

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Materiais e Metalurgia –
PPG3M

Marcio Renato Àvila Agarrallua

**IDENTIFICAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS NÃO INTENCIONALMENTE ADICIONADAS
(NIAS) DE PELBD EXPOSTAS A ENVELHECIMENTO NATURAL E ACELERADO
VISANDO SUA UTILIZAÇÃO EM EMBALAGENS DE ALIMENTOS**

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2015

Marcio Renato Àvila Agarrallua

**IDENTIFICAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS NÃO INTENCIONALMENTE ADICIONADAS
(NIAS) DE PELBD EXPOSTAS A ENVELHECIMENTO NATURAL E ACELERADO
VISANDO SUA UTILIZAÇÃO EM EMBALAGENS DE ALIMENTOS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Materiais e Metalurgia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, modalidade acadêmica. Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Orientadora: Ruth Marlene Campomanes Santana

Porto Alegre

2015

Marcio Renato Àvila Agarrallua

IDENTIFICAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS NÃO INTENCIONALMENTE ADICIONADAS (NIAS) DE PELBD EXPOSTAS A ENVELHECIMENTO NATURAL E ACELERADO VISANDO SUA UTILIZAÇÃO EM EMBALAGENS DE ALIMENTOS

Esta dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia em Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovado em sua forma final pela Orientadora e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Materiais e Metalurgia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientadora: Profa. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

Coordenador do PPGEM: Prof. Dr. Carlos Bergmann

BANCA EXAMINADORA:

Nome 1: Profa. Dra. Franciélli Müller

Nome 2: Profa. Dra. Marisa Tsao

Nome 3: Profa. Dra. Larissa Stieven Montagna

À minha esposa Dafne, minha mãe Isabel, e
minhas avós Maria e Celi (*in memoriam*), amores da
minha vida, eu dedico.

AGRADECIMENTOS

Sou extremamente grato à professora Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana pelo excepcional apoio que me foi dado.

Agradeço empresa Braskem S.A. por todo incentivo, ao me liberar nos horários necessários para a participação nas aulas e por proporcionar a realização das análises em seus laboratórios.

À minha esposa Dafne Agarrallua, sem a qual jamais conseguiria realizar este sonho. Teu apoio incondicional, compreensão, carinho e conhecimento são fundamentais em todos os aspectos da minha vida. Este trabalho é tão seu quanto meu. Te amo!

À minha mãe Isabel Àvila, que sempre me apoiou e incentivou. Tu és meu exemplo na vida, tanto como pessoa quanto como profissional. Tenho muito orgulho de ti e te dedico este trabalho, pois teu amor e atenção são à base da minha vida. Te amo!

Aos grandes amigos Silmar Barrios, Luciano Govoni, Diego Cardoso, Marcelo Tedesco e Camilo Plácido, pelo apoio e amizade sem igual em todos os momentos da vida.

As amigas e colegas de todos os dias Bruna Mendonça, Monique Kuhn, Manoela Ellwanger, Carine Zago e Bruna Goldschmidt pela convivência e apoio.

Aos amigos e colegas Paulo Cezar dos Santos, Marco Antônio da Silva e Gérson Galdino, pelo apoio técnico e pessoal.

Aos colegas e amigos Fernando Silveira, Simone Staub, Tamara Litchina e Regina Funck pelo apoio nas análises.

A todos meus familiares pela compreensão nos momentos que estive ausente, em especial a minha avó Maria Agarrallua, a qual considero como minha segunda mãe, e meus padrinhos Marta e Jorge Agarrallua.

À minha avó Marise, minha sogra Mônica e meu sogro Róbson, pessoas especiais em minha vida.

“Tudo aquilo que o homem ignora, não existe para ele. Por isso o universo de cada um, se resume no tamanho de seu saber”.

Albert Einstein

RESUMO

A indústria alimentícia utiliza variados materiais para embalagens, sendo o polietileno de baixa densidade linear (PELBD) um dos materiais de maior importância, por possuir características únicas e adequadas à produção de embalagens. A geração de espécies químicas em embalagens de alimentos vem sendo foco de estudos no mundo. Este controle de compostos é denominado como estudo de Substâncias Não Intencionalmente Adicionadas (NIAS) e tem sua importância justificada pela preocupação com a saúde humana devido à capacidade de contaminação do alimento embalado. Para este estudo foram escolhidas duas resinas PELBD amplamente aplicadas na produção de embalagens alimentícias, analisadas na forma de *pellets*. As amostras foram nomeadas como PELBD1 e PELBD2 e analisadas antes e após exposição natural e acelerada (estufa a 50°C) de um, dois e três meses. Ambas apresentaram grande aumento no número de NIAS detectadas por Cromatografia Gasosa com detecção de Massas (GC-MS) após envelhecimentos, quando comparadas à resina virgem, chegando a 1100% em PELBD1 e 100% em PELBD2, com surgimento de substâncias oxigenadas e tóxicas. O aditivo antioxidante ativo foi sendo consumido e analisado via Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) ao longo das exposições, confirmando os efeitos do envelhecimento. Através do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi verificada degradação inicial em PELBD1 exposto por três meses à estufa. Porém, até mesmo em períodos menores de exposição natural, a formação de grupos cromóforos foi comprovada pela análise de cor, onde houve pequeno e gradual aumento do amarelecimento e diminuição da brancura principalmente em PELBD1. Por Cromatografia de Permeação à Gel (GPC), as amostras apresentaram pequena tendência para diminuição de \bar{M}_z . Já nas análises de Reometria Rotacional com variação de Frequência (DSR), Índice de Fluides (IF) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), foram observadas mínimas tendências de degradação. Pode-se concluir a partir destes resultados que a maior degradação e produção de NIAS ocorreram em ambiente acelerado. Esta pesquisa trouxe grandes contribuições para futuros trabalhos que envolvam o estudo de NIAS e suas condições de formação.

Palavras-chave: Envelhecimento, Polietileno de Baixa Densidade Linear, Substâncias não Intencionalmente Adicionadas, Compostos Orgânicos Voláteis.

ABSTRACT

The food industry uses various packaging materials being linear low density polyethylene (LLDPE) one of the most important materials, have unique features suitable for the production and packaging. The generation of chemical species in food packages has been the focus of research in the world. This control compounds is referred to as study Non-Intentionally Added Substances (NIAS) and has its importance justified by concern human health because of capacity contamination the food packaging. For this study it was chosen two LLDPE resins widely applied in the production of food packaging, analyzed in the form of pellets. The samples were named as PELBD1 and PELBD2 and analyzed before and after natural and accelerated exposure (oven at 50°C) of a two and three months. Both showed huge increase in the number of NIAS detected by Gas Chromatography with Mass detection (GC-MS) after ageing, when compared to virgin resin, reaching of 1100% in PELBD1 and 100% in PELBD2 with the appearance of oxygen substances and toxic substances. The active antioxidant additive was being consumed and analyzed via High-Performance Liquid Chromatography (HPLC), during the exposures, confirming the effects of ageing. For Fourier Transform Infrared (FTIR) was observed in initial degradation PELBD1 exposed for three months in an oven. However, even at under natural exposure periods, the formation of chromophoric groups were confirmed by analysis of color where there was a slight and gradual increase in yellowing and brightness decreased mainly PELBD1. For the Gel Permeation Chromatography (GPC), the samples showed a slight tendency to decrease \bar{M}_z . Already in the analysis of Rheometry Rotational Varying Frequency (DSR), Melt Flow Index (MFI) and Differential Scanning Calorimetry (DSC), were observed minimum trends of degradation. It can concluded from these results that the greatest degradation and NIAS production occurred in an accelerated environment. This research has brought great contributions to future work involving the study of NIAS and their conditions of training.

Keywords: Ageing, Linear Low-Density Polyethylene, Non-Intentionally Added Substances, Volatile Organic Compounds.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Esquema da estrutura molecular do PEBD, PELBD e PEAD	20
Figura 2: Tipos de ramificações do PELBD e do PEBD	22
Figura 3: Embalagens de alimentos de polietilenos	23
Figura 4: Distribuição de Massa Molar	27
Figura 5: Mecanismo de atuação de um antioxidante fenólico.....	34
Figura 6: Molécula de Irganox 1010	34
Figura 7: Mecanismos de oxidação e atuação de fosfitos	35
Figura 8: Tipos de antioxidantes a base de fosfito	36
Figura 9: Mecanismos de termo e fotooxidação.....	40
Figura 10: Exemplo de NIAS em PELBD – Butanal	41
Figura 11: Fontes de substâncias não intencionalmente adicionados (NIAS).....	43
Figura 12: Imagem ilustrativa de pellets de polietileno.....	44
Figura 13: Amostras PELBD1 e PELBD2 em estufa (esquerda) e exposição natural (direita)	45
Figura 14: Fluxograma da Metodologia.....	46
Figura 15: Cromatógrafo Gasoso acoplado a Espectroscopia de Massas.....	47
Figura 16: Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência	49
Figura 17: Intervalo infravermelho.....	50
Figura 18: Porosidade em coluna de GPC	51
Figura 19: Cromatograma padrão de GPC	52
Figura 20: Termograma padrão de DSC	54
Figura 21: Temperaturas médias da região da grande Porto Alegre no período de Jan a Abril de 2015	56
Figura 22: Índices UV médios da região da grande Porto Alegre no período de Jan a Abril de 2015	57
Figura 23: Precipitações médias da região da grande Porto Alegre no período de Jan a Abril de 2015	58
Figura 24: Diagrama de PELBD1 com grupos orgânicos resultantes dos processos de exposição	62
Figura 25: Diagrama de PELBD2 com grupos orgânicos resultantes dos processos de exposição	65
Figura 26: Sobreposição dos cromatogramas das amostras PELBD1.....	66
Figura 27: Sobreposição dos cromatogramas das amostras PELBD2.....	66

