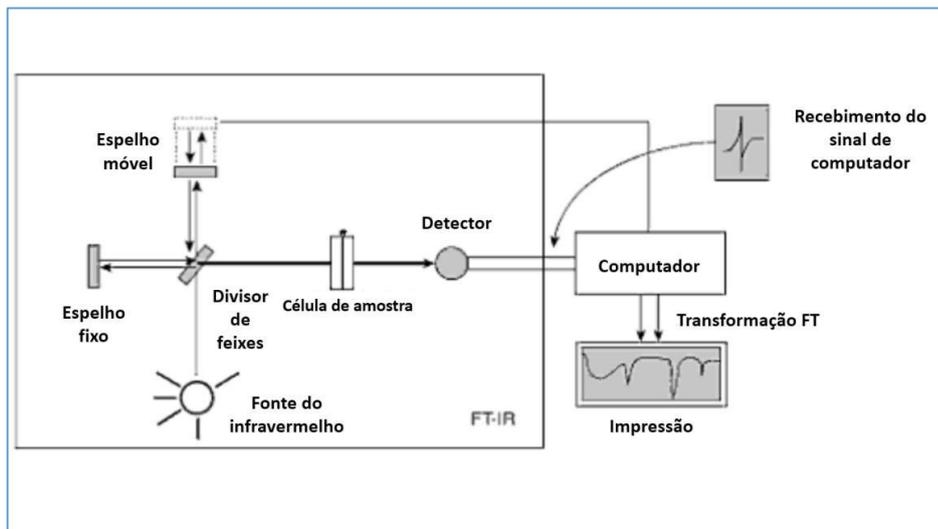


Figura 15 - Representação esquemática do sistema óptico de um FTIR.
Fonte: PAVIA (2009).

2.4.7. Análise Dinâmico-Mecânica

A análise dinâmico-mecânica (DMA) é uma técnica específica para entender propriedades viscoelásticas de materiais, fornecendo características únicas para polímeros, em seus mais variados tipos (monofásicos, polifásicos, copolímeros, blendas e compósitos). Os dados obtidos por esta análise são expressos em módulo de perda, módulo de armazenamento e tangente de perda (Tan delta) (NETO, 2014).

Esses parâmetros mecânicos são apresentados na forma de curvas em relação à temperatura ou ao tempo, conforme Figura 16.

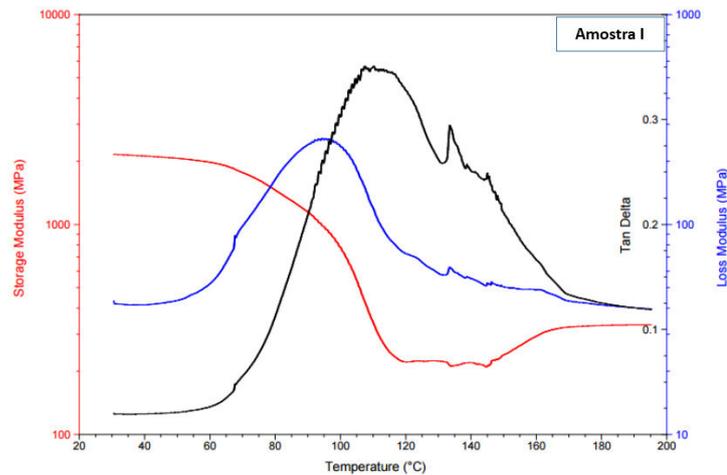


Figura 16 - Curvas referentes a polímeros submetidos a uma análise dinâmico-mecânica.
Fonte: do autor.

O comportamento das curvas está relacionado à estrutura interna do material (estrutura molecular). A interpretação dessas curvas é útil no estudo do comportamento das intermolecular e intramolecular do material, obtendo assim dados sobre transição vítrea, transições secundárias, cristalinidade, separação de fases, processos de cura e efeitos de aditivos na formulação (NETO, 2014).

As informações desta análise se referem ao comportamento viscoelástico do material, onde o módulo de armazenamento (E') fornece dados sobre a rigidez do material e seu comportamento elástico, o módulo de perda (E'') sobre o comportamento viscoso e a energia perdida na transformação através do aumento de temperatura que a amostra sofre ao decorrer da análise e Tan Delta (E'/E''), que mostra a habilidade de amortecimento do material.

Através das curvas da Figura 17 observa-se que E' diminui e E'' apresenta aumento de seu valor, com o aumento da temperatura. A curva E' provê dados sobre três transições que o material sofre com o aumento de temperatura, sendo a região vítrea, de transição e região viscosa (CASSU, 2005).

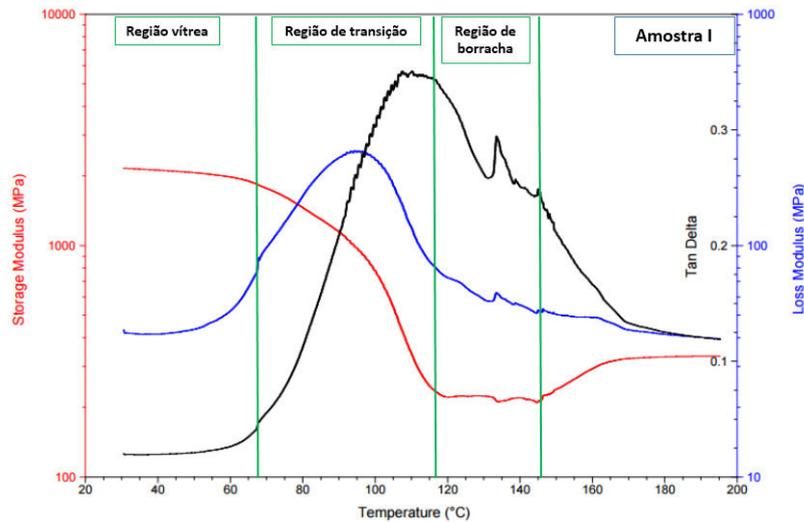


Figura 17 - Regiões de transição de polímeros através da análise de DMA.
Fonte: do autor.

2.4.8. Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é um método que fornece dados sobre a superfície de materiais. As imagens que se formam nesta análise possuem alta resolução capazes de oferecer detalhes a respeito da amostra (CANAVEROLO, 2004).

O microscópio eletrônico de varredura traz consigo uma dimensão ao estudo da morfologia, produzindo imagens de alta resolução de até 300.000 vezes. As amostras não são vistas diretamente como em um microscópio óptico, sendo que suas imagens são vistas em um monitor, que mostra a codificação dos sinais entre elétron-amostra (MANNHEIMER, 2002).

O funcionamento do MEV basicamente consiste na emissão de um feixe de elétrons, formado por um filamento de tungstênio, que sob vácuo são acelerados por uma diferença de potencial (entre 0,3 keV a 30 keV), e duas bobinas eletromagnéticas são responsáveis pela varredura das amostras. A colisão dos elétrons com a amostra gera sinais captados por detectores e transformados em sinais elétricos (Figura 18) (MANNHEIMER, 2002).

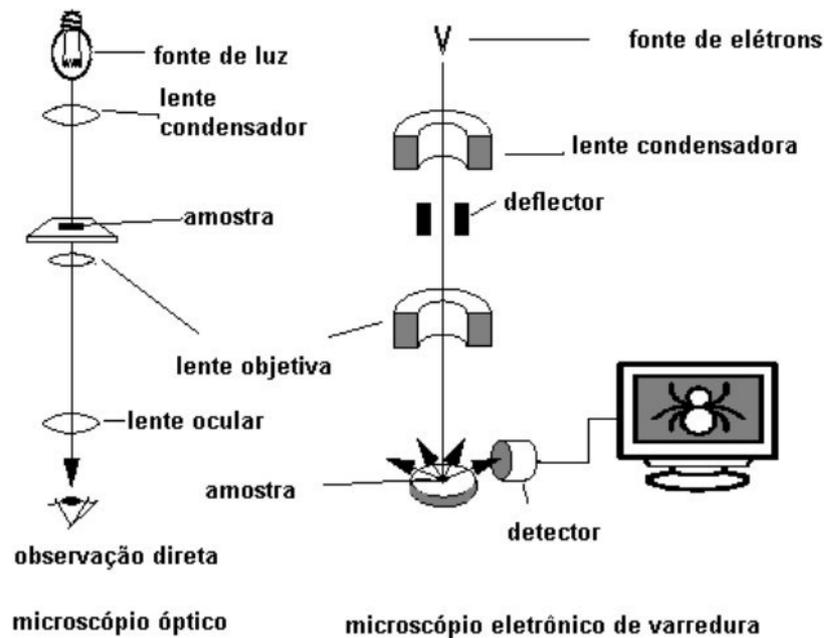


Figura 18 - Comparação entre microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura.
Fonte: DEVADID (2007).

A técnica de MEV é amplamente utilizada para análises em polímeros. Mesquita (2014) utilizou-a para caracterizar embalagens antiestáticas para componentes eletrônicos a base de PET e Alves (2011) com o MEV pode caracterizar materiais com poli (tereftalato de etileno) em síntese de nanotubos de carbono.

A microscopia eletrônica de varredura vem sendo muito utilizada para caracterizar síntese de matérias poliméricas bem como a dispersão de cargas a aditivos em sua matriz. Esta técnica também abrange o entendimento de mudanças ocorridas em materiais após algum tipo de tratamento, através de luz, ataque químico, alcalino e enzimático, visando avaliar a estrutura do material após passar por estas situações (ASSIS, 2012).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

As embalagens utilizadas neste trabalho foram gentilmente fornecidas pela empresa GlobalPack®, localizada na Rodovia Miguel Melhado Campos, SN, Km 79, Distrito Industrial, Vinhedo-SP.

A Tabela 4 apresenta a descrição das amostras caracterizadas neste projeto.

Tabela 4 - As nove amostras fornecidas pela GlobalPack®, com descrições de concentração e absorvedor de luz UV.

(continua)

Especificação da Embalagem	Concentração na formulação do aditivo contendo absorvedor	Fornecedor do absorvedor	Codificação	Embalagem
Frasco 150 mL de óleo natural corporal	1%	Cromex®	A	
Frasco demaquilante incolor 150mL	1%	Cromex®	B	
Frasco pigmentado catchup 380g	0,15%	Colormatrix®	C	

Tabela 4 - As nove amostras fornecidas pela GlobalPack®, com descrições de concentração e absorvedor de luz UV.

(continuação)

Especificação da Embalagem	Concentração na formulação do aditivo contendo absorvedor	Fornecedor do absorvedor	Codificação	Embalagem
Frasco óleo cuide-se bem 200mL	1%	Daicolor®	D	
Pote natura amo creme hydr. corp. 250mL	1%	Cromex®	E	
Amarela pigmentada com absorvedor de luz UV	Não relatada na amostra recebida	Não relatada na amostra recebida	F	
Opaca pigmentada branca	Não relatada na amostra recebida	Não relatada na amostra recebida	G	

Tabela 4 - As nove amostras fornecidas pela GlobalPack®, com descrições de concentração e absorvedor de luz UV.

(conclusão)

Especificação da Embalagem	Concentração na formulação do aditivo contendo absorvedor	Fornecedor do absorvedor	Codificação	Embalagem
Vermelha Translúcida pigmentada com absorvedor de luz UV	Não relatada na amostra recebida	Não relatada na amostra recebida	H	
PET virgem	Não relatada na amostra recebida	Não relatada na amostra recebida	I	

Fonte: do autor.

3.2. MÉTODOS

A metodologia utilizada neste projeto foi dividida em duas etapas. Na primeira, as amostras (embalagens) foram caracterizadas quanto à morfologia, composição química e comportamentos térmico e mecânico, a fim de ser relacionar tais propriedades com as respectivas formulações. Na segunda etapa, foi avaliada a eficiência de absorção de raios UV pelas embalagens. A Figura 19 apresenta um esquema das análises realizadas.

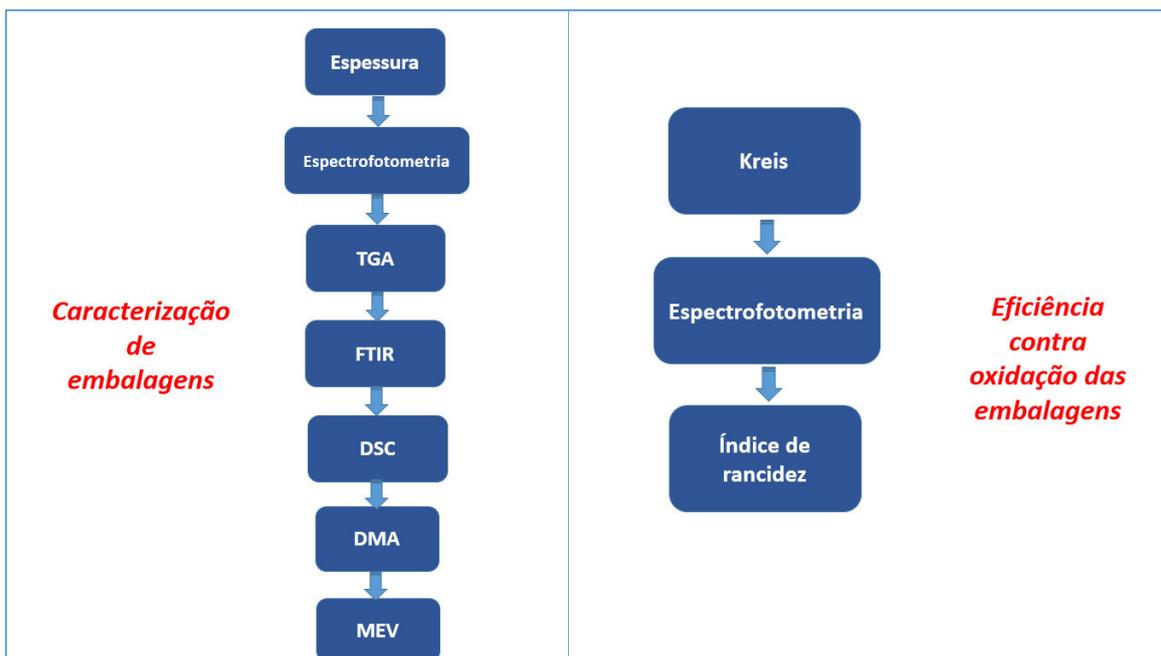


Figura 19 - Esquematização das caracterizações de embalagens e análises de eficiência das amostras.

Fonte: do autor.

3.2.1. Espessura das embalagens

A espessura de uma embalagem influencia consideravelmente na transmitância dos raios incididos em sua superfície, e além de avaliar sua influência neste fator a análise teve também como objetivo verificar a uniformidade das amostras, pois a variação de suas espessuras relata falta de uniformidade em sua fabricação.

A análise de espessura das amostras foi realizada na UNIFA/LMG, *campus* Poços de Caldas. O equipamento utilizado foi um paquímetro da marca Vonder®, com medida mínima de 0,05mm, e escala entre 0 e 150mm.

As amostras para esta análise foram recortadas das três partes das embalagens como topo, centro e base das mesmas, desprezando bordas e realizando medições a partir de 6mm da borda da amostra. Os corpos-de-prova não apresentavam imperfeições como rugas e vincos. A temperatura do ensaio foi de 27°C (ambiente), sendo medidos 10 valores de cada parte recortada, em locais diferentes de cada uma (SARANTÓPOULOS, 2002).

3.2.2. Transmitância

Quando a luz é incidida em uma superfície de uma embalagem transparente certa quantidade é transmitida através dela, e a análise de transmitância possibilita avaliar a quantidade de luz que a embalagem é capaz de repassar entre meio externo e interno.

As amostras foram recortadas similarmente a análise de espessura (recortes no topo, centro e base das embalagens). Após os recortes nas partes correspondentes, efetuou-se o ensaio no intervalo de varredura pré-estabelecido.

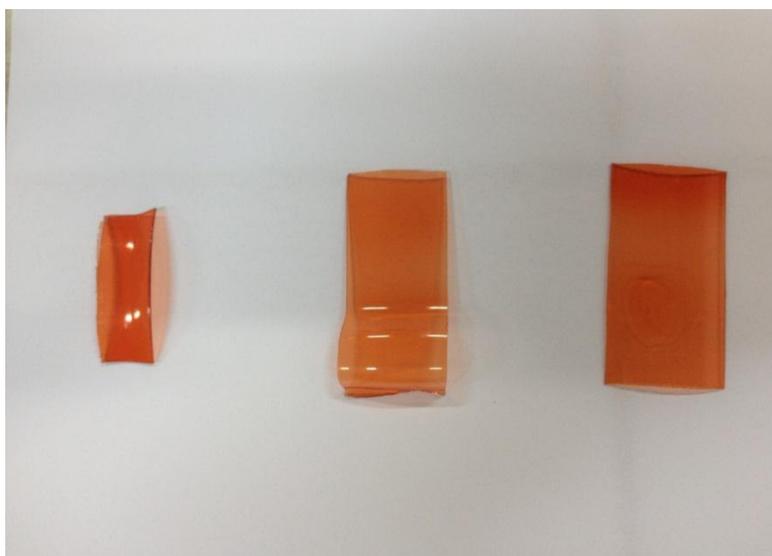


Figura 20 - Cortes do topo, base e centro da embalagem pigmentada.
Fonte: do autor.

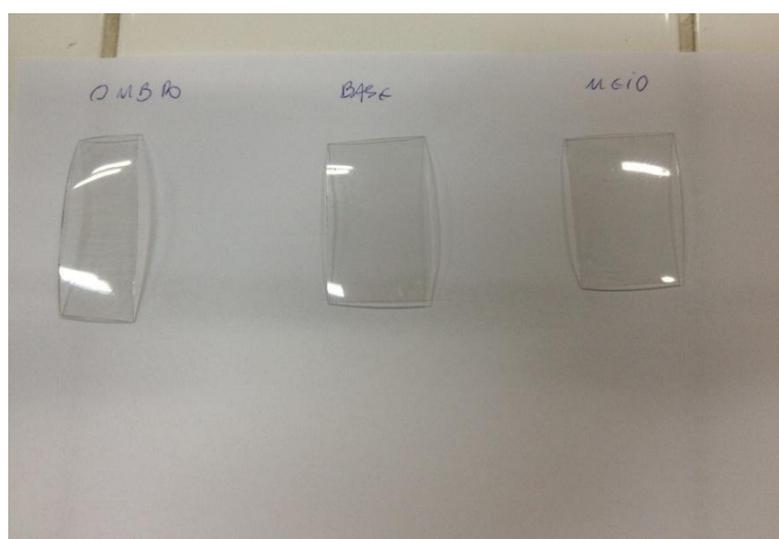


Figura 21 - Cortes do topo, base e centro da embalagem transparente com aditivo UV.
Fonte: do autor.

As amostras foram levadas para espectrofotômetro, da marca HACH®, modelo DR5000.

As condições de trabalho foram com velocidade de varredura de 120nm/min, faixa de varredura entre 200 a 700nm, conforme Alves (1998). Inicialmente o ensaio foi feito ao ar, sem corpo-de-prova, no intervalo de varredura de interesse, para definir 100% da leitura de transmitância ao longo do espectro. Logo após, colocou-se os cpds (corpos-de-provas) de 40 x 10mm (do topo das embalagens, centro e base), conforme Figuras 20 e Figura 21, no suporte de amostra, usando o ar como referência, estes sendo isentos de sujidades e sem impressões.

3.2.3. FTIR

Para caracterizar materiais, a análise de FTIR permite verificar os tipos de ligações pertencentes ao material, e identificar os principais grupos funcionais do PET e do Tinuvin®.

As análises de FTIR foram realizadas no equipamento da marca Agilent Technologies®, modelo Cary 630 FTIR. As amostras foram cortadas com aproximadamente 0,5 cm², conforme exemplificado em três amostras na Figura 22, e acopladas a ponteira leitora (Figura 23) da amostra, e posteriormente seus dados armazenados.



Figura 22 - Amostras de PET submetidas à análise de FTIR
Fonte: do autor.



Figura 23 - Amostra acoplada no equipamento de FTIR.
Fonte: do autor.

3.2.4. Análise termogravimétrica (TGA)

Ao sofrerem variações de temperatura, os materiais tendem a se comportarem de maneira característica e a análise termogravimétrica verifica a estabilidade térmica das embalagens, pela sua perda de massa, através da variação de temperatura do ensaio.

A análise foi realizada no equipamento de termogravimetria da marca NETZCH, modelo Júpiter STA 449 F3, para todas as nove amostras. As amostras foram recortadas de maneira plana, para estar com contato permanente com o cadinho de platina, e pesadas com aproximadamente 6,00mg.

A vazão do gás inerte (nitrogênio) foi de 200 mL/min, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, conforme Barros (2004). A faixa de temperatura de trabalho foi entre a temperatura ambiente de 27°C até 600°C, e o equipamento faz a análise de DSC simultaneamente.

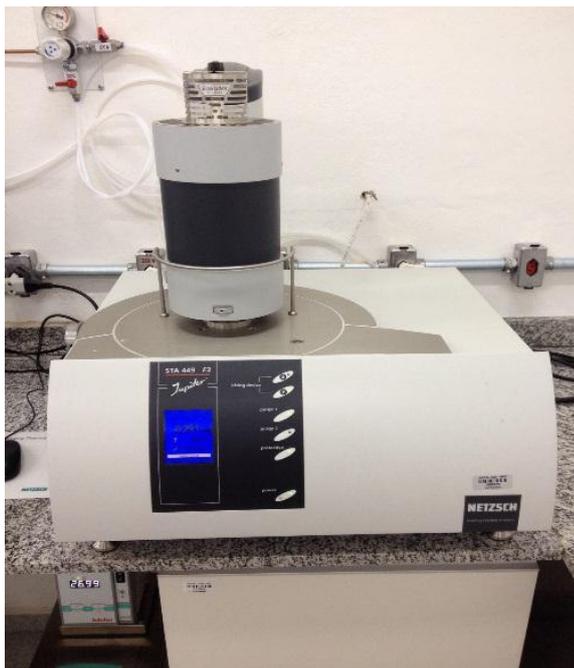


Figura 24 - Equipamento de termogravimetria.
Fonte: do autor

3.2.5. DSC

Para identificar componentes em uma amostra utiliza-se a calorimetria diferencial de varredura que apura as principais transições térmicas do PET e do aditivo.

A análise de DSC foi realizada simultaneamente com a análise de termogravimetria, no equipamento da marca NETZCH, modelo Júpiter STA 449 F3.

3.2.6. Análise Dinâmica Mecânica

As embalagens comercializadas no mercado sofrem com choques mecânicos e variações de temperatura. O ensaio de DMA viabiliza a verificação do comportamento mecânico das embalagens frente às variações de temperatura, e o PET por sua vez possui comportamento característico de sua composição, assim a análise permite avaliar composição e comportamento do material frente à mudança de temperatura.

As análises dinâmico-mecânicas (DMA) foram realizadas no equipamento da marca TA Instruments®, modelo Q800.

As amostras foram recortadas no formato retangular, 15mm x 7mm, onde as mesmas variavam em suas espessuras por serem embalagens de diferentes formatos. Foram submetidas ao ensaio de tração, no intervalo de temperatura de 25°C a 200°C, com frequência de 1Hz conforme Silva (2014), e taxa de aquecimento de 5°C/mim, segundo Simoncelli (2014).

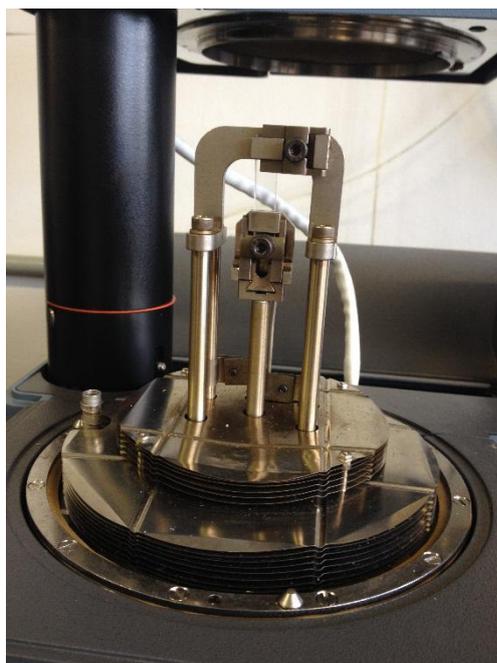


Figura 25 - Amostra I conectada no equipamento de DMA (UFScar).
Fonte: do autor.

3.2.7. Microscopia Eletrônica de Varredura

Assim como toda microscopia tem sua utilização para aumentar a observação de tudo que o olho nu não enxerga, o MEV oferece aumentos maiores que os microscópios comuns (ópticos), e através deste ensaio pode-se estudar a morfologia do material e identificar componentes como aditivos e cargas.

As análises morfológicas das amostras foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura LEO 440i, Inglaterra (Figura 26).



Figura 26- Equipamento de análise morfológica utilizado no projeto.
Fonte: do autor.

Para evitar o acúmulo de cargas negativas nas amostras que não eram condutoras e possivelmente ocasionar alguma distorção de imagens, as mesas foram recobertas com um filme de ouro de espessura de 16nm, no equipamento Sputter Coater, da marca Bal-Tec®, modelo K450 por 60 segundos, e uma pressão de 2×10^{-2} Pa, a 24°C (Figura 27).

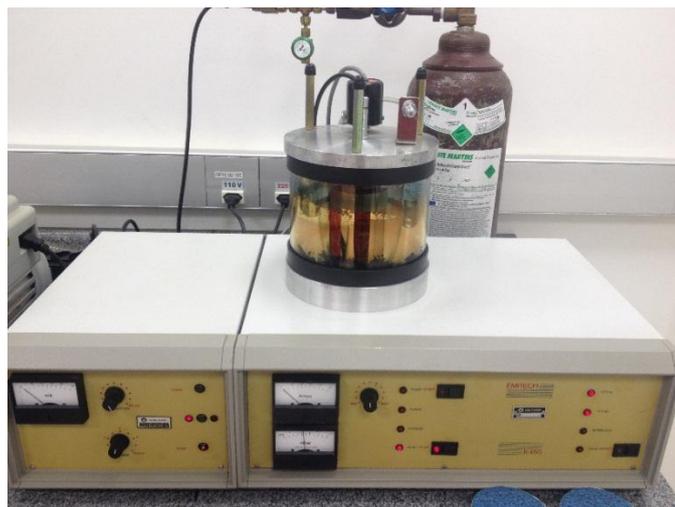


Figura 27 - Equipamento responsável pelo recobrimento com filme de ouro das amostras.
Fonte: do autor.

3.2.8. Análises de eficiência de absorção de raios UV

Para avaliar a eficiência das amostras utilizou-se o óleo de oliva, tipo extra virgem, que é um produto extraído de maneira mais pura que o óleo de oliva comum, sem tratamento térmico, para conservar suas vitaminas. O azeite extra virgem, por ser mais natural, quando submetido ao calor, oxigênio ou a luz, pode ser facilmente oxidado.

O azeite de oliva utilizado para os testes foi do tipo extra virgem enlatado de 500 mL, marca Galo Portugal®, produzido por Victor Guedes Indústria e Comércio, Portugal, importado e distribuído por Cargill Agrícola SA®.

Para a análise da eficiência das embalagens contra a oxidação do óleo comestível, foram transferidos 50 mL de azeite em cada amostra (embalagem).

Em seguida as amostras foram acomodadas em um reator de luz UV (Figura 28), sendo composto por caixa de madeira com por três luzes UV da marca Starlux®, 15 W, do modelo G15T8.

Para a eficácia dos raios UV, as amostras ficaram em repouso durante 3 semanas para análise posterior de oxidação do óleo. Esta análise foi realizada em 2 etapas, devido a capacidade do equipamento não ser suficiente para que as 9 amostras fossem submetidas ao ensaio no mesmo tempo. No primeiro momento foram avaliadas as amostras de A a E, em seguida as amostras de F a I.

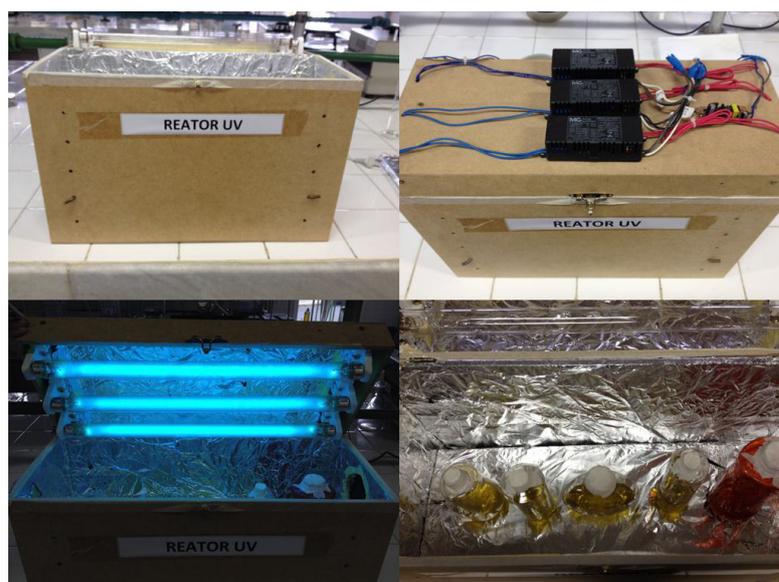


Figura 28 - Reator de luz UV e disponibilização de amostras em seu interior.
Fonte: do autor.

3.2.8.1. Determinação de Kreis

Para a determinação de óleos oxidados foi utilizada a análise de Kreis. Para este tipo de análise foram necessárias pipetas graduadas de 5 mL, tubos, de ensaio de 25 mL, proveta de 10 mL.

Por se tratar de um teste químico, utilizou-se os reagentes floroglucina 0,1% em éter etílico e ácido clorídrico concentrado, pois o teste se baseia com a reação da fluroglucina com o óleo oxidado em meio ácido, alterando a coloração da solução.

Inicialmente foram transferidos 2 mL de óleo de oliva para um tubo de ensaio e em seguida adicionou-se 2 mL de HCl concentrado. Ocorreu a agitação desta mistura por 30 segundos e foi acrescentada a solução de floroglucina (a 0,1% em éter etílico recentemente preparada) na quantidade de 2 mL na mistura. Após este passo novamente agitou-se a mistura por 30 segundos e a solução ficou em repouso por 10 segundos para separar suas camadas.

3.2.8.2. Rancidez Hidrolítica

Para quantificar a oxidação que o azeite sofreu foi utilizado o método volumétrico de neutralização (IAL, 2005).

As vidrarias necessárias foram 3 erlenmeyers de 125mL, 1 bureta de 10mL, 1 proveta de 50 mL.

Para a titulação da amostra utilizou-se uma solução de NaOH 0,01N, indicador de fenolftaleína alcoólica 1% e uma solução neutra de éter etílico-álcool etílico (2:1).

De início pesou-se em erlenmeyer 2g da amostra e adicionou-se 25mL da solução neutra de éter e álcool sob agitação constante. Adicionou-se então 2 gotas de fenolftaleína e titulou-se com solução de NaOH 0,01N até coloração rósea. Para a determinação do índice, utilizou-se a equação abaixo:

$$\frac{(V_a - V_b) \cdot N \cdot f \cdot 6,61}{M_a} \quad (1)$$

onde:

N= normalidade da solução de NaOH;

f= fator de correção da solução.

Para esta equação V_a é o volume gasto de titulante, V_b é o volume gasto de titulante no branco e M_a é a massa da amostra. O branco foi realizado através de titulação somente entre os reagentes, com o óleo oxidado ausente na etapa.

3.2.8.3. Espectrofotometria nos óleos oxidados

Os óleos contidos nas embalagens com oxidação positiva foram extraídos e tratados na análise de espectrofotometria.

O espectrofotômetro utilizado foi da marca HACH®, modelo DR5000, operando na região de 200-700nm.

Em 100 mL de solvente diluiu-se 0,25g de óleo (0,25%). A leitura foi realizada em caminho ótico de 1 cm em cubetas de quartzo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. ESPESSURA

As amostras submetidas à análise de espessura tiveram suas medidas de variação demonstradas através do desvio padrão, conforme Tabela 5.