Figura 28: Concentração de antioxidante ativo (coluna esquerda) e formação de produto de degradação (coluna direita) para PELBD1 antes e após envelhecimento natural e acelerado.....	69
Figura 29: Concentração de antioxidante ativo (coluna esquerda) e de produto de degradação (coluna direita) para PELBD2 antes e após envelhecimento natural e acelerado.....	70
Figura 30: Sobreposição dos espectros de FTIR para amostra PELBD1	72
Figura 31: Sobreposição dos espectros de FTIR para amostra PELBD1 – região da carbonila.....	72
Figura 32: Sobreposição dos espectros de FTIR para amostra PELBD2	73
Figura 33: Sobreposição dos espectros de FTIR para amostra PELBD2 – região da carbonila.....	74
Figura 34: Curvas sobrepostas de GPC das amostras PELBD1.....	75
Figura 35: Curvas sobrepostas de GPC das amostras PELBD2.....	75
Figura 36: Aumento do YI e diminuição do WI para PELBD1	77
Figura 37: Aumento do YI e diminuição do WI para PELBD2	77
Figura 38: Amostras PELBD1 submetidas a exposição natural e acelerada	79
Figura 39: Amostras PELBD2 submetidas a exposição natural e acelerada	79
Figura 40: Perfil da viscosidade complexa do PELBD1 antes e após envelhecimento natural e acelerado em função da frequência angular.	80
Figura 41: Perfil da viscosidade complexa do PELBD2 antes e após envelhecimento natural e acelerado em função da frequência angular.	80
Figura 42: Termogramas das amostras PELBD1 por exposição natural – Tm1.....	84
Figura 43: Termogramas das amostras PELBD1 por exposição acelerada – Tm1...	84
Figura 44: Termogramas das amostras PELBD2 por exposição natural – Tm1.....	85
Figura 45: Termogramas das amostras PELBD2 por exposição acelerada – Tm1...	85
Figura 46: Termogramas das amostras PELBD1 por exposição natural – Tm2.....	99
Figura 47: Termogramas das amostras PELBD1 por exposição acelerada – Tm2...	99
Figura 48: Termogramas das amostras PELBD2 por exposição natural – Tm2.....	100
Figura 49: Termogramas das amostras PELBD2 por exposição acelerada – Tm2.	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação entre propriedades do PEBD, PELBD e PEAD	22
Tabela 2: Principais tipos de degradações.....	37
Tabela 3: Energias de ligação em polímeros comerciais	39
Tabela 4: Condições climáticas da grande Porto Alegre	45
Tabela 5: VOC`s detectados nas amostras PELBD1, antes e após exposição à intemperismo natural.....	59
Tabela 6: VOC`s detectados nas amostras PELBD1, antes e após exposição à intemperismo artificial (estufa).....	61
Tabela 7: VOC`s detectados nas amostras PELBD2, antes e após exposição a intemperismo natural.....	63
Tabela 8: VOC`s detectados nas amostras PELBD2, antes e após exposição a intemperismo artificial (estufa).....	64
Tabela 9: Concentração do aditivo antioxidante Fosfito ativo e degradado na amostra PELBD1	68
Tabela 10: Concentração do aditivo antioxidante Fosfito ativo e degradado na amostra PELBD2.....	69
Tabela 11: Massas Molares das amostras PELBD1	76
Tabela 12: Massas Molares das amostras PELBD2	76
Tabela 13: IF das amostras PELBD1	81
Tabela 14: IF das amostras PELBD 2.....	81
Tabela 15: DSC das amostras PELBD1 por exposição natural.....	83
Tabela 16: DSC das amostras PELBD1 por exposição acelerada.....	83
Tabela 17: DSC das amostras PELBD2 por exposição natural.....	83
Tabela 18: DSC das amostras PELBD2 por exposição acelerada.....	83
Tabela 19: Amarelecimento (YI) e brancura (WI) das amostras PELBD1	96
Tabela 20: Amarelecimento (YI) e brancura (WI) das amostras de PELBD2.....	96
Tabela 21: Viscosidade complexa em função da frequência angular PELBD 1 – Exposição natural.....	97
Tabela 22: Viscosidade complexa em função da frequência angular PELBD 1 – Exposição acelerada	97
Tabela 23: Viscosidade complexa em função da frequência angular PELBD 2 – Exposição natural.....	98
Tabela 24: Viscosidade complexa em função da frequência angular PELBD 2 – Exposição acelerada	98

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

COR – Análise Colorimétrica

DMM – Distribuição de Massa Molar

DSC – Colorimetria Exploratória Diferencial

DSR – Reometria Rotacional com Variação de Frequência

EVOH – Etileno-vinil-álcool

FE – Fase Estacionária

FM – Fase Móvel

FTIR - Infravermelho com Transformada de Fourier

GC-MS – Cromatografia Gasosa acoplada à Espectroscopia de Massas

GPC – Cromatografia de Permeação em Gel

HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

IF - Índice de Fluidez

ISO - *International Standardization Organization*

MFI – *Melt Flow Index*

MFR – *Melt Flow Rate*

MM – Massa Molar

NIAS – Substâncias Não Intencionalmente Adicionadas

PE – Polietileno

PEAD – Polietileno de Alta Densidade

PEBD - Polietileno de Baixa Densidade

PELBD – Polietileno de Baixa Densidade Linear

PET – Poli-tereftalato de Etileno

PP – Polipropileno

PVC – Poli-cloreto de Vinila

TCB - Triclorobenzeno

UV - Radiação Ultravioleta ou Luz Ultravioleta

VI – Viscosidade Intrínseca

VOC – compostos Orgânicos Voláteis

YI - Índice de amarelecimento

WI - Índice de brancura

LISTA DE SÍMBOLOS

% - percentagem
°C - graus Celsius
 ΔH - Variação de entalpia
cm - centímetro
g - grama
h - hora
Kg - Kilograma
m - metro
mg - miligrama
mL - mililitro
mm - milímetro
min - minuto
 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ - mililitro por minuto
 \bar{M}_n - Massa molar numérica média
 \bar{M}_w - Massa molar ponderal
 \bar{M}_z - Massa molar média
m/z - relação massa-Carga
nm - nanômetro
 η -Viscosidade Intrínseca
ppm - partes por milhão
R• - radical
ROO• - Radical peróxido
ROOH - Hidroperóxido
T_c - Temperatura de cristalização
T_f - Temperatura de fusão
T_{m1} - Temperatura da primeira fusão
T_{m2} - Temperatura da segunda Fusão
WI - Índice de Brancura
YI - Índice de Amarelecimento
X_c - Grau de cristalinidade

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	18
2.1 OBJETIVO GERAL	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1 POLIETILENO.....	19
3.1.1 PEBD	20
3.1.2 PELBD	21
3.2 EMBALAGENS PLÁSTICAS APLICADAS À INDÚSTRIA DE ALIMENTOS.....	23
3.2.1 Fabricação de embalagem polimérica	25
3.2.1.1 Massa molar, Densidade e Cristalinidade	26
3.2.2 Legislação de embalagem de alimentos	28
3.3 ADITIVOS.....	29
3.3.1 Tipos de aditivos	29
3.3.1.1 Estabilizantes	30
3.3.1.2 Auxiliares de processamento	31
3.3.1.3 Aditivos modificadores de propriedades.....	31
3.3.1.4 Antioxidantes, degradação e subprodutos	33
3.3.1.5 Antioxidantes primários	33
3.3.1.6 Antioxidantes Secundários - Fosfitos	34
3.4 DEGRADAÇÃO POLIMÉRICA.....	36
3.4.1 Degradação Térmica	37
3.4.2 Degradação Oxidativa	39
3.4.3 Substâncias Não Intencionalmente Adicionadas (NIAS)	41
4. MATERIAIS E MÉTODOS	44
4.1 MATERIAIS	44
4.2 METODOLOGIA.....	45
4.2.1 Caracterização	46
4.2.1.1 Cromatografia Gasosa Acoplado com Espectroscopia de Massas (GC-MS).....	47
4.2.1.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC).....	48
4.2.1.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	49
4.2.1.4 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	51
4.2.2 Ensaio Físico	52
4.2.2.1 Análise Colorimétrica (COR)	52

4.2.3 Ensaio Reológicos	53
4.2.3.1 Reometria Rotacional com variação de frequência (DSR)	53
4.2.3.2 Índice de Fluidez (IF)	54
4.2.4 Ensaio Térmico	54
4.2.4.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	54
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1 CONDIÇÕES CLIMÁTICAS	56
5.2 PROPRIEDADES QUÍMICAS	58
5.2.1 Detecção de NIAS via Cromatografia Gasosa Acoplado à Espectroscopia de Massas (GC-MS)	58
5.2.2 Detecção do antioxidante fosfito via Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)	68
5.2.3 Detecção de grupos carbonila via Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	71
5.2.4 Determinação da massa molar média do PELBD por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	75
5.3 PROPRIEDADES FÍSICAS	77
5.3.1 Análise Colorimétrica (COR) do PELBD antes e após envelhecimento	77
5.4 PROPRIEDADES REOLÓGICAS	80
5.4.1 Monitoramento da variação da viscosidade complexa por Reometria Rotacional com variação de frequência (DSR)	80
5.4.2 Monitoramento da variação do índice de Fluidez (IF)	81
5.5 PROPRIEDADES TÉRMICAS VIA CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	82
6. CONCLUSÃO	87
7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	89
REFERÊNCIAS	90
ANEXO A – TABELAS DE ANÁLISE COLORIMÉTRICA (COR)	96
ANEXO B – TABELAS DE REOMETRIA ROTACIONAL COM VARIAÇÃO DE FREQUÊNCIA (DSR)	97
ANEXO C – TERMOGRAMAS DAS AMOSTRAS PELBD1 E PELBD2 RELATIVOS à Tm2 (DSC)	99

1. INTRODUÇÃO

A indústria alimentícia utiliza variados materiais para suas embalagens, que vão desde papel, metal e vidro, até os materiais poliméricos, conhecidos popularmente como plásticos. Entre todos, os plásticos são os materiais que vem sendo mais importantes para esta indústria, para fabricação de embalagens cada vez mais eficientes e até embalagens inteligentes, quer seja pela sua versatilidade ou sua aplicação específica, mas sempre no intuito de atender às exigências do mercado consumidor e a constante evolução da indústria (FERREIRA, 2012; ANJOS, 2014).