Tabela 5 - Media e desvio padrão das espessuras das amostras.

Amostra	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Média	0,310	0,351	0,413	0,586	0,432	0,330	0,521	0,248	0,668
σ (mm)	0,0573	0,0648	0,0778	0,2859	0,2163	0,1102	0,1725	0,0063	0,3974

Fonte: do autor.

Analisando os desvios padrão das amostras A, B, C e H percebe-se que apresentam os menores valores de variação de espessura. As amostras D, E, F e I possuem maior variação entre as medidas de suas espessuras, demonstrando maior distribuição da massa polimérica na matriz do sopro.

Durante a etapa de sopro na produção de garrafas PET podem ocorrer algumas falhas resultantes da não uniformidade de distribuição do material no molde, que podem resultar na variação de espessura das embalagens. Alguns exemplos de possíveis causas para isso são pressão de sopro desregulada, haste de estiramento torta e temperaturas do molde e da pré-forma, tendo com efeito oscilações microscópicas superficiais (vales/furos), distribuição heterogênea da massa e acabamentos irregulares.

O esforço mecânico na qual as embalagens são submetidas exige delas maior espessura em certas regiões. A base de uma embalagem acaba sendo uma das regiões que sofrem maior impacto de forças aplicadas durante sua produção e comercialização, e topo por sua vez merece atenção, pois em grande maioria, a transição do material contido em uma embalagem entre meio interno e externo se

localiza nele, que também sofre com forças de tração e torção devido encaixes de tampas por exemplo. Portanto, espessuras maiores nestas regiões são justificáveis.

4.2. TRANSMITÂNCIA

Todas as amostras foram submetidas a espectrofotometria em três partes recortadas das mesmas (base, centro e topo das embalagens), sendo que a variação sobre a transmitância dos raios UV foi observada com mais intensidade da região central das embalagens, ou seja, no topo e base não houveram ineficiência das amostras com pigmentos e aditivos absorvedores ultravioleta.

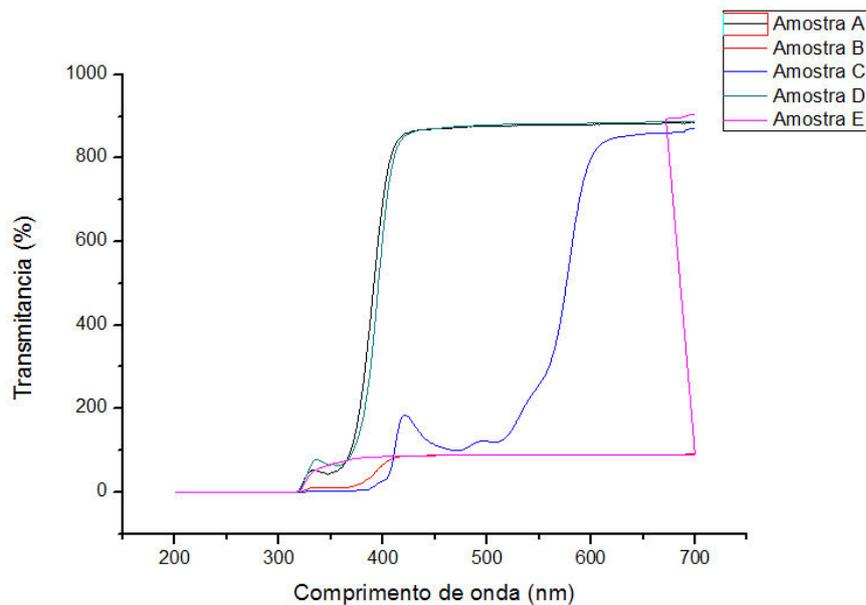


Figura 29 - Espectrofotometria da parte central das amostras A, B, C, D e E. Fonte do autor.

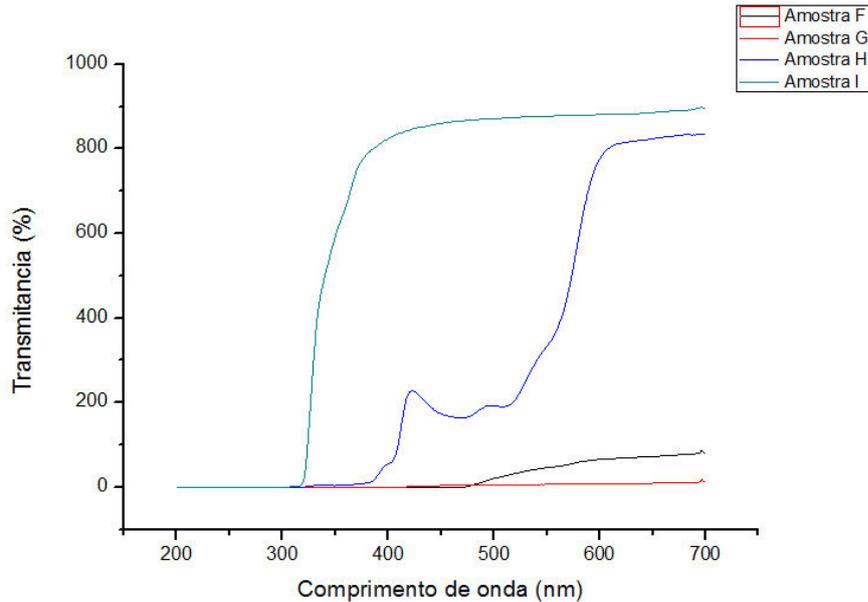


Figura 30 - Espectrofotometria da parte central das amostras F, G, H e I. Fonte do autor.

Tomando por base todo o comprimento de onda ultravioleta somente as amostras H, G e B apresentaram alta eficiência na faixa entre 200nm a 400nm, correspondente a toda zona de raios UV, mas a amostra B apresenta baixa transmitância na região do UVA.

As amostras A, D e E também foram eficientes contra raios na região do UVc e UVb, porém apresentaram uma elevação na transmitância a partir de 374nm.

Conforme a Figura 30 mostra a amostra I não apresenta grau de eficiência contra raios UV conforme as demais, sendo responsável por transmitir raios UV a partir de 320nm (UVb). As demais amostras (C e F) apresentam transmitância nula em toda a faixa de análise; e as amostras não aditivadas apresentam transmitância nula abaixo de 300nm.

A confirmação da presença de absorvedores de UV é relacionada à queda da porcentagem de transmitância de luz, na faixa de comprimento de onda de 300 a 400nm (BURATIN, 2004).

4.3. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Analisando a Figura 31 observa-se que todas as nove amostras possuem picos semelhantes encontrados em regiões próximas a 1240 cm^{-1} , 1388 cm^{-1} , 1480 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} , 1680 cm^{-1} e 1730 cm^{-1} .

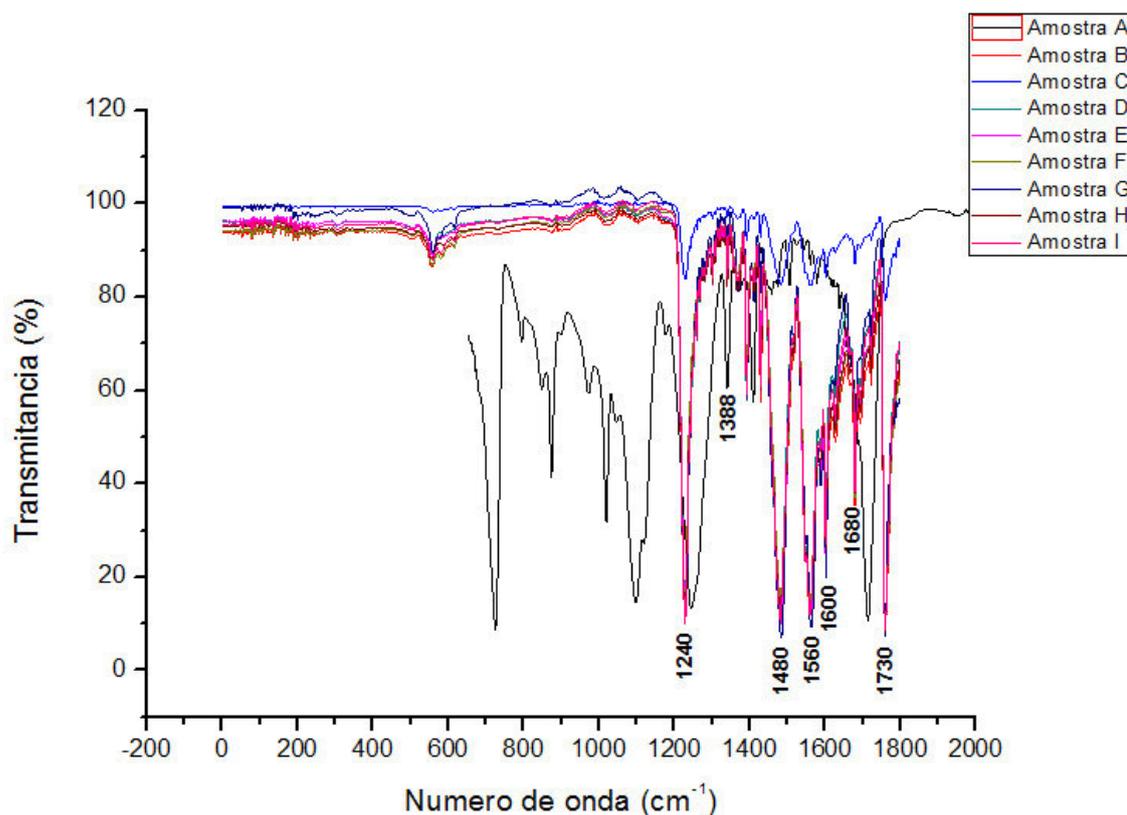


Figura 31 - FTIR das amostras A, B, C, D, E, F, G, H e I.
Fonte: do autor.

Conforme Huang et al. (2012) os picos característicos do PET se encontram nas zonas de 1730 cm^{-1} , 1246 cm^{-1} , 1085 cm^{-1} , observados em todas as amostras, e 716 cm^{-1} , ressaltado na amostra A. Os picos descritos referem-se respectivamente aos grupos metil ($-\text{CH}_3$), carbonilo ($\text{C}=\text{O}$), metanodiilo ($-\text{CH}_2-$ grupos) e éteres ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), conforme Tabela 6.

Tabela 6 - Número de onda de grupos químicos do PET

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo químico
1730	-CH ₃
1246	C = O
1085	-CH ₂ - grupos
716	C-O-C

Fonte: do autor.

Dentre todas as amostras somente a amostra A apresentou picos na região de 716 cm⁻¹, sendo que as demais apresentaram pequenas oscilações nesta região.

Segundo Lopes & Fascio (2004) a existência de bandas de absorção de infravermelho próximas a 1680 cm⁻¹, junto de uma absorção que ocorre entre 1300 e 1000 cm⁻¹, indicam que o material apresenta grupos ésteres em sua composição.

Conforme Casseiro (2013) os anéis benzênicos com grupos de etileno apresentam bandas na região de 1388 cm⁻¹. Os grupos metilênicos podem conter pequena deformação angular, percebida pela absorção a 1480 cm⁻¹ (BIN WU; LENZ, 1998).

Silverstein (2006) descreve que o grupo carbonila, grande representante dos grupos ésteres do material, pois se encontra predominantemente nos segmentos da cadeia, estão próximos a 1730 cm⁻¹, observado em todas as amostras deste estudo.

Conforme Schroeder (2007), ao estudar várias composições de *pellets* PET na região de 1715 cm⁻¹, verifica que esta região, observada nas amostras no presente estudo, é relativa à intensidade da banda de grupos de origem carbonílicos, ligados a alquilas ou arilas.

A introdução de aditivos em massas poliméricas permite prever que ocorra algumas mudanças nas bandas de absorção em grupos terminais éster, onde é mais provável de ocorrer uma reação química, tendenciando o material a apresentar bandas próximas aos picos exatos dos grupos orgânicos (SARON; BIMESTRE, 2009).

Pàges (2011) estudando amostras de polímeros com o Tinuvin®, avaliam o material com análise de FTIR e observam picos na região de 1015 cm⁻¹ e 1030 cm⁻¹,

corroborando com os resultados de infravermelho da amostra A, a qual possui Tinuvin®.

De acordo com Hirayama (2009) a banda observada a 1560 cm^{-1} corresponde a dupla ligação entre carbono e nitrogênio. Este tipo de ligação nas embalagens PET é proveniente do absorvedor de luz UV, observadas nas amostras E, F e G.

A benzofenona que faz parte da composição do Tinuvin® tem característica de apresentar vibrações próximas a 1689 cm^{-1} e 1629 cm^{-1} (DIEPENS, 2007), e reforça a comprovar que as amostras A, B, D, E, F e H possuem o absorvedor de luz ultravioleta em suas composições (Figura 31). As amostras C e I não possuem aditivos absorvedores de luz UV em suas composições, não apresentando bandas de absorção nas faixas referidas.

Ferreira (2010) ao analisar polímeros aditivados relata que a adição de pigmentos na massa polimérica não promove alteração perceptível na técnica de FTIR, fazendo com que as bandas do PET virgem possam ser similares aos PET's pigmentados, onde a concentração baixa de adição dos aditivos não interfere nas bandas do polímero.

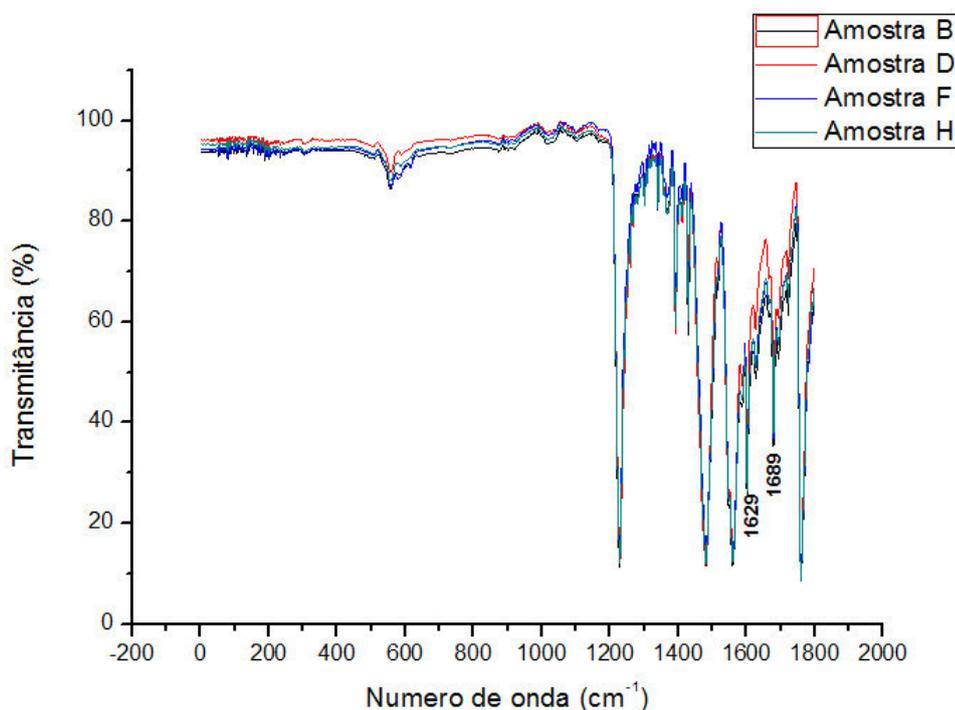


Figura 32 - FTIR das amostras B, D, E, F e H.
Fonte: do autor.

4.4. TERMOGRAVIMETRIA

Analisando as termogravimetrias de todas as amostras percebe-se uma grande similaridade das curvas de perda de massa, principalmente no início acentuado de perda a aproximadamente 384,0°C.

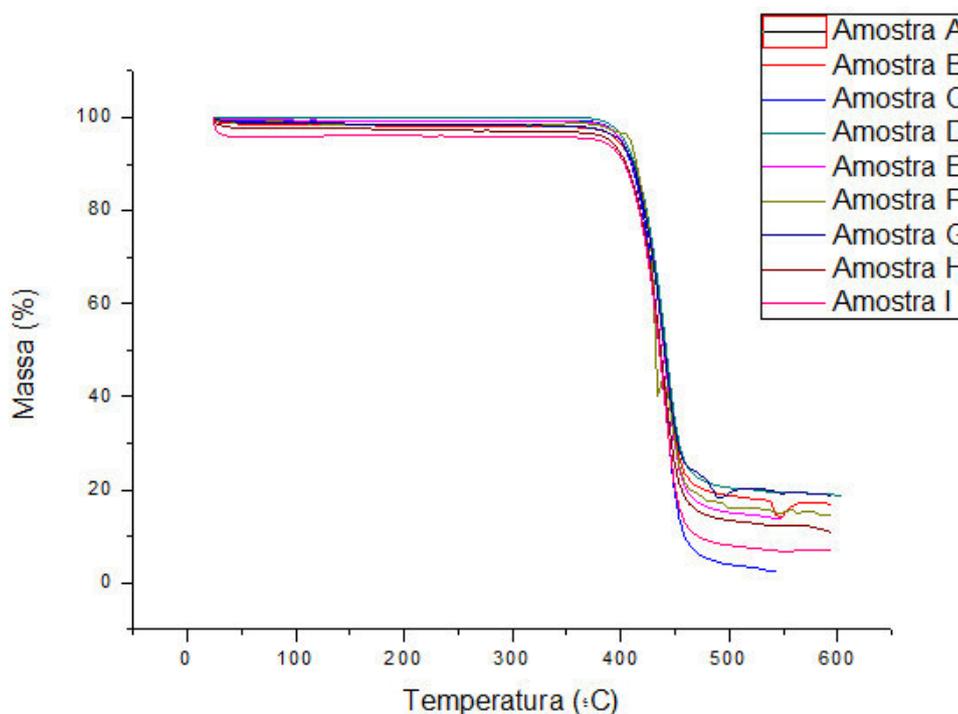


Figura 33 - Termogravimetria das amostras A B, C, D, E, F, G, H e I.
Fonte: do autor

Através do resultado de TGA das amostras de PET nota-se que as curvas apresentam mesma inclinação, demonstrando a semelhança dos materiais, principalmente na sua matriz, sendo que todas são constituídas de PET.

Ao se entender materiais poliéster, como o PET, existem várias discussões relacionadas às reações de decomposição do material, no entendimento dos processos iônico ou radicalar, e quais produtos se formam durante sua degradação (oligômeros abertos ou cíclicos). Conforme McNeill e Bounekhel (1991) citam, a cisão do início do PET acontece na ligação éster, que culmina em estruturas terminais de vinilo e carbóxilo.

Em todas as temperaturas de degradação do PET os produtos voláteis são compostos de monóxido de carbono, e também dióxido de carbono, que estão juntos

de demais materiais, o que provoca reações homolíticas, onde os elétrons ficam emparelhados para cada átomo, ao contrário da heterolítica, onde não se formam radicais livres paralelos à reação, nas temperaturas estudadas (MCNEILL; BOUNEKHEL, 1991).

Os oligômeros cíclicos são os principais produtos da degradação do polietileno tereftalato, onde ocorrem reações intermoleculares a nível iônico de reorganização e recombinação destas moléculas, fazendo com que a ocorra a formação de ciclos da cadeia do polímero (SAMPERI et al., 2004).

A degradação térmica e termo-oxidativa do material PET formam durante sua pirolise os compostos ácido benzoico e ésteres, pelo primeiro tipo de degradação mencionada, e ácido benzoico, ácidos aromáticos a alifáticos, anidridos e álcoois no segundo tipo de degradação (BOTELHO et al., 2002).

Ao lembrar do processamento do polietileno tereftalato na indústria, sabe-se que o material é submetido a temperaturas entre 280°C-320°C, durante o processo de injeção, em atmosfera oxidante (que pode otimizar a troca de calor entre ambiente e material).

Através do valor de início de perda de massa mais acentuada (384,0°C) pode-se inferir que o material é resistente ao processamento em que é submetido na indústria, e que as possíveis falhas na eficiência contra raios UV das amostras C, E e I, detectadas na câmara UV, possam ser devido a dispersão do aditivo na massa polimérica, concentração ou formato das embalagens, pois as demais amostras foram eficientes no mesmo teste (BARROS, 2007).

Dias et al. (2007), para comprovar uma técnica de remoção de corantes, avalia PET coloridos (pigmentados) e sem corantes através da perda de massa de amostras coloridas, utilizando da técnica de TGA. Através do método é possível analisar que o comportamento das curvas de PET pigmentados e dos materiais sem corantes são semelhantes, com inícios de queda parecidos como neste trabalho.

Conforme Bannach (2011) descreve, as amostras de PET não demonstram variação de perda de massa até a temperatura de 350°C, sendo que a variação do peso do material começa a seguir desta, em que mais de 80% da massa inicial é perdida até temperaturas próximas a 510°C. A partir daí a análise gera um resíduo carbonizado, e somente ao se modificar a temperatura para 800°C em ar, ocorre a queima dos resíduos entre 800°C-840°C do porta amostra (como neste experimento

a temperatura de trabalho foi até o limite superior de 600°C, justifica-se os resíduos obtidos nos experimentos de cada amostra, conforme Figura 34.



Figura 34 - Resíduo carbonizado (pontos pretos) proveniente da análise de TGA da amostra D, guardados no porta amostra laboratorial de polietileno.
Fonte: do autor

Stefanelli (2013) diz que com exceção do PET colorido com a cor laranja em seus estudos, todas as outras amostras coloridas apresentaram perda de massa na faixa de 425°C e 434 °C, e que a porcentagem de massa que se perdeu foi entre 81 e 85%, e as amostras de A a I possuem características semelhantes ao trabalho relatado.

No estudo sobre reciclagem de rejeitos de PET e de poliamida de Ferreira (2011), as amostras se decompõem em uma única faixa, após 400 °C, sendo que uma pequena quantidade de resíduo permanece ao final da análise.

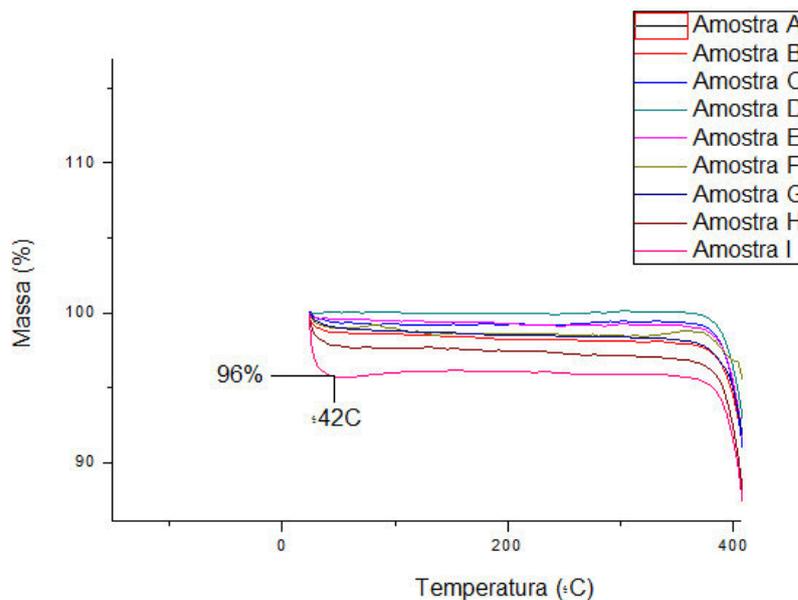


Figura 35 - Curvas de perda de massa no início da análise de TGA.
Fonte: do autor

Na Figura 35 têm-se os inícios de das curvas de perda de massa das amostras em estudo. Logo a 42°C a amostra I (PET virgem) chega a perder inicialmente 4% de sua massa, e as demais perdem no máximo 2,5%. Sabendo-se que todas as amostras, com exceção da amostra I, possuem em suas formulações pigmentos e/ou aditivos absorvedores UV, remeta-se a ideia de que os aditivos utilizados em matrizes poliméricas diminuem a perda inicial de massa deste tipo de material.

Para complementar o resultado visual de resíduos formados pelas embalagens PET's nos cadinhos do equipamento de TGA, a Figura 36 demonstra o comportamento final das curvas de perda de massa. Pigmentos de base orgânica tendem a se decomporem em temperaturas próximas a 600°C, onde a amostra C apresenta menor massa final entre todas (1,37%), sugerindo que a composição de sua pigmentação seja predominantemente orgânica.

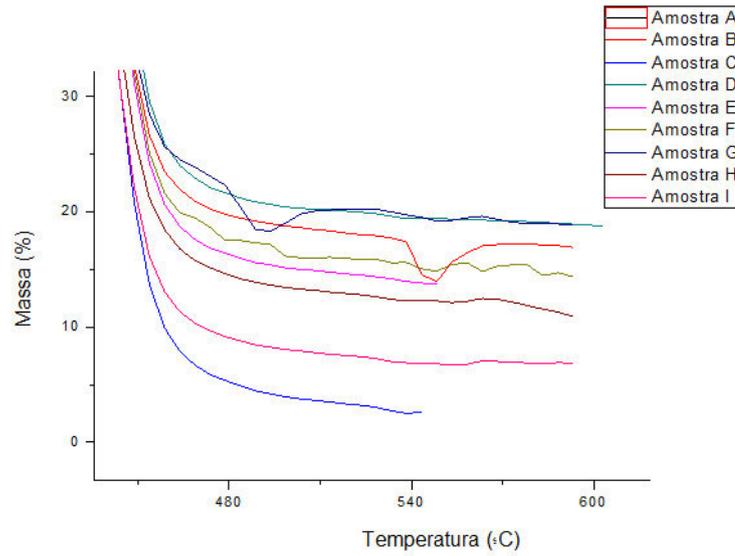


Figura 36 - Final das curvas de perda de massa das amostras submetidas ao TGA.
Fonte: do autor

4.5. DSC

As amostras analisadas passaram pela análise de DSC e obtiveram suas curvas correspondentes. A Figura 37 representa a curva desta análise dos materiais poliméricos.

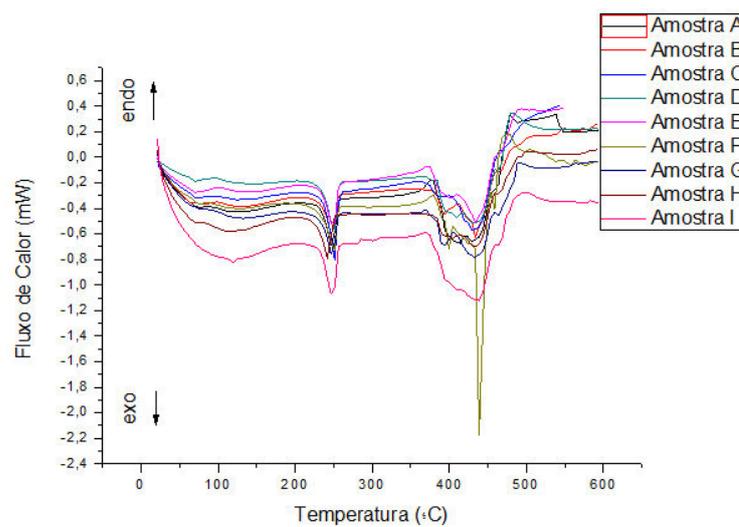


Figura 37 - Curva DSC das amostras poliméricas.
Fonte: do autor

Como pode-se aferir, a o pico que demonstra a temperatura de fusão (T_m , transição exotérmica) das amostras encontram-se n região de $250,25^\circ\text{C}$, bem próxima a temperatura citada por Lucas et al. (2011). Nas amostras I (PET virgem), C (pigmentada e translúcida) e H (pigmentada, translúcida e com absorvedor de raios UV) possuem T_m em menores níveis de energia, $-1,07\text{ mW}$, $-0,80\text{ mW}$ e $-0,179\text{ mW}$ respectivamente.

As amostras possuem além do material PET, substâncias absorvedoras de luz UV e retentores destas, que possam influenciar na temperatura de fusão do material. Wellen (2007) evidencia várias amostras de PET com diferentes concentrações e blendas, sendo que todas analisadas possuem T_m entre 245°C e 250°C . Assim as amostras que possuem absorvedores de luz UV, pigmentos e absorvedores de luz UV mais os pigmentos em suas formulações estão neste patamar descrito, o qual mostra que materiais PET, mesmo aditivados ou em blendas, possuem T_m próximos a 250°C , com curvas de comportamentos semelhantes.

Em todas as amostras utilizadas foram encontrados valores de transição vítrea entre 70 a 80°C , de acordo com as blendas de Wellen (2007), relatando um patamar comparativo entre amostras de PET que possuem blendas ou aditivos. As temperaturas referidas anteriormente se encontram na Tabela 7.

Tabela 7- Temperaturas de transição vítrea e de fusão das amostras de PET com absorvedor de luz UV, pigmentada e pigmentada com absorvedor de luz UV.

(continua)

Amostra	Tg ($^\circ\text{C}$)	Tm ($^\circ\text{C}$)
A	75,63	246,98
B	74,25	246,98
C	76,19	251,40
D	71,03	251,44
E	70,98	250,79

Tabela 7- Temperaturas de transição vítrea e de fusão das amostras de PET com absorvedor de luz UV, pigmentada e pigmentada com absorvedor de luz UV.

Amostra	Tg (°C)	(conclusão)
		Tm (°C)
F	76,58	251,40
G	76,55	246,99
H	77,48	241,60
I	77,82	246,49

Fonte: do autor.

A transição vítrea incide sobre um fenômeno baseado na relaxação molecular, quanto mais rápido é o aquecimento do material, menor é o tempo que se tem para que ocorra esta relaxação, passando então a ser somente observado em temperaturas elevadas (WELLEN, 2008).

Conforme a análise de DSC relata, os materiais analisados neste estudo tiveram Tg em regiões entre as temperaturas 70°C e 74°C, e ao observar a Tabela 7 todas as amostras de PET possuem Tg próximas a estas regiões.

A literatura (KHANNA; KUHN, 1997), corrobora que amostras de PET encontradas aleatoriamente no comércio apresentam ponto de fusão entre 250°C e 265°C, concordando com o que é apresentado nestes resultados; bem como STEFANELLI (2013) relata em seus resultados após aplicar o DSC em amostra de PET com coloração azul, verde, laranja e roxa.

Considerando os valores obtidos pelas análises de DSC, todas as amostras possuem Tm próximos. As amostras que possuem pigmentos apresentam Tm mais elevados, uma vez que os pigmentos não se dissolvem na massa plástica, situando-se entre moléculas, e que podem atrapalhar na transição de calor do meio externo à amostra para o espaço intermolecular (CRQ, 2011).

Outro aspecto concomitante com os resultados obtidos pela análise Dinâmica Mecânica é de que o sebecato, presente no aditivo Tinuvin®, apresenta capacidade plastificante, diminuindo a temperatura de transição vítrea do material, e conforme a tabela 7 a amostra I (PET virgem) apresenta o maior Tg em relação as demais amostras.

4.6. ANÁLISE DINÂMICA MECÂNICA

Nos comportamentos de rigidez do material PET em todas as amostras, observa-se que os valores de E' das amostras são aproximadamente iguais entre 30 a 67°C, depois as condições apresentam queda com a temperatura, que responde à formação de uma interface mais deformável do material (Figura 38).

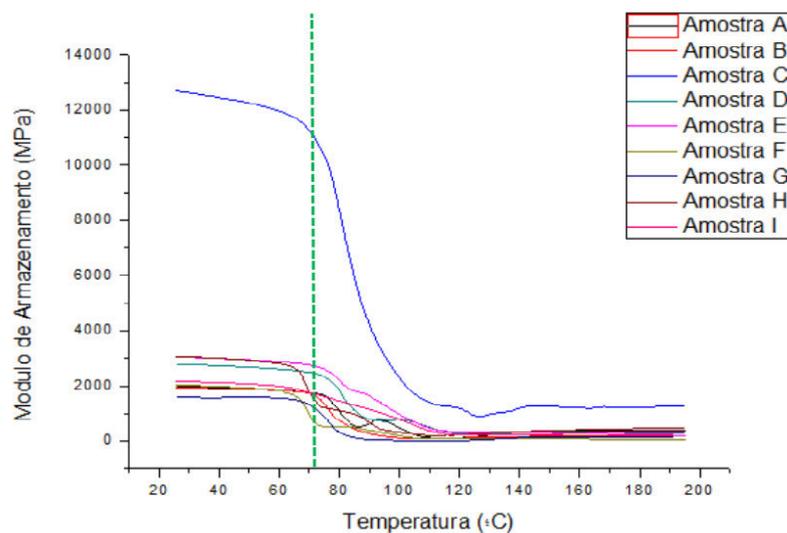


Figura 38 - Comportamento rígido das amostras A, B, C, D, E, F, G, H, I.
Fonte: do autor.