No que diz respeito à versatilidade de aplicações dos diferentes tipos de polímeros, pode ser dito que esta característica se deve basicamente as propriedades variadas destes materiais, das quais podemos ressaltar a resistência à degradação ou oxidação, a resistência ao calor e à radiação UV (ultravioleta), resistência aos solventes em geral, características de transparência e permeabilidade, entre outros (DA SILVA, 2014).

Com base nas características do polímero que o classificam como um produto aplicado à determinada finalidade, pode-se escolher o plástico adequado para embalar determinados tipos de materiais, sejam eles gasosos, líquidos ou sólidos. Pensando em embalagens alimentícias, o principal para esta escolha é considerar a permanência das características do alimento embalado por tempo adequado para armazenamento e consumo (MANO, 1991; DALMOLIN, 2007).

Tratando mais especificamente do polímero denominado como polietileno (PE), que será o objeto de estudo deste trabalho, pode-se considerar que seus variados tipos são materiais poliméricos convencionais, muito utilizados e amplamente difundidos em todo planeta. Isso se deve as suas propriedades extremamente favoráveis e características estruturais únicas, muito adequadas à produção de embalagens (SCHNEIDER, 2008).

Como principais pontos favoráveis a aplicação do polietileno (PE), pode-se citar o seu relativo baixo custo (ótimo custo-benefício), boas propriedades isolantes, elevada resistência a solventes, baixo coeficiente de atrito, boa flexibilidade, processamento favorecido, boa resistência química, permeabilidade baixa, entre outros. O polietileno (PE) é um polímero parcialmente cristalino, e a relação entre

fases amorfa e cristalina influencia fortemente suas propriedades. Ainda podemos dizer que o polietileno (PE) é considerado atóxico e inodoro, porém, este é o objeto de estudo dentro deste trabalho e devemos considerar uma série de fatores em relação a esta sentença (BARLOW e MORGAN, 2013).

O estudo da geração de espécies químicas pelos produtos utilizados para produção de embalagens de alimentos é considerado bastante relevante nos dias atuais, uma vez que tais espécies presentes podem ser oriundas de variadas etapas do processo de produção, aditivção ou até mesmo das condições de transformação deste polímero, podendo ao fim do ciclo contaminar os alimentos embalados, migrando durante o período de estocagem (ou “prateleira”), principalmente se esta estocagem não for adequada, acompanhada e controlada (COLTRO e MACHADO, 2011; BUSOLO e LAGARON, 2015).

Dentro deste contexto, se faz necessária a garantia de qualidade dos processos de produção, transformação e estocagem do polímero. Atualmente, órgãos reguladores do Brasil, Estados Unidos e Europa têm procurado estabelecer regulamentações, valores limites de espécies migrantes e metodologias de análise da migração de espécies químicas das embalagens para os alimentos com o fundamental objetivo de garantir a boa saúde de quem consomem estes alimentos (ANJOS, 2014).

No Brasil, o órgão regulador é a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), cuja missão é “promover a proteção da saúde da população por intermédio do controle sanitário da produção e da comercialização de produtos e serviços submetidos à vigilância sanitária” (ANVISA, 2015).

A degradação do polímero e do que ele contém, como resíduos de catalisador do processo ou aditivção, por exemplo, são fatores fundamentais para geração de subprodutos. Podemos explicar a degradação como uma sequência de etapas, sendo a primeira a iniciação, que sempre está relacionada a cisão de uma ligação química covalente (DE PAOLI, 2008; NASCIMENTO e PINHEIRO, 2009). Esta cisão pode gerar espécies reativas que podem ser responsáveis pela propagação do processo degradativo da cadeia polimérica. As espécies reativas são normalmente chamadas de radicais livres e são formadas a partir da energia fornecida para o rompimento de

ligações químicas, sendo esta energia é proveniente da ação do calor, luz, radiação, tensão e/ou ação química, entre outros (DE PAOLI, 2008; SHUBHRA, et al., 2010).

Podemos considerar que o controle dos subprodutos oriundos da produção do polímero é o primeiro e mais importante passo para garantir a integridade do produto final utilizado na embalagem do alimento que será consumido. Para tal, é importantíssimo o controle das matérias primas, de forma que seja possível prever os tipos de espécies químicas que serão geradas no armazenamento de materiais poliméricos em determinadas condições de luminosidade e temperatura, por exemplo (WANI, SINGH e LANGOWSKI, 2014).

O controle de compostos não desejados dentro dos materiais poliméricos ganhou importância e destaque com o estudo das substâncias não intencionalmente adicionadas, cujo a sigla utilizada em inglês é NIAS (*non-intentionally added substances*). Este é um assunto extremamente atual que trata de materiais em contato direto com alimentos e suas substâncias químicas presentes de forma não intencional, que não foram adicionadas em nenhuma etapa do processo e não possuem nenhuma função técnica ou minimamente necessária ao polímero (WAGNER, 2014).

Para este estudo, foram aplicadas as seguintes técnicas analíticas: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), Cromatografia Gasosa Acoplada ao Detector de Massas (GC-MS), Análise Colorimétrica (COR), Espectroscopia Infravermelha por Transformada de Fourier (FTIR), Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Índice de Fluidez (IF) e Reometria Rotacional com variação de frequência (DSR).

As técnicas analíticas citadas foram aplicadas para determinação de subprodutos oriundos de duas resinas poliméricas, mais especificamente dois polietilenos de baixa densidade linear (PELBD), no intuito de caracterizar qualitativamente estes compostos e relacioná-los com as alterações de propriedades verificadas analiticamente nos polímeros, antes e após os envelhecimentos.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudo do envelhecimento natural e acelerado (estufa) de polietileno de baixa densidade linear (PELBD) utilizado em embalagens de alimentos, com intuito de caracterizar os NIAS (substâncias não intencionalmente adicionadas) a partir de análises via GC-MS, relacionando os resultados com consumo de aditivos antioxidantes e variações de propriedades físico-químicas, térmicas e reológicas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar NIAS presentes em *pellets* virgens de PELBD1 e PELBD2, antes e após o envelhecimento natural e acelerado em estufa;
- Relacionar os compostos identificados (NIAS) com o consumo de aditivo antioxidante do material por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) assim como com suas variações de propriedades determinadas por análise Colorimétrica (COR), Espectroscopia Infravermelha por Transformada de Fourier (FTIR), Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Índice de Fluides (IF) e Reometria Rotacional com variação de frequência (DSR).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLIETILENO

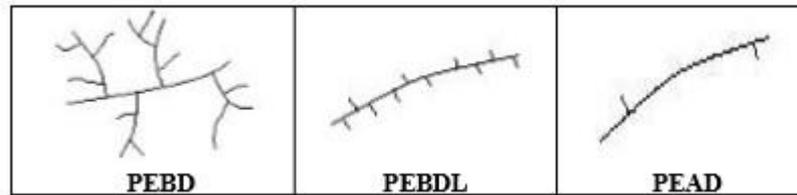
O polietileno (PE) é uma poliolefina obtida através da polimerização da olefina etileno. As poliolefinas são macromoléculas formadas por imensas cadeias denominadas polímeros, que são construídas pela ligação de unidades com pequena massa molecular, as quais chamamos de monômeros. Portanto, polímeros são compostos formados pela reação entre monômeros de uma olefina simples, resultando na formação de uma poliolefina (CASTILHOS, 2004; FECHINE, 2006).

O polietileno é uma resina polimérica termoplástica, considerada um *commodity*, pois sua aplicação é voltada para bens de consumo não-duráveis. Em geral, os variados tipos de polietilenos existentes não requerem um suporte para altas cargas por maiores períodos de utilização. Podemos dizer que o polietileno difere neste sentido dos polímeros ou plásticos de engenharia, que são utilizados para aplicações duráveis. O polietileno é normalmente de baixo custo, sendo usado em quantidades elevadas (SHNEIDER, 2008; AMMALA et al., 2011).

O processo conhecido como polimerização da molécula do gás eteno resulta no polietileno, sendo que este processo pode resultar em três tipos principais: polietileno de baixa densidade (PEBD), que apresenta densidade entre 0,910 a 0,920 g/cm³ com moléculas bastante ramificadas, polietileno de baixa densidade linear (PELBD) que apresenta densidade entre 0,920 a 0,940 g/cm³ com moléculas medianamente ramificadas, sendo estas ramificações mais regulares e em geral menores, e polietileno de alta densidade (PEAD), que tem densidade geralmente entre 0,940 a 0,970 g/cm³, com moléculas que apresentam baixíssimas ramificações (SILVA, 2012; MONTAGNA, 2014).

Para exemplificar, a Figura 1 mostra a estrutura esquemática dos três diferentes tipos de moléculas de polietileno anteriormente citadas, com suas principais características em termos de ramificações.

Figura 1: Esquema da estrutura molecular do PEBD, PELBD e PEAD



Fonte: Silva (2012)

3.1.1 PEBD

A produção de PEBD utiliza pressões de até 3000 atmosferas e temperaturas de até 300°C em seu processo. Devido a tendência característica de degradação do material polimérico acima de 300°C, temperaturas maiores não devem ser aplicadas. Neste processo são utilizados iniciadores de polimerização, sendo os mais comuns o oxigênio e os peróxidos orgânicos (BUSOLO e LAGARON, 2015).