O comportamento mecânico do material é governado por sua viscoelasticidade. Dependendo da resposta ao estímulo mecânico, o material possui uma classificação (viscoso ou elástico). Os materiais poliméricos têm comportamento intermediário, sendo classificados como viscoelásticos, e a aporte elástico e viscoso do polímero depende da temperatura que se encontra o material, sendo entendido pelas três zonas encontradas nos ensaios (vítrea, transição e borracha) (CASSU, 2005).

Simoncelli (2014) descreve que a transição vítrea do PET ocorre em temperaturas entre 70 a 74°C, concordando com os valores encontrados na análise de DSC, indicando que esta faixa de temperatura é a temperatura de transição vítrea da fase não cristalina do polímero, aderindo à ideia de que o material é parcialmente cristalino.

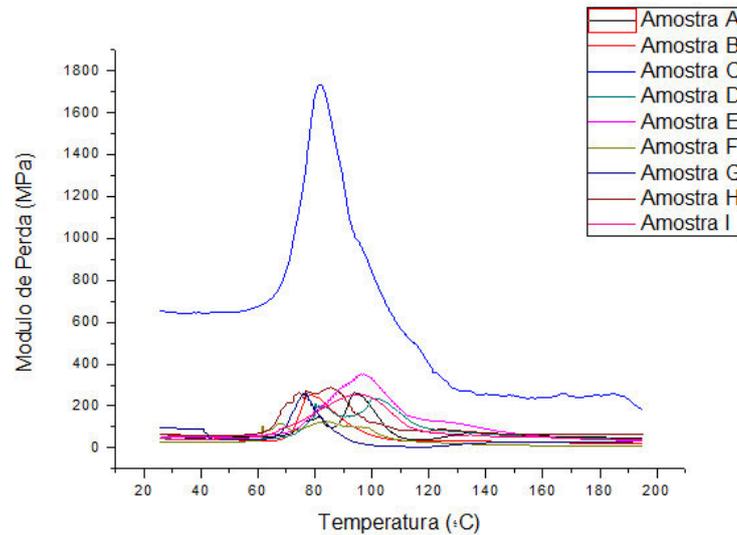


Figura 39 - Módulo de perda das amostras A, B, C, D, E, F, G, H, I.
Fonte: do autor.

O módulo de perda é relacionado à energia dissipada do material (Figura 39). Conforme o módulo de armazenamento diminui, o módulo de perda aumenta, e quanto menor é o módulo de armazenamento, maior o módulo de perda do material (Figura 40).

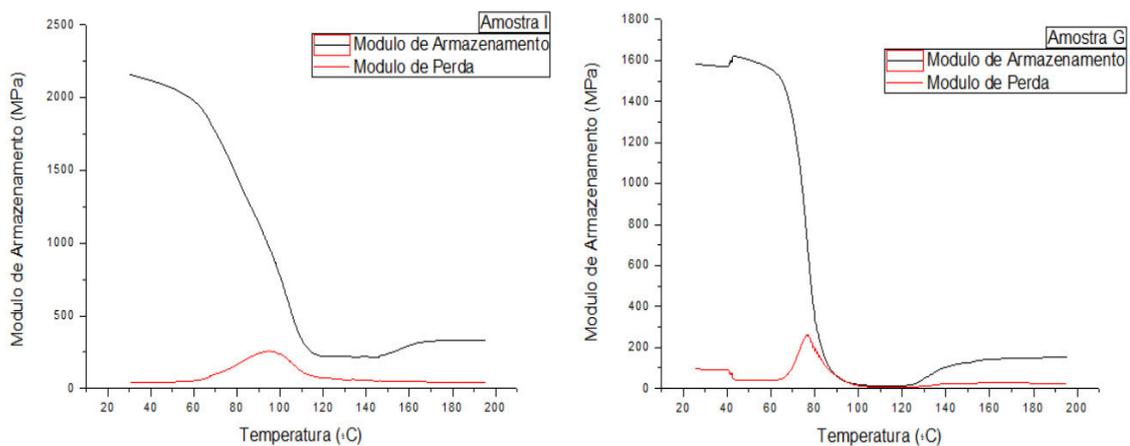


Figura 40 - Módulo de armazenamento e de perda da amostra I (PET virgem) e da amostra G.
Fonte: do autor.

O módulo de perda é diretamente proporcional ao calor dissipado do material por ciclo de aplicação, e essa dissipação é cominada ao movimento de longos segmentos da cadeia principal, que ocorrem em sua maioria na região de transição vítrea, devido rotações em torno de ligações químicas (Figura 41).

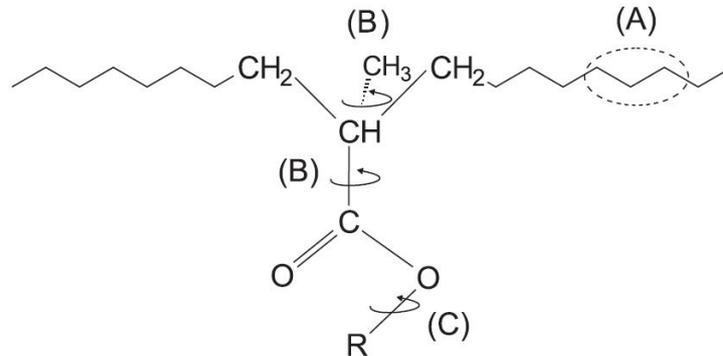


Figura 41 - Possíveis movimentos moleculares em relaxação de polímeros vítreos: (A) movimentos da cadeia principal, (B) movimentos rotacionais de grupos, (C) movimentos localizados internos.
Fonte: CASSU (2005).

Para se entender qual foi o aumento na rigidez do material analisado, faz-se uma correlação, correspondente ao módulo de armazenamento e o módulo de perda, considerado o amortecimento do material à força aplicada (E''/E'), que nos gráficos é demonstrado por Tan Delta (GIRALDI, 2005).

Conforme Cassu (2005), a curva Tan Delta possui um aumento significativo acima de 90°C para materiais predominantemente viscosos, e para materiais viscoelásticos este aumento é visível entre 0 e 90°C, o que ocorre com as amostras avaliadas.

Avaliando o módulo de amortecimento das amostras, verifica-se que Tan Delta da amostra G possui a curva mais acentuadas entre as analisadas (Figura 40), justificando uma maior resposta à tensão aplicada, concordando com o fato de que o material possui o maior módulo de perda entre as amostras (Figura 42).

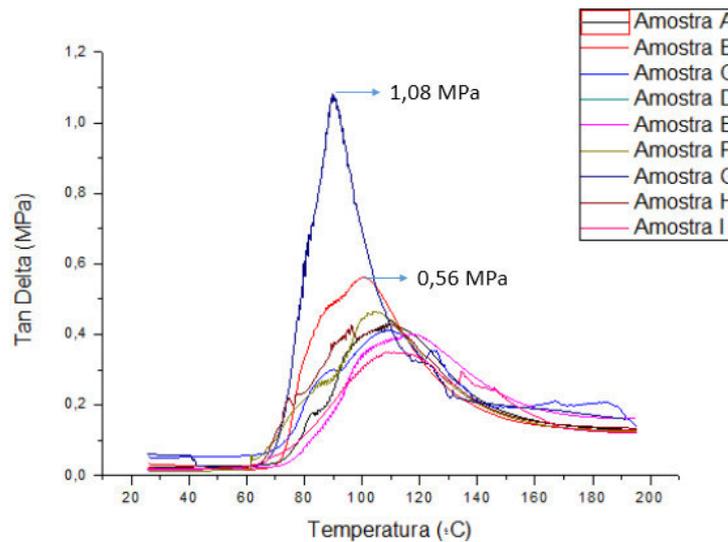


Figura 42 - Tan Delta da amostra G em relação as amostras A, B, C, D, E, F, H e I.
Fonte: do autor.

Com o Tan Delta das amostras analisadas percebe-se que a amostra G (pigmentada sem aditivo absorvedor de luz UV) possui o dobro do valor em relação ao segundo maior Tan Delta (amostra B), sendo que a maioria das amostras possuem valores entre 0,33 e 0,56 Mpa.

Conforme Silva (2012) descreve, os nanocompósitos a base de óxido de titânio (TiO_2), presentes em pigmentos utilizados em embalagens PET, influenciam na tensão e deformação de um material, consequentemente detectados pela análise de DMA. O TiO_2 , quando adicionado em concentrações entre 1 e 5% aumentam a resistência do material a deformação em relação aos polímeros puros, pois ocorre uma ótima interação entre material base/ carga. Em concentrações acima de 7%, a interação carga/carga aumenta, tornando os materiais frágeis e não resistentes às deformações.

Neto (2014) expõe que Tan Delta fornece mais informações sobre o material além das já descritas, as quais situam-se à esquerda do pico principal, podendo estar relacionadas a aditivos na composição do material (γ e β).

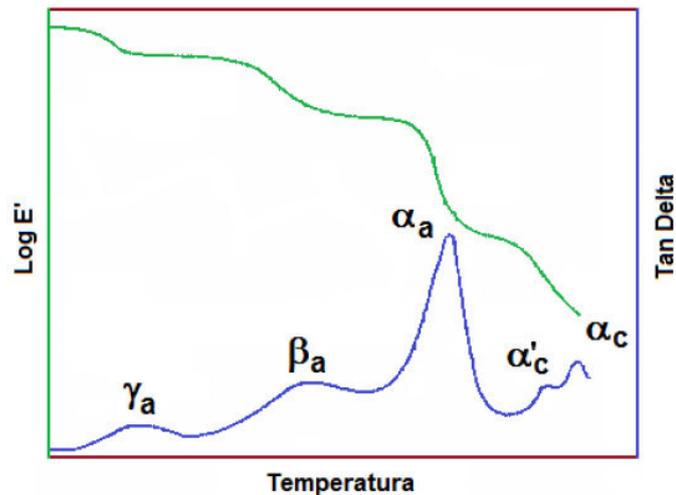


Figura 43 - Possíveis oscilações da curva Tan Delta em polímeros.
Fonte: NETO, 2014.

Através de informações de fábrica a amostra I não possui aditivos em sua formulação (PET virgem), e seguindo a ideia de Neto (2014) este fato é observado na Figura 44, onde Tan Delta de I não possui oscilações antes do ponto máximo da curva.

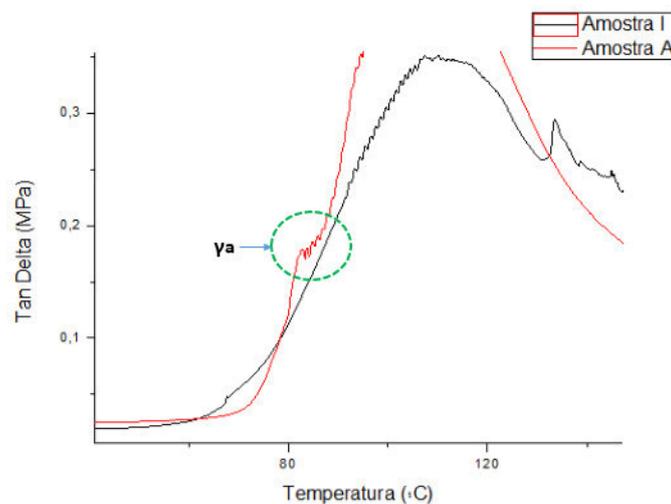


Figura 44 - Tan Delta da amostra I em relação a amostra A.
Fonte: do autor.

Amostra A que possui o aditivo absorvedor de luz UV (Tinuvin®) em sua formulação; demonstra em sua curva de Tan Delta uma oscilação contínua entre 82 e 87°C, provavelmente ocasionada devido o aditivo presente na formulação, que interfere na relação dos grupos intermoleculares (Figura 45).

As amostras C e H apresentam no mercado o mesmo formato e visualmente a mesma coloração, sendo a amostra C pigmentada e translúcida, e a amostra H pigmentada, translúcida e aditivada com Tinuvin®. Conforme a Figura 45 as

oscilações γ ocorrem na região próxima a 85°C e as oscilações β próximas a 95°C, aderindo a ideia de Neto (2014), onde a amostra C descreve ser pigmentada e a amostra H relata possuir em sua formulação o pigmento e o aditivo absorvedor de UV (γ e β respectivamente).

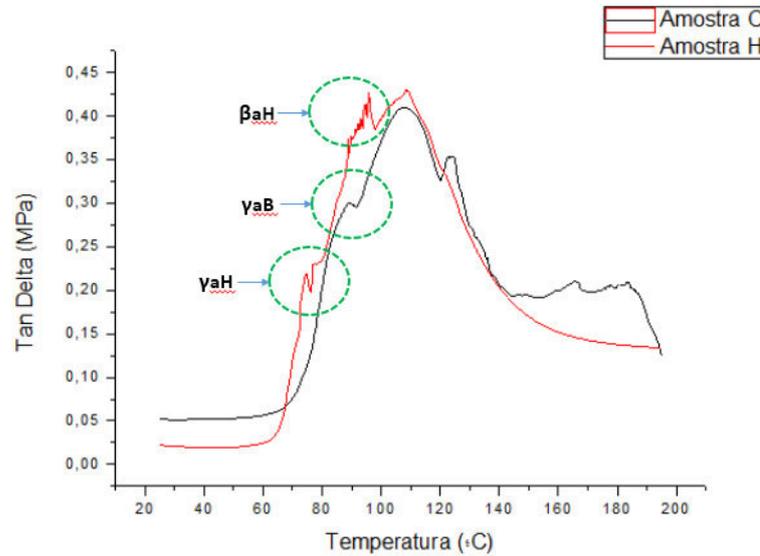


Figura 45 - Comparação de oscilações de curva Tan Delta das amostras C e H.
Fonte: do autor.

Das amostras analisadas pelo DMA, outra que possui características visuais e de formulação semelhantes a amostra H é a amostra F, que apesar de ser pigmentada e possuir o aditivo absorvedor de luz UV, é opaca em relação as amostras C e H; porém apresentam duas oscilações antes do pico principal da curva Tan Delta, corroborando com a amostra H, que também possui pigmento e aditivo absorvedor de luz UV em sua formulação (Figura 46).

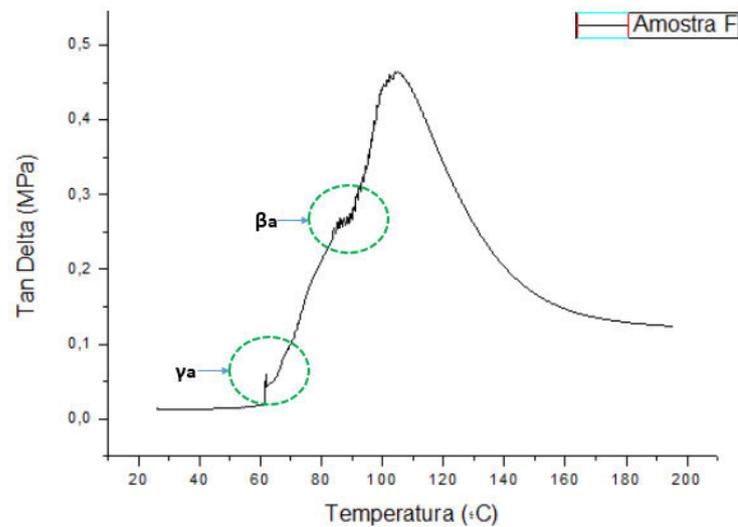


Figura 46 - Oscilações γ e β da curva Tan Delta da amostra F.
Fonte: do autor.