A reação de polimerização no processo como um todo, gera muito calor, pois é extremamente exotérmica. Isso obriga a um grande cuidado com o controle e retirada deste excesso de calor do processo de produção. Devido a esta característica fortemente exotérmica da reação a grandes pressões, altas quantidades de ramificações tendem a ser geradas na cadeia, sendo que estas ramificações têm uma relação direta com as propriedades do polímero que está sendo produzido. Hoje em dia, são aplicados catalisadores metalocênicos para produção de maiores e longas ramificações, mas até pouco tempo não existia outra maneira de gerar um polietileno altamente ramificado senão com altas pressões (CANEVAROLO, 2006; ANGELONI, 2011).

Podemos explicar a larga aplicação do PEBD por uma série de características e propriedades que lhe são inerentes, como alta flexibilidade e resistência ao impacto, tenacidade, processabilidade, estabilidade e boas propriedades elétricas. Além disso, tem boa resistência à água e a soluções aquosas a baixas temperaturas. Solventes orgânicos clorados, alifáticos e aromáticos provocam inchamento, sendo o PEBD de baixa solubilidade em solventes polares como álcoois e cetonas, por exemplo (LOPES, 2011; FOSTER, 2012).

Em relação a outras classes poliméricas, a permeabilidade aquosa do PEBD pode ser considerada pequena. Também a permeabilidade a compostos orgânicos

polares como álcool é bastante baixa, ainda mais se comparada a compostos orgânicos apolares como hexano ou heptano (FOSTER, 2012).

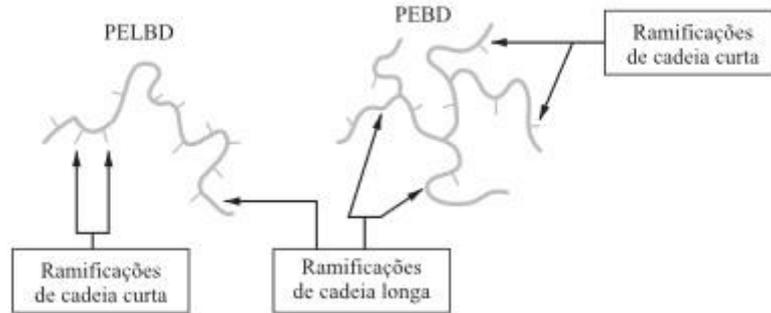
3.1.2 PELBD

Segundo Coutinho, Mello e Santa Maria (2003), em meados da década de 1970, foi patenteada uma nova tecnologia de fase gasosa para uma melhor polimerização PEBD, adicionando-lhe uma nova característica e assim o nomeando como PELBD.

A empresa responsável pelo novo processo foi a Union Carbide, sendo o motivo deste desenvolvimento o interesse crescente por polímeros que apresentassem características intermediárias entre PEBD e o PEAD. Para produção do PELBD era utilizado o processo Ziegler-Natta, com a copolimerização de eteno e uma alfa-olefina. Mais adiante, pouco antes da década de 1990, foram aplicados no processo os catalisadores metalocênicos. A utilização destes catalisadores possibilitou um controle da massa molar dentro de uma faixa menor (FOSTER, 2012; SILVA, 2012).

O PELBD é um copolímero, sendo que os copolímeros são polímeros de adição que resultam da ligação de monômeros distintos. Estes monômeros possuem estruturas diferentes, sendo o PELBD um copolímero de eteno juntamente a uma alfa-olefina (propeno, 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno). No caso, o polietileno de baixa densidade linear (PELBD) tem como características as curtas ramificações, e variação de peso molecular em uma faixa menor em relação ao PEBD (COUTINHO, MELLO e SANTA MARIA, 2003). A Figura 2 representa a diferença entre as estruturas de PELBD e PEBD, lembrando que o PELBD também pode ser nomeado como PELDB.

Figura 2: Tipos de ramificações do PELBD e do PEBD



Fonte: Coutinho, Mello e Santa Maria (2003)

Considerando qual comonômero será usado e sua distribuição, além do peso molecular e do teor de ramificações, as propriedades finais do polímero serão diferentes, pois isso interferirá na sua cristalinidade, entre outras características.

Para fins comparativos, segue a Tabela 1, com os três tipos de polietilenos e suas diferentes densidades, relacionadas à resistência à tração.

Tabela 1: Comparação entre propriedades do PEBD, PELBD e PEAD

Propriedade	PEBD	PELBD	PEAD
T _m (°C)	110	120- 130	>130
Densidade (g/cm ³)	0,92	0,92-0,94	0,94-0,97
Resistência à tração (MPa)	24	37	43

Fonte: Coutinho, Mello e Santa Maria (2003)

As ramificações localizadas em partes das moléculas como um todo, acabam por impedir um arranjo ordenado das cadeias que chegue próximo a perfeição. As maiores ramificações de cadeia encontradas no PEBD conferem um grande efeito na reologia do fundido, devido aos maiores entrelaçamentos e menores moléculas. Considerando os tamanhos das ramificações, as de cadeia curta influenciam propriedades como rigidez, resistência à tração, densidade, dureza, entre outros. Também influencia na morfologia da molécula (BUSOLO e LAGARON, 2015).

Considerando filmes de PELBD, a propriedade mais característica é baseada na sua cristalinidade, já que é mais cristalino do que PEBD. Também se devem a sua linearidade, sendo que a catálise aplicada implica nesta linearidade. São características do PELBD as melhores propriedades mecânicas alcançadas sem

piorar as propriedades óticas. Além disso, o PELBD tem dureza e resistência a tração menores que PEAD, sendo que com o aumento do teor de ramificações, melhores ficam a resistência ao rasgamento e impacto em filmes (ENGLERT, 2009; LOPES, 2011).

3.2 EMBALAGENS PLÁSTICAS APLICADAS À INDÚSTRIA DE ALIMENTOS

Os tipos de polietilenos existentes (PELBD, PEAD, PEBD) são muito aplicados na indústria, seja na produção de tampas, frascos ou embalagens de alimentos. Para adequar o tipo de polímero à necessidade, são considerados fatores como o tipo de produto a ser embalado e a selagem necessária, que é bastante adequada e um motivo para aplicação do polietileno. São também aplicáveis a embalagens os polímeros Polipropileno (PP), poliamidas, policloreto de vinila (PVC) e etileno-vinil-álcool (EVOH) (BARÃO, 2011; FERREIRA, 2012).

Figura 3: Embalagens de alimentos de polietilenos



Fonte: Allbiz (2015)

Provavelmente a maior vantagem do polietileno é o seu processamento, além de sua resistência mecânica, que garante a integridade do material embalado. Muitas vezes é utilizado como uma ou mais camadas de uma embalagem multicamada, que assim une as vantagens do polietileno com a de outros materiais, como etileno-vinil-álcool (EVOH), entre outros (ANTHIERENS, et al., 2012).

A embalagem é considerada mais do que um material protetor do produto embalado, pois suas características podem e vão influenciar na venda do produto em

questão, seja pela qualidade garantida das características do produto ou pelo apelo visual de suas propriedades óticas. Uma embalagem não pode sob hipótese alguma transferir gosto a um produto alimentício ou não possuir propriedades de barreira suficientes para garantir a “crocância” de um produto que deve ser crocante, por exemplo. Fatores como estes podem levar ao desinteresse do consumidor pelo produto, o que torna fundamental a escolha e o investimento da indústria em embalagens cada vez mais adequadas e com a maior qualidade possível, dentro de um custo aplicável (FERREIRA, 2012; ANJOS, 2014).

É a embalagem que passa a imagem do que é o produto no primeiro momento, e por isso podemos considerar que uma embalagem que consegue manter a qualidade deste produto, além de promovê-lo, seria uma embalagem ideal, adequada e bem aplicada. A competitividade do produto, e até mesmo da empresa fabricante, passa pela escolha da embalagem, que deve manter íntegro o produto, facilitar seu manuseio e transporte, diferenciá-lo da concorrência, promover um adequado armazenamento e ser aplicável para reciclagem (BARLOW e MORGAN, 2013).

Estas características, entre tantas outras, acabam por promover as resinas poliméricas termoplásticas ao patamar de hoje em dia, onde há um constante crescimento de sua utilização na indústria em geral, mais especificamente na indústria alimentícia (DALMOLIN, 2007).

Dentro deste contexto, temos foco em embalagens poliméricas flexíveis, que podem ser separadas da seguinte forma: sacos ou sacarias com soldas, *pouches* ou embalagens refil, *stand up pouches* ou refil de prateleira; bandejas flexíveis; filmes encolhíveis, sacos de rafia, etc (ENGLERT, 2009; FOSTER, 2012).

Muitas são as vantagens destas embalagens, mas dentre elas podemos citar a baixa quantidade de material de embalagem necessária para acondicionar boas massas de produto e flexibilidade de propriedades, sendo este último item em função dos seguintes fatores: número de camadas do filme, tipo de materiais aplicados, tipo de resina aplicada em cada camada, espessuras parciais e espessura total, processamento do filme (coextrusão ou extrusão), etc (WANI, SINGH e LANGOWSKI, 2014).

Considerando o crescimento de mercado e suas aplicações, as embalagens estão aumentando sua importância, seja promovendo maior durabilidade para o bom

uso do produto, seja pela propaganda que faz do mesmo, mas sempre trazendo facilidades e conforto para a vida das pessoas. Devido às muitas possibilidades de processamento que este tipo de embalagem nos dá, é possível conseguir a aplicação necessária trabalhando com os fatores acima citados, chegando-se ao alto nível de proteção que é exigido pelo produto a ser acondicionado (BARÃO, 2011).

3.2.1 Fabricação de embalagem polimérica

A palavra plástico vem do grego “plastikos” e tem como significado literal “capaz de se moldar”. Na prática, plásticos são polímeros orgânicos com grande massa molar, naturais ou sintéticos, que podem ser moldados (dai a origem grega), com uso de temperatura e pressão. Como dito anteriormente, materiais poliméricos possuem longas moléculas, construídas pela combinação de monômeros, como o eteno (etileno), que origina o polietileno (FERNANDES, 2009).

Para fabricação de uma embalagem polimérica (embalagens plásticas), se fazem necessárias algumas condições para adequar o polímero ao material que ele deve embalar. Fatores como a permeabilidade a gases e vapor d’água, temperatura que o material será processado, guardado ou acondicionado antes de chegar aos olhos do consumidor, temperatura que será estocado para venda e durante o uso pelo consumidor, custo para produção, propriedades óticas, processabilidade do material, custo para transformação, propriedades mecânicas, termo soldagem, resistência química, rigidez, estabilidade, requisitos de legislação e impacto ambiental devem ser considerados (BONILLA e FERNANDEZ, 2012).

A questão decisiva para chegar-se a utilização de filmes multicamadas é a busca por melhores propriedades de barreira a aromas, sempre considerando que deve apresentar boas propriedades mecânicas. Além disso, o custo final do produto deve ser competitivo e dentro do razoável para sua comercialização. Para a escolha adequada dos polímeros que devem ser aplicados na fabricação de embalagens, certas características são importantíssimas, tais como massa molar, densidade e cristalinidade (ALLEN, 1983).

3.2.1.1 Massa molar, Densidade e Cristalinidade

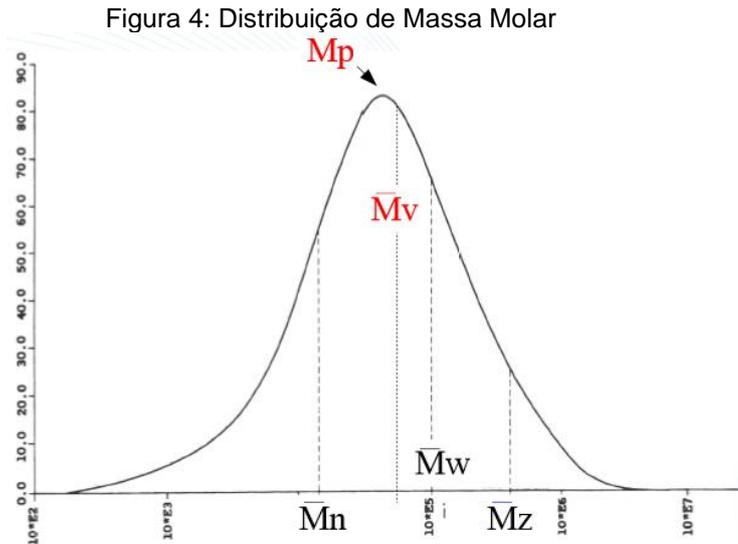
O indicativo do tamanho da cadeia polimérica é a massa molar (MM), sendo comum e inerente ao processo de produção a flutuação e diferença de pesos moleculares entre uma molécula e outra que formam a cadeia. As análises denominadas índice de fluidez (IF) ou de viscosidade intrínseca (VI) são utilizadas para medir a massa molar média de um polímero, sendo o índice de fluidez inversamente relacionado a massa molar e a viscosidade intrínseca diretamente proporcional (ENGLERT, 2009).

Na prática, uma maneira muito usada para estimar indiretamente a MM de um polietileno é o índice ou a taxa de fluidez (MFI – índice de fluidez do fundido) do polímero fundido, de acordo com a norma ISO 1133 ou ASTM D1238. Os tipos de polietilenos com maior MM, ou menor fluidez, apresentam maior viscosidade quando fundido, porém possuem melhores propriedades mecânicas.

Durante o processo de polimerização, o comprimento da cadeia é determinado puramente por eventos aleatórios, ou seja, ao logo da reação ocorre a formação de macromoléculas de diversos tamanhos que variam em torno de uma média. Assim, esses eventos geram uma distribuição de massa molar (DMM) (MESQUITA, 2010).

O cálculo da massa molar média deve ser estatístico. Dependendo das considerações feitas no cálculo matemático, pode-se obter vários tipos de massas molares, tais como: Massa Molar Numérica Média (\bar{M}_n), Massa Molar Ponderal (\bar{M}_w) e Massa Molar Média (\bar{M}_z).

A razão \bar{M}_w/\bar{M}_n é frequentemente chamada de índice de polidispersividade (P_d) e é uma estimativa da distribuição da massa molar (DMM). Uma curva típica de um DMM pode ser vista na figura abaixo, onde pode ser percebido que as médias \bar{M}_w e \bar{M}_z são as mais sensíveis à presença de moléculas de alta massa molar, enquanto que a \bar{M}_n é a mais sensível às moléculas de menor massa molar (MESQUITA, 2010). A Figura 4 apresenta a distribuição de Massa Molar.



A densidade tem relação direta com a massa molar e com a maneira como estão organizadas as moléculas em termos de compactação. Para cada polímero, sua estrutura influencia diretamente sua densidade e propriedades mecânicas. Polímeros com grandes ramificações, como o PEBD, tem menor densidade, melhor processamento e melhor resistência ao impacto (ALLEN, 1983).

O contrário acontece com o PELBD, que possui pequenas ramificações, ainda conferindo maior cristalinidade e resistência à tração. Devemos também considerar a conformação: mais ramificações significam menos cristalinidade, maior alongamento na ruptura e menor resistência à tração (ROSA e FILHO, 2003).

Alta massa molar, linearidade e distribuição estreita de massa molar propiciam maior cristalinidade. Quanto à cristalinidade ainda cabe dizer que temos dois tipos de polímeros: amorfos e semi-cristalinos, sendo que os polímeros amorfos não formam comumente regiões cristalinas, devido ao tipo de substituições ou à natureza química do monômero. O alinhamento das cadeias diminui com o aumento das ramificações, o que conseqüentemente diminui a cristalinidade (MANRICH, 2005).

Por fim, podemos dizer que na área de embalagens, os desenvolvimentos são focados em novos e melhores materiais poliméricos, assim como a otimização de suas combinações em filmes multicamadas. No entanto, a produção já consolidada em termos de investimentos em maquinários, como os aplicados na transformação, limitam a transição rápida e reduz o ritmo de aplicação de novos materiais.

Neste contexto, novos desenvolvimentos em poliolefinas devem garantir inovação nesta área. Também devemos considerar a preocupação global com a falta de alimentos, onde embalagens que aumentem o seu tempo de vida podem vir a ser uma alternativa eficiente contra o desperdício (FECHINE, SANTOS e RABELLO, 2006).

3.2.2 Legislação de embalagem de alimentos

Chamamos de embalagem a envoltura ou recipiente material capaz de cumprir a função de armazenamento de produtos temporariamente, sejam estes individuais ou em quantidades agrupadas, com a função de proteção e garantia de um prazo de validade para o produto, que possibilite a distribuição e o consumo dentro de um tempo aplicável e coerente para a realidade de nosso dia a dia (SADI, 2010; ANJOS, 2014).

Conforme o artigo 8º da Lei n. 9782/99, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), tem a função de fazer a regulamentação, também na área que envolve embalagens de alimentos, assim como fiscalizar e fazer o controle de todos os produtos e serviços que tenham relação com a saúde pública.

Nesta área, que envolve embalagens para alimentos, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) controla embalagens e materiais que mantenham contato direto com os gêneros alimentícios, sendo sua função proteger o conteúdo desde o começo da cadeia de distribuição, que seria após sua fabricação, até a etapa final, que envolve a chegada do produto ao consumidor.

Deve ser considerado que a embalagem deve proteger o conteúdo de contaminações externas, evitar alterações ou adulterações no produto, ser capaz de identificá-lo adequadamente e ainda não contaminar de forma alguma o alimento embalado diretamente, o que só pode ser garantido com a qualidade e controle dos processos e materiais que envolvem a produção da embalagem (ANJOS, 2014).

Toda a legislação sanitária que envolve embalagens é ordenada pelo tipo do material: celulósico, vidro, metal, têxtil, elastoméricos e poliméricos (plásticos), sendo este último o segmento que mais cresce dentro do ramo de embalagens. Também

existem normas para o estabelecimento de princípios referentes a qualquer material que possa entrar em contato com alimentos, inclusive durante seu processamento ou produção. Abaixo, seguem resoluções que constam no site da ANVISA:

- Resolução RDC nº 51, de 26 de novembro de 2010. Dispõe sobre migração em materiais, embalagens e equipamentos plásticos destinados a entrar em contato com alimentos;
- Resolução RDC nº 56, de 16 de novembro de 2012. Dispõe sobre a lista positiva de monômeros, outras substâncias iniciadoras e polímeros autorizados para a elaboração de embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos;
- Resolução - RDC nº 17, de 12 de janeiro de 2008. Dispõe sobre Regulamento Técnico sobre Lista Positiva de Aditivos para Materiais Plásticos destinados à Elaboração de Embalagens e Equipamentos em Contato com Alimentos.

3.3 ADITIVOS

Os materiais poliméricos necessitam de aditivação para manter ou atingir certas características necessárias a suas aplicações. Os aditivos quando incorporados atuam diretamente em determinadas propriedades do polímero, podendo melhorá-lo em aspectos necessários. Para que possam ser utilizados com eficiência, os aditivos precisam respeitar certos requisitos, como: ser eficiente em sua função com relativa baixa quantidade aplicada; ser termoestável dentro dos critérios de processamento; ser facilmente disperso no polímero; apresentar características de migração apenas quando desejado; não possuir características tóxicas; não alterar odor ou sabor; não prejudicar de nenhuma forma qualquer característica ou propriedade do material polimérico; possuir alto custo benefício (UEKI e ZANIN, 1997; XU, LI e CHEN, 2011).