Em materiais poliméricos ocorre a diminuição na temperatura de transição vítrea (T_g) do material conforme aumentam os aditivos estabilizadores à luz ultravioleta em sua formulação (Figura 47). Este fenômeno ocorre devido o Tinuvin® possuir o composto sebacato $(CH_2)_8$ em sua composição. Este sebacato é utilizado com objetivo plastificante, responsável por baixar T_g de polímeros (SILVA, 2014).

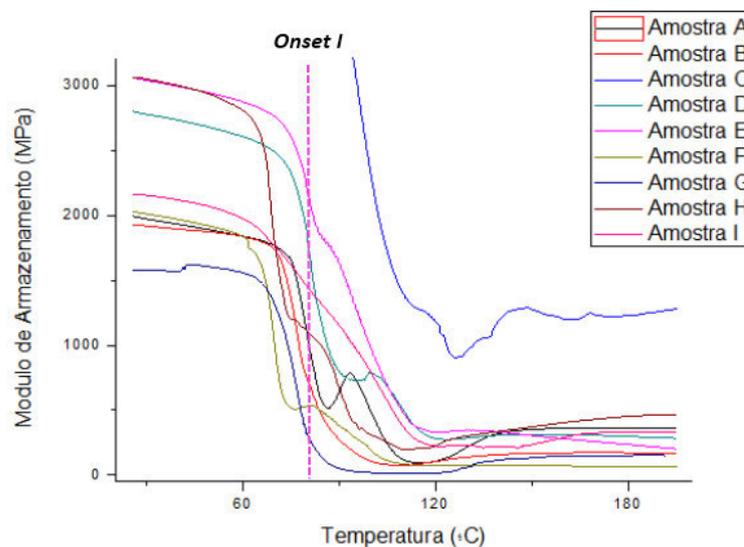


Figura 47- T_g da amostra I (PET virgem) maior que os T_g 's das demais amostras.
Fonte: do autor.

4.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS

As amostras B, D, F, H, I foram escolhidas para serem submetidas a Microscopia Eletrônica de Varredura por apresentarem formulações, concentrações e aditivos diferentes.

A Figura 48 corresponde a amostra I, em aproximação de 100, 500, 1000 e 5000 vezes.

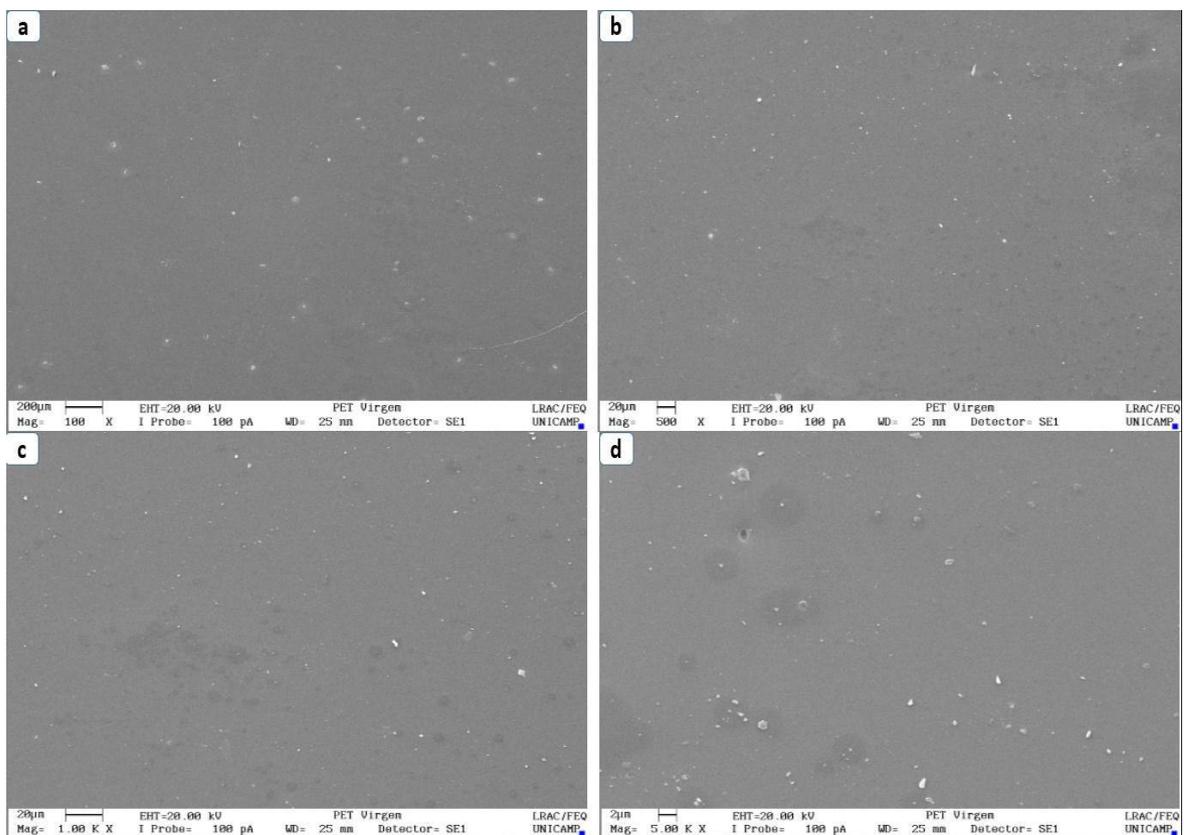


Figura 48 - Aproximação de 100, 500, 1000 e 5000 vezes da amostra I
Fonte: do autor.

De acordo com a Figura 48a, b, c e d, a matriz das amostras corresponde ao material PET, caracterizada por um filme homogêneo ao fundo das imagens (WELLEN, 2007).

Nota-se que nessa matriz PET existem partículas, percebidas como pontos brancos na matriz, demonstrando que o PET virgem possui impurezas em sua composição, uma vez que a formulação da amostra I não relata a adição de cargas. As impurezas podem ser geradas no processo de esterificação direta (AWAJA, 2005).

Assis (2012) ao aplicar o MEV em superfícies de fibras de poliéster detecta sujidades na superfície das mesmas, bem similares com as descritas na Figura 48.

Ao se analisar a Figura 48c e 48d notam-se algumas manchas, com tonalidades cinza escuro são visíveis, podendo estar relacionadas a má distribuição da matriz PET pelo corpo da amostra, bem como a formação de um espaço vazio (Figura 47d) que pode ter sido ocasionado devido a mesma falha em questão. Em muitos pontos brancos (de várias imagens) observa-se uma mancha arredondada cinza escuro, que pode demonstrar o acúmulo de material ao redor da impureza.

A Figura 49 corresponde a amostra D aumentada em 5000 vezes, apresenta poucas impurezas no material em relação a amostra I, porém ela possui estruturas diferenciadas que a amostra I não possuía, pressupondo-se que correspondem ao Tinuvin®.

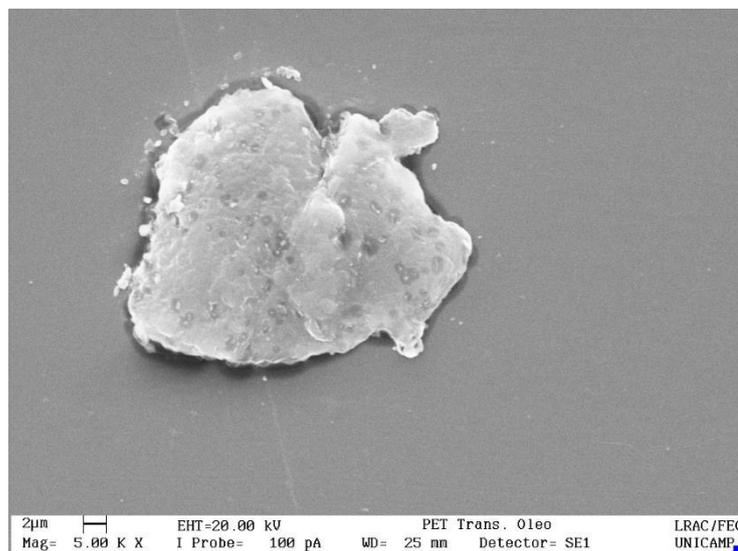


Figura 49 - Amostra D aproximada em 5000 vezes.
Fonte: do autor.

Ao se aproximar a imagem em 5000 vezes (Figura 50a e 50b) a imagem das amostras pigmentadas, através da Microscopia Eletrônica de Varredura (amostras F e H), é possível identificar componentes acoplados a matriz polimérica correspondentes aos pigmentos, uma vez que a amostra I (PET virgem) e a amostra D (aditivada com Tinuvin®) não apresentam tais componentes.

Santos et al. (2012) descreve observar estruturas de partículas similares a Figura 49, em estudos sobre a caracterização de aglomerados de óxido de titânio sintetizados por precipitação e tratamento hidrotérmico.

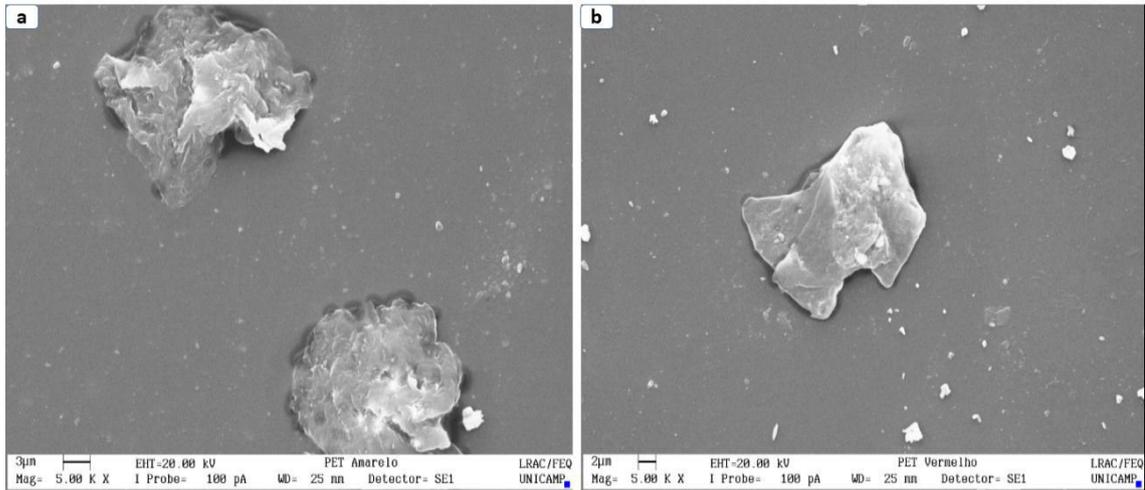


Figura 50 - a: amostra F; b: amostra H
Fonte: do autor.

Silva (2006) ao realizar um estudo comparativo de superfícies de titânio utilizadas em implantes aplica o MEV para identificação das partículas em biomateriais, identificando o componente óxido de titânio com morfologia das partículas encontradas nestas amostras.

A amostra H (Figura 51a e 51b, com grau de aproximação 100 e 500 vezes) apresenta o pigmento a base de óxido de titânio e unidade lamelares de Tinuvin®, e poucas unidades de oxido de titânio em relação ao material opaco (amostra F), pois esta amostra é translúcida a olho nu e possui menos pigmento em sua formulação em relação as amostras pigmentadas.

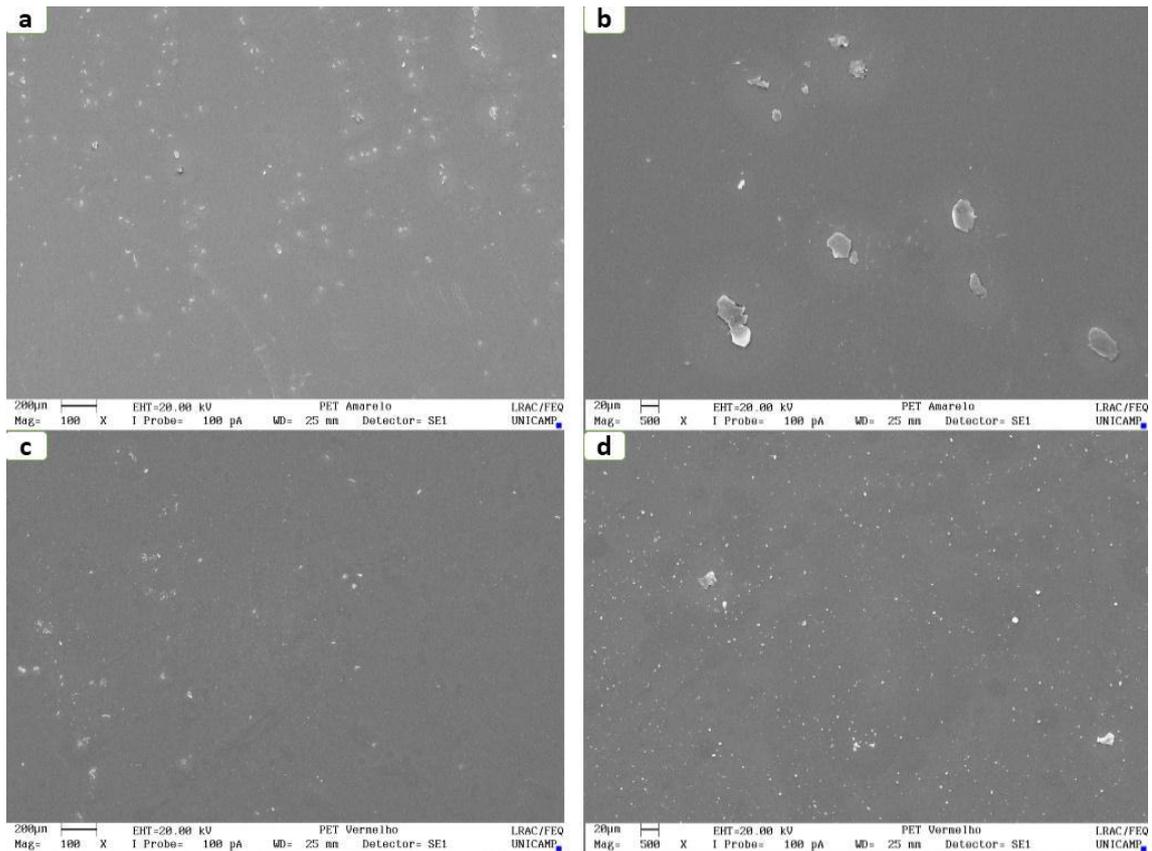


Figura 51 - a e b: amostra H; c e d: amostra F.
Fonte: do autor.

4.8. ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS UV

4.8.1. Análise de Kreis nos óleos contidos nas amostras submetidas à câmara de luz UV.

Ao analisar o óleo de oliva, recém-aberto, sem participação no procedimento no reator de UV, o resultado deu-se negativo, garantindo que a amostra não veio oxidada de fábrica e que não comprometeria a análise de oxidação (Figura 52).

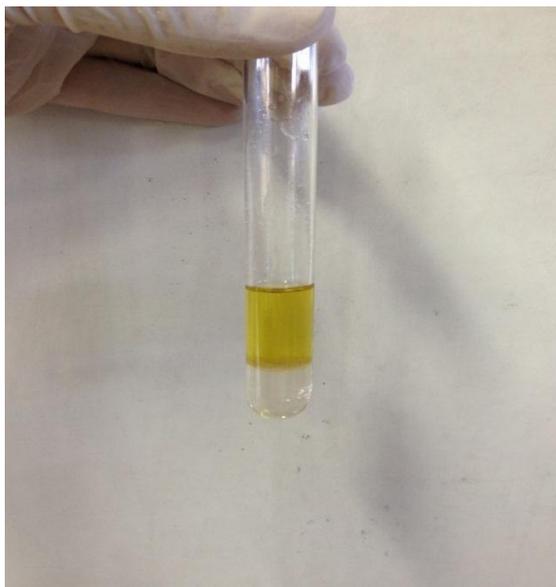


Figura 52 - Análise de Kreis em óleo enlatado mostrando reação negativa.
Fonte: do autor

Através da análise executada, constatou-se que os óleos contidos nas embalagens pigmentada, codificado como C (0.15% UV), da embalagem aditivada com 1% de absorvedor UV, codificada como E e do PET virgem (Amostra I) demonstraram oxidação positiva (Figura 53).