3.3.1 Tipos de aditivos

Considerando os tipos ou quantidades a serem utilizadas de aditivos no polímero, podemos dizer que as variáveis determinantes dizem respeito as características necessárias relativas ao produto final, do tipo de polímero e do

processo a ser aplicado para transformação. É importante considerar que se faz necessário manter as características do polímero estáveis durante um bom processamento e a aditivação adequada é fundamental para tal (XU, LI e CHEN, 2011).

Em suma, podemos considerar que a utilização de aditivos nos polímeros está relacionada diretamente com a necessidade garantir ou alterar as propriedades do material polimérico, como torná-lo mais resistente à oxidação ou mais flexível. Comumente, os aditivos são classificados como protetores (estabilizantes) ou modificadores, sendo que cada grupo pode ser subdividido. (FONTANELLA, et al., 2013).

3.3.1.1 Estabilizantes

- Antioxidantes: atuam diretamente na proteção do polímero, evitando sua “despolimerização” por altas temperaturas, cisalhamento, radiação ultravioleta e/ou impurezas metálicas, que podem atuar formando radicais livres. Esses radicais ao reagirem com o oxigênio do ar formam peróxidos muito instáveis, que vão atuando à partir dos hidrogênios mais próximos, gerando hidroperóxidos, dentro de uma sequência que se não controlada pode ser considerada como uma “reação em cadeia de despolimerização” (DE PAOLI, 2008);

Os aditivos antioxidantes são subdivididos em primários e secundários em função de suas características e função na ação de proteger o polímero. Os aditivos antioxidantes primários são moléculas que se “sacrificam” para proteger as cadeias poliméricas do ataque do radical peróxido, sendo normalmente aminas ou fenóis. Os aditivos antioxidantes secundários atuam junto aos hidroperóxidos, eliminando o radical livre, sendo normalmente fosfitos.

A combinação de antioxidantes primário e secundário costuma ser eficiente, pois enquanto o antioxidante primário inibe o início da formação do peróxido, o antioxidante secundário atua como decompositor do hidroperóxido que inevitavelmente acaba

sendo formado, mesmo que em menor quantidade (em função da atuação do antioxidante primário).

Essa atuação conjunta de antioxidantes protege a cadeia polimérica até que os aditivos sejam consumidos, o que varia de acordo com a exposição e características do material. Subprodutos, na maioria das vezes ainda desconhecidos, são gerados em função das reações envolvidas (DALMOLIN, 2007).

- Estabilizantes térmicos: atuam como inibidores da degradação de polímeros halogenados, que apresentam instabilidade térmica;
- Absorvedores de radiação ultravioleta (UV): absorvem a radiação ultravioleta, inibindo a formação de radicais livres. A energia ultravioleta é convertida, formando compostos não nocivos e estabilizados ou simplesmente calor, de maneira que a cadeia polimérica mantenha sua integridade e características.

Os aditivos absorvedores ultravioleta podem conferir cor ao polímero, caso tenham a característica de absorver na região do visível no espectro. Deve ser levada em consideração a conveniência ou não da adição de cor no material polimérico produzido para a escolha da molécula absorvedora ultravioleta.

3.3.1.2 Auxiliares de processamento

- Auxiliares de fluxo: tipos de aditivos que atuam lubrificando a “interface” entre as paredes e o polímero, auxiliando de maneira muito eficaz durante o processamento. Sua atuação acaba por reduzir a temperatura necessária para o bom processamento, assim como seu tempo e consumo de energia.

3.3.1.3 Aditivos modificadores de propriedades

- Deslizantes: moléculas orgânicas do grupo amidas, que tem a característica química de migrar para a superfície, tendo a função de fazer o material polimérico “deslizar”, diminuindo seu coeficiente de atrito, geralmente em filmes de polipropileno ou polietileno onde podem atuar em sinergia com aditivos

antibloqueio. Os aditivos deslizantes mais comumente utilizados são a erucamida e a oleamida (FONTANELLA, et al., 2013).

- Antibloqueios: atuam na minimização do bloqueio de filmes, partindo do princípio que com maior “rugosidade”, uma menor área estará em contato na relação de superfícies. Esta rugosidade é alcançada a partir da utilização de compostos “base sílica”. Podemos definir bloqueio como a atração e aderência característica que ocorre em um filme duplo entre duas faces. Muito comumente observado em filmes de polipropileno e polietileno.
- Corantes e Pigmentos: tem a função de conferir coloração aos polímeros, sendo diferenciados pelas suas características de solubilidade. Os corantes são sempre orgânicos e solúveis no polímero, enquanto os pigmentos apenas se dispersam no polímero e podem ser orgânicos ou inorgânicos. O negro de fumo e o dióxido de titânio são os pigmentos mais comumente aplicados a polímeros, sendo que dizem respeito as cores preto e branco, respectivamente.
- Antiestáticos: moléculas antiestáticas tem por característica uma parte polar, também conhecida como hidrofílica, que tem a função de migração à superfície do material polimérico (filme, peça). Esta parte hidrofílica atrai a umidade do ar, além de outras espécies iônicas que acabam por fazer a função de eliminar do material polimérico seu acúmulo de cargas elétricas. Acabam por fazer a função de reduzir a poeira superficial, do popularmente conhecido “efeito de estática”, facilitando o trabalho de maquinários de empacotamento automático, por exemplo.
- Cargas: aditivos sólidos que podem ter a função de alterar e melhorar de alguma forma as propriedades mecânicas e físicas do polímero ou simplesmente diminuir seu custo. Uma das cargas mais utilizadas é o talco.
- Agentes de expansão: quando quebrado ou decomposto durante o processamento, o agente de expansão gera gás carbônico ou nitrogênio, aerando o polímero com a distribuição do gás. O resultado desta ação é uma economia de massa de polímero, gerando produtos de menor peso, com conseqüente menor esforço do maquinário. Deve haver um controle da dispersão e do tamanho das bolhas do gás, para que não seja prejudicado o produto final quanto a sua resistência.

3.3.1.4 Antioxidantes, degradação e subprodutos

Como mencionado anteriormente, os aditivos antioxidantes atuam inibindo ou diminuindo a velocidade do processo de oxidação. Enquanto os antioxidantes primários tentam interromper o ciclo de propagação bloqueando os radicais livres ao reagir com os radicais R· e ROO·, os antioxidantes secundários reagem formando compostos não radicais, atacando os hidroperóxidos através de um mecanismo iônico (DE PAOLI, 2008).

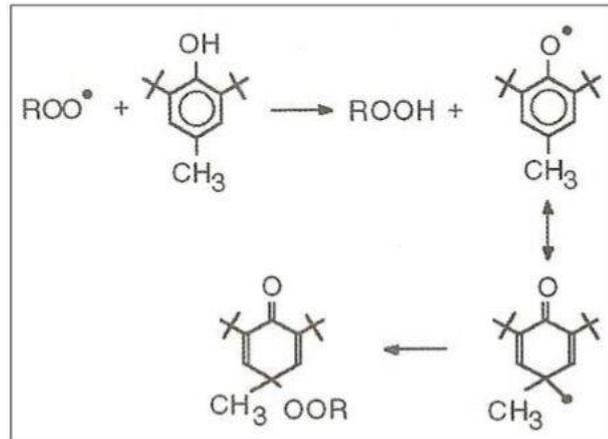
Na sinergia entre antioxidantes primários e secundários, os primários reduzem a velocidade de propagação dos radicais livres ao mesmo tempo que os secundários evitam uma reação em cadeia ao reagirem com os hidroperóxidos, transformando-os em álcoois estáveis (COLTRO e MACHADO, 2011).

Estes processos implicam em reações que geram subprodutos na maioria das vezes desconhecidos e até então não caracterizados, pois dentro da cadeia polimérica temos toda uma carga de residuais de quebra de cadeia do processo de polimerização, resíduos de catalisador e demais contaminantes de processo, que podem reagir entre si, com os radicais anteriormente citados e até mesmo com os aditivos e subprodutos destes aditivos adicionados ao polímero.

3.3.1.5 Antioxidantes primários

Os aditivos antioxidantes primários possuem a tendência de reagir com quaisquer radicais, para assim evitar a auto oxidação. Porém, a propagação do radical alquil é bastante simples e inicialmente inevitável, sendo importante a atuação do antioxidante primário já com os radicais peróxidos (ROO·) (RABELLO, 2000). A Figura 5 apresenta como funciona um antioxidante fenólico, isto é, seu mecanismo de atuação.

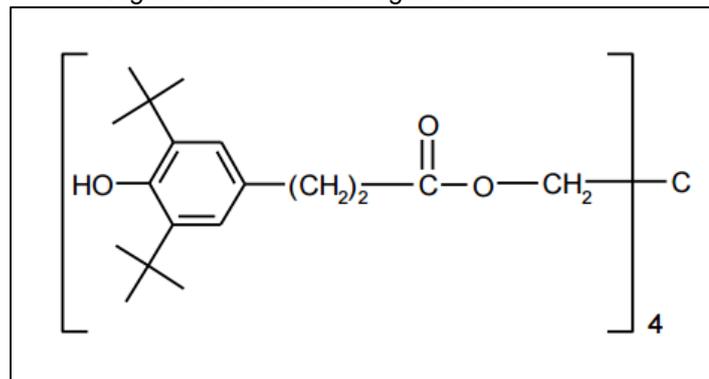
Figura 5: Mecanismo de atuação de um antioxidante fenólico



Fonte: Rabello (2000)

Considerando a ação do antioxidante primário em termos proporcionais, cada molécula sua desativa o dobro de radicais peróxidos (ROO-), e para isso, ela sacrifica seu hidrogênio poupando o hidrogênio do polímero. O antioxidante primário força sua interação com o radical, diminuindo ou retardando assim o processo cíclico peróxido de auto oxidação pela falta do radical alquil (COLTRO e MACHADO, 2011). O antioxidante primário mais utilizado atualmente, devido sua eficiência e custo relativamente baixo, é o Irganox 1010, apresentado na Figura 6.