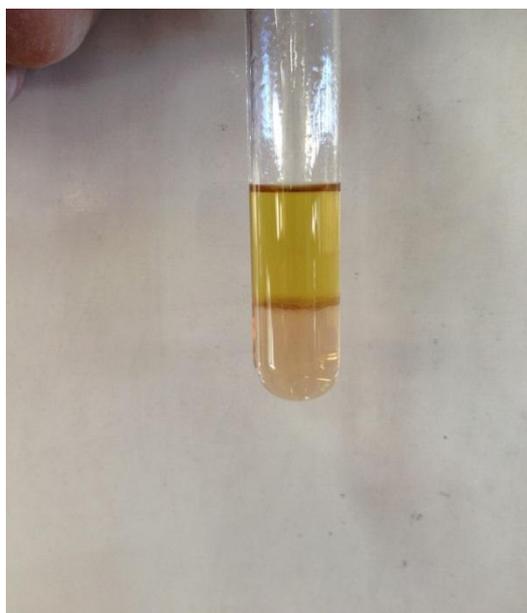


Figura 53 - Coloração positiva em óleo oxidado.
Fonte: do autor

Pela mesma análise foi possível verificar que as amostras A, B, D, F, G e H foram eficientes contra os raios UV, evitando a oxidação do óleo de oliva utilizado para o ensaio.

4.8.2. Espectrofotometria nos óleos armazenados nas amostras

O fenômeno de oxidação dos ácidos graxos poliinsaturados desenvolve através da conformação de hidroperóxidos e o deslocamento de ligações duplas, formando dienos conjugados. Os dienos formados pela ocorrência do deslocamento das ligações, quando submetidos a espectrofotometria, absorvem comprimentos de onda na faixa de 232 nm.

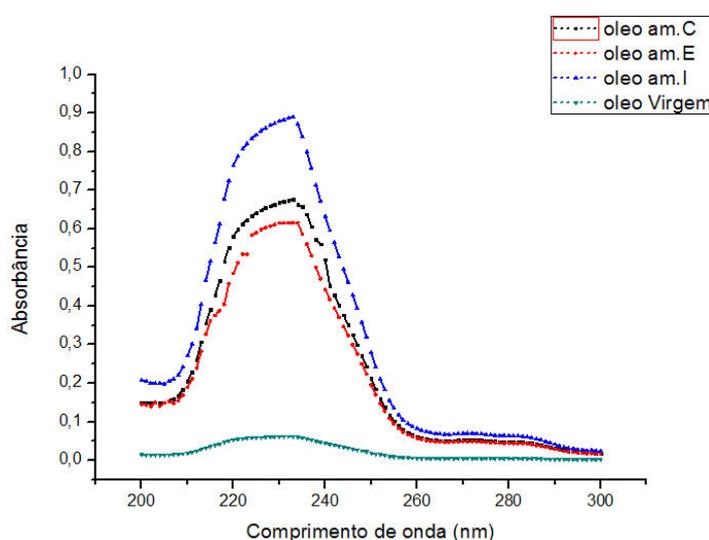


Figura 54- Espectrofotometria aplicada nas amostras oxidadas e no óleo virgem, cada uma contendo 0,25g de azeite oxidado em 100mL de solvente.
Fonte: do autor.

A Figura 54 demonstra o resultado da espectrofotometria realizada as embalagens com óleos oxidados e no óleo proveniente da embalagem de fábrica recém aberta (óleo virgem). Os óleos oxidados possuem um pico em 232 nm, correspondente à absorção de dienos conjugados, ou seja, o óleo foi oxidado pela luz UV, sendo que as embalagens referidas não foram capazes de reter estes raios (CHOE; MIN, 2009; SMITH et al., 2007).

Buratin (2004), ao analisar 12 embalagens comerciais de PET para óleos comestíveis, de 6 marcas distintas que possuíam aditivos absorvedores de luz UV,

relata que apenas 50% das amostras foram eficientes no armazenamento dos alimentos, comprovados pelo mesmo método de análise.

4.8.3. Determinação do índice de acidez-Rancidez hidrolítica

Para a determinação do índice de acidez, realizou-se o cálculo descrito no tópico 3.2.8.2.

Os valores obtidos pelos cálculos estão elencados abaixo:

Para a amostra C os valores foram:

$$\frac{(0,5-0,07).0,01 .1.6,61}{2,0208} = \mathbf{0,012\% \text{ de oxidação}} \quad (2)$$

Para a amostra E os valores estão descritos a seguir:

$$\frac{(0,6-0,07).0,01 .1 .6,61}{2,0427} = \mathbf{0,015\% \text{ de oxidação}} \quad (3)$$

Para a amostra I os valores estão descritos a seguir:

$$\frac{(1,6-0,07).0,01 .1 .6,61}{2,0233} = \mathbf{0,050\% \text{ de oxidação}} \quad (4)$$

Através dos cálculos de índice de rancidez, e avaliando a legislação pertinente (ANVISA,1999), os limites aceitáveis de acidez de óleos comestíveis são de 0,007 a 0,07%. Através dos valores 0,012 %, 0,015% e 0,050% é possível perceber que as amostras, mesmo apresentando-se oxidadas, ainda estão dentro dos limites estabelecidos pelo órgão fiscalizador do setor alimentício. Por se tratar de um óleo comestível, utilizou-se o parâmetro legislativo referente ao óleo, a fim de se ter um valor comparativo para avaliar a eficiência das embalagens.

Vicari (2013) estudou o armazenamento de óleo comestível em embalagens transparentes armazenadas no escuro e com incidência de luz, e comprova que a formação de peróxidos em óleos expostos à luz, é mais intensa do que óleos armazenados contra a luz. Com isso concorda-se que as embalagens reprovadas na efetividade contra raios UV possuem características de embalagens PET sem aditivos.

Pelo dado da variação das medidas obtidas pode-se observar que a variação de espessura não influencia na eficiência das embalagens em relação a sua proteção de raios UV, porque a amostra C, reprovada no teste de eficiência possui baixa variação, e a amostra D, também reprovada pelo mesmo teste possui variação maior; e também porque amostras que variam mais em suas medidas (D e F) foram eficientes para a proteção de raios UV.

A amostra C e H são as amostras que possuem menor espessura em alguns pontos de medida. Ambas amostras possuem formulação semelhante, porém a amostra C possui somente pigmentos em sua formulação e amostra H possui pigmento e aditivo absorvedor de luz UV, sendo ele (aditivo) o diferenciador da absorção de raios UV.

O PET virgem (amostra I) foi ineficaz contra os raios UV mesmo tendo os maiores valores de medidas de espessura em alguns pontos, concordando com o fato de que mesmo se a espessura do PET for maior em relação às demais amostras, se ele não possuir absorvedores de luz UV em sua formulação, a eficiência será baixa.

5 CONCLUSÃO

Através da espectrofotometria realizada nas embalagens pode-se observar que a variação de transmitância ocorre na parte central das embalagens, demonstrando que o formato pode influenciar na degradação ou não do produto em seu interior. As amostras H, F e G foram eficientes em relação às demais, devido a opacidade e combinação entre adição de pigmentos e aditivos absorvedores de luz UV.

Pelas técnicas de FTIR, TGA e DSC pode-se observar a comprovação da matriz polimérica formada pelo material PET e também a composição com pigmentos e absorvedores de luz UV em suas formulações correspondentes.

Com a análise de DMA observou-se que as amostras tiveram comportamento referentes às suas composições e que o óxido de titânio, presentes em pigmentos de embalagens, influenciam na resposta do material quando aplicada uma tensão. Quando em concentrações baixas de nanocompósitos (menos que 7%), este aumenta a resistência do material a deformação em relação a polímeros não aditivados.

A microscopia eletrônica de varredura proporcionou a detecção dos aditivos na massa polimérica das amostras, bem como impurezas e acúmulo de material em torno delas, justificando possíveis falhas na eficiência contra raios UV e falta de padronização durante a produção das embalagens.

Através da análise da eficiência de absorção de raios UV, foi possível verificar que mesmo com a presença dos aditivos absorvedores de UV (comprovada por diversas técnicas de caracterização), as amostras C e E não evitaram a oxidação do azeite, embora o grau de oxidação tenha sido dentro dos limites estabelecidos pela legislação vigente. Com isso, conclui-se que a falha na eficiência contra os raios UV está relacionada a distribuição heterogênea de aditivos nas amostras, variação de espessura por amostra e também a quantidade de impurezas que as mesmas possuem.

6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

O trabalho foi desenvolvido em técnicas de caracterização de materiais aplicadas em embalagens PET e avaliação de suas eficiências contra raios UV. Estas caracterizações tiveram por objetivo identificar os componentes das formulações, avaliar suas influências no comportamento térmico e mecânico no material e se a adição de elementos na massa polimérica era eficiente contra raios UV.

Este estudo permite uma continuação baseada em aditivos absorvedores de luz UV. Entretanto, para ensaios futuros, o projeto poderia ser constituído no desenvolvimento do material PET, na adição de demais substâncias capazes de melhorar as características de eficiência contra raios UV, caracterização das embalagens produzidas e ampliação do foco de projeto para blendas poliméricas, capazes de intensificar a eficiência contra raios UV, evitar alterações em alimentos e cosméticos e fornecer informações aos consumidores, como embalagens inteligentes.

O uso de embalagens inteligentes cresce consideravelmente no mercado nacional e internacional, controlando e informando quais são as condições em que o produto embalado está, e também como o ambiente que as circundam está influenciando nas mesmas.

Estas blendas aplicadas em embalagens podem identificar, registrar, fornecer e rastrear informações de possíveis problemas que estão ocorrendo, e a incidência de raios UV pode ser identificada e quantificada. Através destas situações o consumidor tem conhecimento das condições do produto que será adquirido.

REFERÊNCIAS

- ADAMS, C. **Estratégias adaptativas de duas populações caboclas (Pará) aos ecossistemas de várzea estuarina e estacional: uma análise comparativa.** 2002. 387 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Biociências, USP, São Paulo, 2002.
- AIRES, L. História do PET. 2014. Disponível em: <<http://www.ecycle.com.br/component/content/article/57-plastico/231-reciclagem-garrafas-pet.html>>. Acesso em: 13 abr. 2014.
- ANDRADE, N. J.; MACÊDO, J. A. B. **Higienização na indústria de alimentos.** São Paulo: Varela, 1996.
- ALVES, R. M. V. et al. **Ensaio para avaliação de embalagens plásticas rígidas.** CETEA/ITAL: Campinas, [20--].
- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists Society.** 5. ed. Champaign, USA: AOCS, 2004.
- ARAÚJO, S. C.; KAWANO, Yoshio; WIEBECK, Hélio. Identificação de poliamida 6 reciclada utilizando espectroscopia no infravermelho próximo. **Anais...** São Paulo: ABPol, 1999.
- ASSIS, A.H.C. **Avaliação das mudanças ocorridas em fibras de poliéster submetidas a tratamento alcalino e enzimático.** 2012. 116f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMBALAGEM. **Tipos de embalagens.** Disponível em: <<http://www.abre.org.br/setor/apresentacao-do-setor/a-embalagem/tipos-de-embalagens>>. Acesso em 14 nov. 2016.
- AWAJA, F.; PAVEL, D. Recycling of PET. **Eur Polym J**, v. 41, p. 1453, 2005.
- AZEREDO, H. M. C. de. **Maximização da estabilidade oxidativa de óleo de soja acondicionado em garrafas plásticas.** 2001. 130f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, 2001.
- BANNACH, G.; PERPÉTUO, G. L. Efeitos da história térmica nas propriedades do polímero pet: um experimento para ensino de análise térmica. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 10, p. 1825-1829p., 2011.
- BARÃO, M. Z. **Embalagens para produtos alimentícios Instituto de Tecnologia do Paraná.** Paraná: Tecpar, 2011.
- BARROS, F. B.. **Preparação, caracterização físico-química e avaliação do comportamento térmico e mecânico de blendas de poli (tereftalato de etileno) (PET) e poli (éterimida) (PEI), PET/PEI.** 2004. 216f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

- BERGER, K.R. A Brief History of Packaging. Disponível em: <<http://ufdc.ufl.edu/IR00001524/00001>>. Acesso: 30 ago. 2016.
- BERSET, C.; CUVELIER, M. E.; **Sciences des Aliments**. [S.l.: s.n.], 1996.
- BIN WU, B.; LENZ, R.W. Synthesis, characterization, and hydrolytic degradation of copolymers of 2-methylene-1,3-dioxepane with ethylene and with styrene. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 6, n. 1, p. 23 – 29, 1998.
- BOTELHO, G., QUEIROS, A., LIBERAL, S., GIJSMAN, P. Studies on thermal and thermo-oxidative degradation of poly(ethylene terephthalate) and poly(butylene terephthalate). **Polymer Degradation and Stability**, v. 74, p. 39, 2002.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Portaria nº 912/MS/SVS, de 13 de novembro de 1998. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/anvisa/legis/portarias/912_98.htm>. Acesso em: 25 jun. 2015.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Portaria nº 482/MS/SVS, de 23 de setembro de 1999. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/a2190900474588939242d63fbc4c6735/RDC_482_1999.pdf?MOD=AJPERES. Acesso em: 25 ago. 2015.
- BRITSKI, L.G.P. Fotoestabilização do Compósito Polipropileno/Fibra de Vidro “Longa”. In: VII Jornada de Iniciação Científica. São Paulo. v.1, 18p, 2011.
- BURATIN, A.L.P., COLTRO L. Garrafas de PET para óleo comestível - avaliação da barreira à luz. **Polímeros**, São Carlos, v. 14, n. 3, jul./set. 2004.
- CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2011.
- CANEVAROLO Jr, S.V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber Editora, 2002.
- CANAVEROLO Jr., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber editora Ltda, 2004.
- CASSEMIRO, S. M. **Síntese, caracterização e propriedades eletro-ópticas de copolímeros conjugados contendo unidades fluoreno alternadas com heterocíclicos para a confecção de dispositivos eletroluminescentes e fotovoltaicos**. 2013. 144f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.
- CASSU, S.N.; FELISBERTI, M.I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Quim. Nova**, v. 28, n. 2, p. 255-263, 2005.
- CLARO NETO, S. DMA - O que é preciso saber antes de sua utilização (parte III). **Instituto Internacional de Análise Térmica**, v. 3, n. 1-2, p. 26-29, 2014.

CECCHI, H. M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos**. 2. ed. Campinas: Unicamp, 2003.

CHARRIER, J.M. **Polymeric materials and processing. Plastics, elastomers and composites**. Munich: Hanser Publishers, 1990.

CHIA, S. R. **Basic techniques and Experiments in Infrared and FTIR Spectroscopy**, [S.l.: s.n], 1984.

CHOE, E.; MIN, D.B. Mechanisms and factors for edible oil oxidation. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v.5, p.169-186, 2006. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1541-4337.2006.00009.x/full>>. Acesso em: 02 dez. 2013.

COLTRO, L.; BURATIN, A. E. P. Garrafas de PET para óleo comestível - avaliação da barreira à luz. **Polímeros**, v.14, n.3, p. 206-211, 2004.

CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 56, 2012, Curitiba-PR. **Síntese e Caracterização e Dióxido de Titânio Preparado por Precipitação e Tratamento Hidrotérmico**. Curitiba: [s.n], 2012. 351p.

CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 8., 2006, Águas de Lindóia. **Anais...** Campinas: Departamento de Tecnologia de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, 2006, 2p.

CONSELHO REGIONAL DE QUÍMICA IV REGIÃO. Plásticos. Disponível em: <http://www.crq4.org.br/quimicaviva_plasticos>. Acesso em: 24 de fev. 2016.

COUPLAND, J. N.; MCCLEMENTS, D. J. Lipid oxidation in food emulsions. **Trends Food Sci. & Technol.**, v. 7, n. 83, 1996.

COLTRO, L. Embalagens Plásticas Transparentes: com ou Sem Barreira à Luz?. **Jornal de Plásticos**, São Paulo, 2002. Disponível em: <<http://www.jorplast.com.br/jpout02/pag09.html>>. Acesso em: 28 set. 2016.

DE PAOLI, M.A. **Degradação e estabilização de polímeros**. [S.l.: s.n.], 2008.