Figura 6: Molécula de Irganox 1010



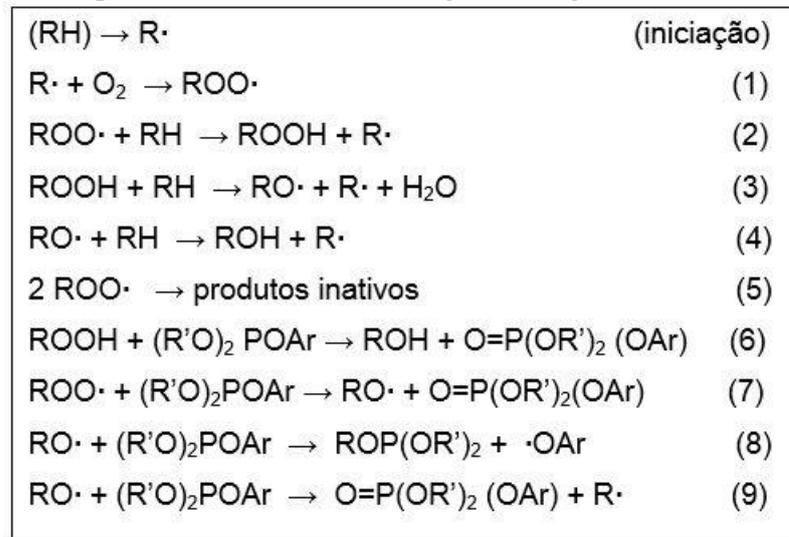
Fonte: Ciba (1998)

3.3.1.6 Antioxidantes Secundários - Fosfitos

Os antioxidantes secundários a base de fosfitos tem a função de proteger o polímero da degradação por oxidação, e fazem isto reagindo com peróxidos reativos

intermediários gerados na oxidação do polímero pela exposição ao calor, se interpondo ao ciclo de oxidação. Anteriormente foram exemplificadas a função e atuação dos aditivos antioxidantes, tanto individualmente quanto combinados, quando acrescentam uma estabilização muito maior, otimizando o processamento, e garantindo a manutenção de propriedades físicas (STEIN e STEVERSON, 2000). Na Figura 7 é apresentado um esquema simplificado da oxidação (etapas de 1 a 5) e da reação dos fosfitos (etapas 6 a 9).

Figura 7: Mecanismos de oxidação e atuação de fosfitos



Fonte: Stein; Stevenson (2000)

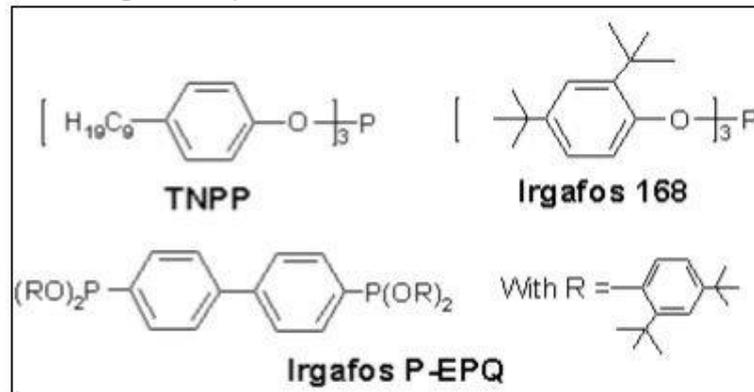
Segundo Stein e Stevenson (2000), nas etapas de 1 a 5, o oxigênio pode reagir rapidamente com o radical carbono para formar o radical peróxido (eq. 1), que por sua vez pode reagir com um hidrocarboneto para gerar um hidroperóxido e outro radical carbono para continuar o ciclo (eq. 2). O hidroperóxido formado pode então reagir em uma variedade de formas para produzir outros radicais, água, ou produtos inativos (eqs. 3 – 5).

Os fosfitos inibem a oxidação pela reação com os hidroperóxidos (eq. 6) para formar um álcool e um fosfato. Arilas de fosfitos podem reagir com radicais peróxidos e alcóxidos para produzir radicais $\cdot OAr'$ menos reativos (eqs. 7 – 9).

Com base no que foi observado nos mecanismos da Figura 8, concluímos que a aplicação de aditivo antioxidante fosfito diminui consideravelmente a degradação polimérica, na medida que ele sempre busca a prioridade de degradação, passando da forma ativa (denominada fosfito) para a forma degradada e inativa (denominada

fosfato). Em um processamento controlado, a oxidação chega no máximo a 18%. É muito importante considerar o teor de degradação em relação a quantidade de aditivo ativo necessária para proteger o polímero. O descontrole do processamento com aumento de temperatura eleva consideravelmente o percentual de oxidação do fosfito em fosfato (DE PAOLI, 2008). Na Figura 8 são apresentados alguns tipos de antioxidantes a base de fosfito comercializado no mercado e usado na indústria do plástico.

Figura 8: Tipos de antioxidantes a base de fosfito



Fonte: De Paoli, 2008

3.4 DEGRADAÇÃO POLIMÉRICA

Devido as suas características inerentes, os materiais poliméricos possuem suas propriedades inevitavelmente alteradas com o tempo. Mudanças estas que são relativas a reações químicas forçadas e ataques físicos consequentes do processo em si ou da aplicação do produto final. Com o passar do tempo, acontecem perdas em propriedades, principalmente as mecânicas, mas que também refletem em outros aspectos, como a aparência visual, parâmetros de flexibilidade, resistência e qualidade em geral, entre outros (GASA, LIU e SHAW, 2005; BERTIN et al., 2010).

O processo de oxidação que resulta na degradação envolve aspectos químicos, mas também é influenciado por aspectos físicos. Podemos explicar a degradação como uma sequência química, aonde reações chegam até a macromolécula, atacando por fim a cadeia principal. Normalmente, a degradação é consequência de um acúmulo de motivações, pois considerando um processamento, pode haver

influência de altas temperaturas, além da pressão, cisalhamento, entre outros (ALBERTSSON, ANDERSON e KARLSSON, 1987; SHUBRHA, et al., 2010).

Os principais tipos de degradações podem ter sua classificação conforme Tabela 2.

Tabela 2: Principais tipos de degradações

Causas físicas	Causas químicas
térmica	oxidação
mecânica	hidrólise
fotoquímica	ozonólise

Fonte: DE PAOLI, 2008

3.4.1 Degradação Térmica

A resistência a temperatura ou estabilidade térmica é inerente ao tipo de material polimérico e será relativo a facilidade que as ligações químicas moleculares irão de desfazer. Quando tratamos de degradação térmica, estamos nos referindo a quebra de ligações químicas sob o efeito do fornecimento de calor, sem a presença de oxigênio onde a energia do calor fornecido é maior do que a energia intramolecular das ligações (DE PAOLI, 2008).

A degradação ocasionada em função da temperatura ocorre primeiramente no processamento, onde geralmente não provoca perda significativa de propriedades físicas, considerando-se que o processo tenha um controle adequado do calor fornecido e do tempo de residência do polímero nesta condição (ALBERTSSON, ANDERSON e KARLSSON, 1987).

Até mesmo quando em contato com calor por mais tempo, sem que haja presença de luminosidade, o polímero está sujeito à degradação, que aumentará conforme o tempo que for exposto a esta condição. Também irão influenciar possíveis irregularidades estruturais do material polimérico oriundas de oscilações na polimerização, onde ligações podem estar mais enfraquecidas que no restante do cadeia polimérica, o que aumenta a taxa de degradação.

Considerando as ramificações, elas influenciam diretamente no empacotamento das cadeias, e conseqüentemente na cristalinidade do polímero.

Quando um polímero apresentar um maior número de ramificações ocorrerá um aumento da degradação térmica, porque estericamente ele estará mais fraco em relação as forças intermoleculares, e principalmente, intramoleculares (SACRISTÁN, et al., 2010).

O processo de degradação é mais comumente observado no processamento do polímero do que em algum momento de sua aplicação final. Isto se deve as características de processos, seja no processamento ou transformação, as quais ocorrem com altas temperaturas e dão condições para que ocorra início a termo oxidação (POSPISIL, 1999).

Podemos considerar que alguns subprodutos ou impurezas como hidroperóxidos ou peróxidos presentes no material polimérico são mais reativos do que a cadeia polimérica e assim dão início ao processo de degradação, onde os “radicais livres” tem papel preponderante (ALLEN, 1983; LOPES, 2011).

Qualquer que seja a forma de degradação ou o tipo de classificação, a primeira etapa da degradação, ou seja, a iniciação, sempre está relacionada ao rompimento de uma ligação química covalente, seja ela na cadeia principal ou em cadeia lateral. Esse rompimento vai gerar espécies reativas que serão responsáveis pela propagação do processo (DEL CARPIO, 2010).

Essas espécies reativas são, na maioria dos casos, radicais livres. A geração dessas espécies, ou seja, a iniciação pode ser causada por calor, luz, radiação de alta energia, tensão mecânica e ataque químico ou biológico, entre outros. Todas essas formas de iniciação implicam em fornecer energia para o rompimento de uma ou mais ligações químicas (DEL CARPIO, 2010).