DIAS, T.K.T.; MACIEL, M.R.W.; PINTO, G.M.F.; PINTO, J.F.; FONTANA, J. Análise Termogravimétrica de Poli (tereftalato de etileno) (PET) após remoção de corante. 33^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Sociedade Brasileira de Química, 2007.

DUARTE, G. M. B. **Determinação do limiar de detecção absoluto e avaliação dos níveis residuais de acetaldeído em águas minerais acondicionadas em garrafas de polietileno tereftalato (PET)**. 2001. 99f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2001.

DUH, P. et al.. Fracture surface characteristics and impact properties of Poly(Butylene Terephthalate). **Polymer Bulletin**, v. 64, p. 185– 196, 2009.

- DUTRA, R.C.L, TAKAHASHI, M.F.K., DINIZ, M.F. Importância da preparação de amostras em espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (FTIR) na investigação de constituintes em materiais compostos. **Polímeros**, v. 5, n. 1, p.41-46, jan./mar. 1995.
- EVANGELISTA, J. **Tecnologia de Alimentos**. 2. ed. São Paulo: Atheneu, 2008.
- FARMER, E. H et. al.. The course and mechanism of autoxidation reactions in olefinic and polyolefinic substances, including rubber. **Trans. Faraday Soc.**, v. 38, p. 348-356, 1942.
- FELLOWS P. J. **Tecnologia do processamento de alimentos: princípios e prática**. 2. ed. Porto Alegre: Artmed, 2006.
- FERNANDES M.H.C, GARCIA E.E.C, PADULA, M. **Migração de componentes de embalagens plásticas para alimentos**. Campinas: Centro de tecnologia de Embalagem de Alimentos-CETEA, ITAL/SBCTA, 1987.
- FERREIRA, C.R.P.C. **Estudo da ação de aditivos comerciais na estabilização radiolítica do Policarbonato Duralon**. 2010. 115f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Nuclear) – Programa de Pós Graduação de Energia Nuclear, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010.
- FERREIRA, C.T.; FONSECA, J.B.; SARON, C. Reciclagem de rejeitos de Poli(tereftalato de etileno) (PET) e de poliamida (PA) por meio de extrusão reativa para a preparação de blendas. **Polímeros**, v. 21, n. 2, p. 118-122, 2011.
- FOGAÇA, F. H. S; SANT'ANA, L. S. Oxidação lipídica em peixes: mecanismo de ação e prevenção. **Archives of Veterinary Science**, v. 14, n. 2, p. 117-127, 2009.
- FOGAÇA, Jennifer Rocha Vargas. Poliéster. Disponível em: <<http://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/poliester.htm>>. Acesso em: 02 dez. 2016.
- GIRALDI, A.L.F.M. Análise do comportamento interfacial de compósitos de PET reciclado com fibra de vidro por ensaio dinâmico-mecânico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 8, Águas de Lindóia, 2005. **Resumos...** São Paulo: Departamento de Tecnologia de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, 2005, 2p.
- GUGUMUS, F. Light stabilizers for thermoplastics. In: GACHTER, R; MULLER, H. (Eds.). **Plastics additives handbook**. Munich: Hanser Publishers, 1993. p. 97-192.
- HAACK, M.S. **Análise de materiais por espectroscopia no infravermelho dentro do sistema de gestão de qualidade conforme a ABNT NBR ISO/IEC 17025**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Química. Porto Alegre, 2010.
- HARRIS, D.C. **Análise química quantitativa**. 8. ed. Rio de Janeiro: LCT, 2012.
- HEMMINGER, W; MATHOT, M.B.F. **Calorimetry and thermal analysis of polymers**. Munique: Hanser, 1994

HIRAYAMA, D. **Estudo da Vulcanização do SBR por micro-ondas em processo contínuo**. 2009. 151f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena, USP, Lorena, 2009.

HOBBS, B. C.; ROBERTS, D. **Toxinfecções e controle higiênicosanitário de alimentos**. São Paulo: Varela, 1999.

HUANG, Z. et al. Effects of dimethylolpropionic acid modification on the characteristics of polyethylene terephthalate fibers. **Molecular Medicine Reports**. pag: 709-715, 30 jul., 2012.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v. 1: métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. 3. ed. São Paulo: IMESP, 1985. p. 260.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. 1 ed digital. Brasília: Editora Anvisa, 2005.

IONASHIRO, M. **Fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial / calorimetria exploratória diferencial**. Giz: São Paulo, 2005.

IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. **Cerâmicas**, v. 26, n. 121, jan. 1980.

ISSAC, V. et al.. Análise sensorial como ferramenta útil no desenvolvimento de cosméticos. 2012. **Rev. Cienc. Farma. Básica apl.**, v. 33, n. 4, 2012.

JADHAV, S. J. et al.. In Food Antioxidants: Technological, Toxicological, and Health Perspectives; Madhavi D. L., Deshpande S. S., Salunkhe D. K., Ed.; Marcel Dekker Inc.; New York 1996; p. 5.

JORGE, N. **Embalagens para alimentos**. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2013.

KACZMAREK, H.; PODGÓRSKI, A.; BAJER, K. Photochemical reactions in poly(vinyl chloride)/poly(vinyl alcohol) blends. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.171, n. 191, p. 187-195, 2004.

KEHRER, J.P. Free radicals as mediators of tissue injury and disease. **Critical Reviews in Toxicology**, Boca Raton, v.23, n.1, p.22, 1993.

KELLER, I. Um novo formato para embalagem PET. XI Simpósio de excelência em gestão e tecnologia. 5 p.. Rezende, 2014.

KHANNA, Y. P., KUHN, W. P.; J. Measurement of crystalline index in nylons by DSC: complexities and recommendations. **Journal Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v.35, n.14, p. 2219-2231, 1997.

KIM, A.; MUSFELDT, J. L.; J. Understanding chemical structure/physical property relationships in Polymers through molecular modeling and thermal analysis techniques. **Chem. Educ.** 1998, v. 75, n. 7, p. 893.

KIRK, J.R. Biological availability of nutrients in processed foods. **Journal of Chemical Education**, v. 61, n. 4, p.364-367, 1984.

KUBOW, S. Routes of formation and toxic consequences of lipid oxidation products in foods. **Free Radical Biology and Medicine**, New York, v.12, n.1, p.63-81, 1992.

LA MANTIA, F. P. e VINCI, M. **Recycling Poly (Ethylene Terephthalate)**. Polymer, 2001.

LABUZA, T.P. Kinetics of lipid oxidation in foods. **CRC Critical Reviews in Food Technology**, v.2, p.355-405, 1971.

LEAL, G.V.S. **Fatores associados ao comportamento de risco para transtornos alimentares em adolescentes na cidade de São Paulo**. 2013. 202f. Tese (Doutorado em Ciências) – Faculdade de Saúde Pública, USP, 2013.

LIMA, E. S.; ABDALLA, D. S. P. Peroxidação lipídica: mecanismos e avaliações em amostras biológicas. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 37, n. 3, p. 293-303, 2001.

LOPES, W.A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, vol.27, n. 4, p. 670-673, maio, 2004.

LOURENÇO, N.D et al.. A espectroscopia ultravioleta-visível na prevenção de descargas não conformes de águas residuais industriais. **Engenharia Química - Indústria, Ciência e Tecnologia**, v. 4, p. 56-62.

LUCAS. E.F., SOARES., B.G. MONTEIRO, F. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: Editora E-Papers, 2001.

M. DIEPENS, P. GIJSMAN, Photodegradation of bisphenol A polycarbonate. **Polym. Degrad. and Stabil**, v. 92, n. 3, p. 397-406, 2007..

MACDONALD, W. A. - Polym. Int. 51, p.923 (2002).

MACHADO, L.D.B. Calorimetria exploratória diferencial (DSC) aplicada ao estudo de polímeros. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 4, Salvador, 1997.

MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: Epapers Serviços Editoriais, 2002

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Polímeros de interesse industrial – Fibras: introdução a polímeros**. 2. ed. Rio de Janeiro: Edgar Blücher, 1999. p. 107-119.

MCNEILL, I. C.; BOUNEKHEL, M. Thermal Degradation Studies of Terephthalate Polyesters: 1. Poly(alkylene terephthalates). **Polymer Degradation and Stability**, 34, p. 187, 1991.

MIRANDA, C.A.S. **Simulação do processo de sopro de garrafas de poli (tereftalato de etileno) a partir de pré-formas disponíveis através do método de elementos finitos.** Tese (Doutorado) – Escola de Minas, UFOP, 2011.

MONTEIRO, M. **Absorvedores de radiação ultravioleta em embalagens plásticas e óleos vegetais:** metodologia analítica e estudo de migração. 1997. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, 1997.

MONTENEGRO, R.S.P.; PAN, S.S.K.; RIBEIRO, M.C.M. Resina PET para recipientes. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, 2000, p.1-15.

MOTHÉ, C.G.; AZEVEDO, A.D. **Análise térmica de materiais.** São Paulo: iEditora, 2002.

MOTTA, V.T. **Bioquímica clínica para laboratório:** princípios e interpretações. 5 ed. Rio de Janeiro: MedBook, 2009.

MOTA, D.F. *et al.* Cosméticos ação e reação. Faculdade Leão Sampaio. In: Revista Interface: Saúde, Humanas e Tecnologia, 2. 2014. Botucatu. Resumos...Juazeiro do Norte: Faculdade Leão Sampaio, 2014. p5.

NAWAR, W. Lipids. In:FENNEMA, O.R. (Ed.) **Food Chemistry.** New York, Marcel Dekker Inc., 1985. p. 139-244.

CLARO NETO, Salvador. DMA: o que é preciso saber antes de sua utilização (parte III). **Instituto de Análise Térmica.** v. 3, n. 1-2, p. 26-29, 2014.

OS TIPOS e os efeitos da rancidez oxidativa nos alimentos. **Revista FIB-FOOD INGREDIENTE BRAZIL.** São Paulo, n.29, 2014. Disponível em: <<http://www.revista-fi.com/materias/379.pdf>>. Acesso em: 12 nov. 2014.

PÀGES, P. **Characterization of polymer materials using FT-IR and DSC techniques.** Departamento de Ciência de Materiales, Universitat Poltécnica de Catalunya. Colom, 2011.

PAUL, D.; GOODMAN, I. & KROSCSWITZ, J. I. - **Polyesters to polypeptide synthesis** – “Encyclopedia of Polymer Science and Engineering”, 2nd Ed., vol. 12, J.I. Kroschwitz Ed., New York (1985).

PAVIA, D.L. *et al.* **Introduction to spectroscopy**, 4. ed. Belmont, CA: Cengage Learning, 2009.

PETKOWICZ, C.L. **Bioquímica:** aulas práticas. 7. ed. Curitiba: Editora UFPR, 2007.

POLIPROPILENO... Disponível em: <<http://www.plasticosgastao.com.br/noticia/19/pp-x-pet-polipropileno-persegue-maior-transparencia-e-brilho-atinge-novos-segmentos-e-penetra-mais-no-mercado-do-pet.html>>. Acesso em: 04 de nov. 2015.

POLYMATE... Disponível em: <<http://www.ecplaza.net/trade-leads-seller/offering-uv-absorber-uv-234--5358606.html>>. Acesso em: 17 abr. 2014.

RABELLO, M. S. ; WELLEN, R. M. R. Estudo da cristalização a frio do poli (tereftalato de etileno) (pet) para produção de embalagens. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.3, n.2, p. 01-09, 2008.

REDA, S. W.; CARNEIRO, P. I. B. **Revista Analytica**, v. 27, p. 60-67, 2007.

RHEE, K.S. Enzymic and nonenzymic catalysis of lipid oxidation in muscle foods. **Food Technology**, Chicago, v.42, n.6, p.127-132, 1988.

ROUQUEROL, J.; WADSÖ, I.; HAINES, P. J. **Handbook of thermal analysis & calorimetry**; Gallagher, P.; Brown M., eds.; Elsevier: Amsterdam, 2007, vol. 5, p. 21-62.

SAMPERI, F.; PUGLISI, C.; ALICATA, R. & MONTAUDO, G. - **Polym. Degrad. Stab.**, v. 83, p.3, 2004.

SANTOS, A.V.P. et al.. Síntese e caracterização de dióxido de titânio preparado por precipitação e tratamento hidrotérmico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 56, Curitiba, 2012.

SARON, C.; BIMESTRE, B.H. Caracterização por FTIR das mudanças químicas no pet reciclado após processamento reativo com extensores de cadeia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10, Foz do Iguaçu - PR, 2009.

SARANTÓPOULOS, C.I.G.L. et al. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades**. Campinas CETEA, 2002. 267p.

SCHROEDER, C.P. **Estudos da reação de despolimerização do poli(tereftalato de etileno), PET, pós-consumo em meio alcalino anidro: parâmetros cinéticos e termodinâmicos**. 2007. 175f. Tese (Doutorado) – UFSCar, São Carlos, 2007.

SEVANIAN, A., HOCHSTEIN, P. Mechanisms and consequences of lipid peroxidation in biological systems. **Annual Reviews of Nutrition**, Palo Alto, v. 5, p.365-390, 1985.

SILVA, J.C. **Estudo comparativo de superfícies de titânio utilizadas em implantes**. 2006. 68f. Dissertação (Mestrado e Engenharia dos Materiais) – Engenharia e Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

SILVA, M.P.C. **Estudo dos efeitos da incorporação de aditivos estabilizadores à radiação ultravioleta sobre propriedades mecânicas e térmicas do polímero ABS**. 2014. 189f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.

SILVA, V.D. **Síntese e caracterização de nanocompósitos poliuretano/dióxido de titânio**. Porto Alegre. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUC Rio Grande do Sul, 2012.

SILVERSTEIN, R. M., **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2006.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; NORRIL, T. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 3. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1987. p. 203

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

SIMÕES, C. M. O. et al. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 5. ed. Porto Alegre: Ed. da UFSC, 2004.

SIMONCELLI, A.P.P. **Análise simultânea ótico-dinâmico-mecânica de fita de PET com alta cristalinidade**. Rio de Janeiro: Brasiltec, 2014. p.1-3.

SMITH, S.A. *et al.* Oxidative and thermal stabilities of genetically modified high oleic sunflower oil. **Food Chemistry**, v.102, p.1208-1213, 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814606005735>>. Acesso em 25 jun. 2015.

STEFANELLI, T. K. T. D. **Remoção de corante de poli(tereftalato de etileno) (PET) através de recristalização e sua posterior despolimerização em meio**. Campinas, SP : [s.n.], 2013.

TABEE, E. et al. Lipids and phytosterol oxidation in commercial French fries commonly consumed in Sweden. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 21, n. 2, p. 169-177, 2008.

THOMAS, O., BAURÈS E., POUET M.F.. UV spectrophotometry as a non-parametric measurement of water and wastewater quality variability. **Water Qual. Res. J. Can.**, v. 40, n. 1, p. 5158, 2005.

TOSE, L.V. SOARES,A.B.. **Síntese e caracterização de biodiesel obtido a partir de óleo residual de fritura clarificado com casca de arroz in natura**. Vitória: IF-ES, 2011.

TURI, E.A. **Thermal Characterization of Polymeric Materials**, San Diego, Academic Press, v. 2, 1997.

VAN DER BROEKE, J., LANGERGRABER G., WIENGARTNER A.. On-line and in-situ UV/vis spectroscopy for multi-parameter measurements: a brief review. **Spectroscopy Europe**, v. 18, 2006.

VICARI, J.S.O. **Qualidade do óleo de soja refinado embalado em PET (polietileno tereftalato)**. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade Católica Dom Bosco, Campo Grande, 2013.

WALDMAN, W. R.; DE PAOLI, M. A. Photodegradation of polypropylene/polystyrene blends: Styrene–butadiene–styrene compatibilisation effect. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 273-280, 2008.

WELLEN, R.M.R. **Cristalização a frio do PET e das blendas PET/PS E PET/SAN**. Tese (Doutorado) – Centro de Ciências e Tecnologia, UFCG, Campina Grande, 2007.

WENDLANDT, W. W. **Thermal Analysis**. 3. ed. New York: John Willey, 1986.

YIN, Q.J., et al.. Largely Improved tensile properties of poly(ethylene terephthalate) by using glycerin. **Chinese Journal of Polymer Science**, v. 25, n. 3, p. 319–324, 2007.