Alguns exemplos das faixas de energias das ligações químicas mais comuns em polímeros comerciais são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: Energias de ligação em polímeros comerciais

Tipo de ligação	Energia de ligação / kJ mol ⁻¹
C-H primário	432
C-H secundário	410
C-H terciário	390
C-H aromático	460
C-F	486
C-Cl	340
C-Br	285
C-I	214
C-C	348
C=C	612
C≡C	838
C≡N	893
C-O	419
O-CO	461
C=O aldeído	742
C=O cetona	746
C=O éster	750
C=O amida	750
S-S	226
O-O	138
O-H	465
N-CO	360

Fonte: De Paoli, 2008

3.4.2 Degradação Oxidativa

As degradações termooxidativa e fotooxidativa são classificadas como os mais importantes tipos de degradação oxidativa de polímeros, sendo nomeadas conforme seu mecanismo de degradação. Esse tipo de degradação tem a presença de oxigênio, havendo alterações tanto nas propriedades físicas quanto nas propriedades químicas do polímero. A degradação ocorre como uma reação em cadeia, partindo da quebra das ligações da cadeia principal (RABECK, 1995).

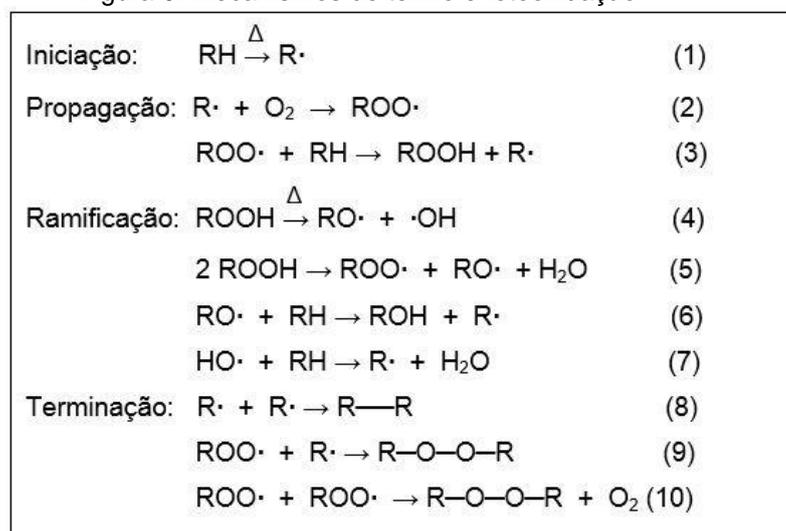
A degradação oxidativa é considerada a mais relevante, com a radiação ultravioleta e grande quantidades de calor sendo os principais responsáveis pela sua iniciação. A degradação inevitavelmente afeta características do polímero, e o envelhecimento é uma consequência que ainda leva a piores propriedades mecânicas, surgimento de odor, amarelecimento do material, menor transparência e perda de brilho, podendo chegar a sua completa degradação (RABECK, 1995; FERNANDES, et al., 2012).

Na degradação polimérica termooxidativa o agente da oxidação normalmente é o oxigênio, sendo ela iniciada por processos que envolvem aumento de temperatura.

Já na degradação fotooxidativa, é iniciado pela radiação ultravioleta, sendo que esta radiação pode ser absorvida por determinados grupos que estão presentes no polímero, aumentando assim excitação eletrônica, o que pode causar a cisão molecular. Normalmente nos polímeros, os radicais livres são os causadores oxidação (RABELLO, 2000).

As reações de termooxidação e fotooxidação podem ser vistas logo abaixo, na figura, onde (RH), corresponde a cadeia. A Figura 9 apresenta os mecanismos de termo e fotooxidação.

Figura 9: Mecanismos de termo e fotooxidação



Fonte: Rabello (2000)

Podemos considerar que oxidação polimérica é caracterizada pelos seguintes aspectos: autocatálise e inibição da oxidação por componentes externos. A iniciação se dá na “clivagem homolítica” das ligações covalentes cadeia polimérica, ou um subproduto que ali se encontre, gerando o indesejado radical livre. O radical livre (R) é muitíssimo reativo, gerando um radical peróxido (ROO) ao reagir com oxigênio. Após nova etapa, onde ataca o polímero, forma hidroperóxido (ROOH), além de mais um indesejado radical alquil. Os hidroperóxidos (ROOH) são muito reativos, e se quebram com facilidade (reações 4 e 5) dando sequência as oxidações (RABELLO, 2000).

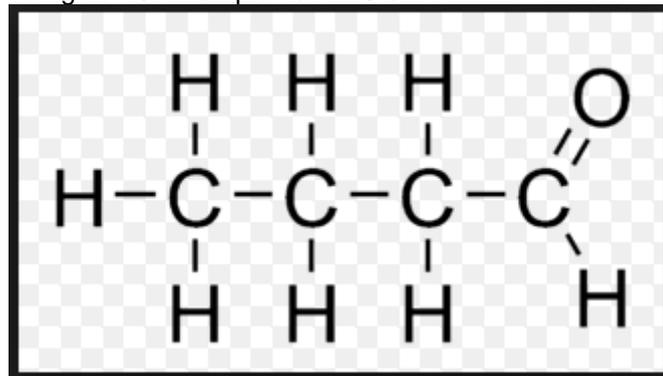
O fim das reações se dá no momento que acoplam dois radicais livres (reações 8 – 10), não significando geração de produtos estáveis como “via de regra”. Peróxidos resultantes das reações 9 e 10 também são instáveis, resultando novamente em radicais livres. Dentre os produtos resultantes das reações mostradas na Figura 9,

somente o ROH (reação 6) e o RR (reação 8) são estáveis. Isso explica a forma autocatalítica que propicia as reações oxidativas.

3.4.3 Substâncias Não Intencionalmente Adicionadas (NIAS)

Substâncias não intencionalmente adicionadas ao polímero, cuja sigla utilizada em inglês é NIAS, tem sido uma preocupação bastante atual quando o assunto trata de substâncias e materiais em contato direto com alimentos. NIAS são substâncias químicas presentes no polímero, porém, não tendo sido adicionados em nenhuma etapa do processo por não possuírem nenhuma função técnica ou minimamente necessária ao polímero. A Figura 10 a seguir apresenta a molécula de butanal, como exemplo de NIAS presente em PELBD.

Figura 10: Exemplo de NIAS em PELBD – Butanal



Fonte: GuideChem (2015)

A presença destas substâncias em materiais que são utilizados como embalagens de alimentos não é informada, porque é desconhecida na grande maioria das vezes. A origem das NIAS é muito variada, podendo ser relacionada às impurezas presentes nas matérias primas e/ou aditivos, aos subprodutos ou resíduos do processo de catálise e polimerização, produtos secundários de um eventual processo de reciclagem, ou até mesmo impurezas não intencionalmente adicionadas ou geradas no processo de transformação, entre outros. NIAS sempre se tratam de produtos não intencionais, considerados sempre como contaminantes, se tratando normalmente de substâncias com moléculas relativamente pequenas, pois

substâncias de peso molecular muito elevado dificilmente migrarão em função do seu tamanho (BRADLEY e COULIER, 2007).

NIAS podem ter origem em produtos de degradação do polímero e/ou dos aditivos presentes no polímero. Essas fragmentações de moléculas podem acontecer no processo de fabricação, transformação, armazenamento e/ ou no contato direto com o alimento. As matérias-primas e aditivos utilizados podem conter impurezas, sendo algumas de conhecimento do fabricante, porém, um grande número ainda desconhecido (HAMMARLING, et al., 2000).

Apesar desta área ainda ser considerada objeto de estudo, quem fornece a embalagem tem que garantir à segurança do material e saúde do consumidor. É sabido que compostos secundários podem ser gerados dentro do material polimérico, como subprodutos de aditivos antioxidantes, protetores UV, deslizantes, etc. Reações ocorrem nas variadas etapas do processo produtivo, sendo a maioria delas ainda difíceis de prever, assim como seus subprodutos. Também podemos obter contaminações de materiais indevidamente reciclados e seus processos, podendo ter origem de materiais não adequados a terem contato com alimentos sendo reciclados e utilizados para tal, ou uso incorreto de embalagens antes de submetidas à reciclagem, entre outros (NERIN, et al., 2013; WIDEN, et al., 2005).

Comumente, materiais poliméricos que serão reciclados, já contêm variados aditivos, corantes, adesivos e NIAS, que acabam passando pelo processo de reciclagem juntamente com o material e gerando novos subprodutos. Esse processo é intensificado quando o material é reciclado seguidas vezes, sendo a identificação e controle de NIAS um grande desafio, pela dificuldade de rastreamento de sua origem (FRANZ, 2002; XANTHOS, 2012). A Figura 11 mostra as possíveis fontes de NIAS.

Figura 11: Fontes de substâncias não intencionalmente adicionadas (NIAS)



Fonte: Wagner, 2014

As análises dos NIAS são extremamente complexas, devido à falta de conhecimento sobre a maioria das substâncias químicas formadas. A técnica cromatográfica ligada à espectrometria de massas é considerada muito útil para identificação de compostos desconhecidos, portanto, aplicável para auxiliar na identificação de NIAS. A complexidade para extração, identificação e quantificação dos variados compostos deste tipo, para os quais a formação é considerada uma incógnita em termos de reações de obtenção e propriedades químicas, tornam a avaliação dos resultados gerados, bastante complexa e desafiadora (KOSTER, 2012).

Podemos considerar as cromatografias líquidas e gasosa acopladas à espectrometria de massas como as alternativas mais coerentes e promissoras para o estudo sobre NIAS atualmente. A técnica de GC-MS, considerada bastante robusta e consolidada no ramo químico por alcançar resultados sólidos e possuir extensas e completas bibliotecas de consulta, vem sendo a mais utilizada para o estudo inicial de NIAS, contemplando as moléculas orgânicas que possuem volatilidade e estabilidade térmica.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Para as análises do estudo em questão, foram escolhidos dois tipos de PELBD do portfólio de resinas da empresa Braskem. As duas resinas são classificadas como matéria-prima para filmes técnicos de alto desempenho para empacotamento automático de sólidos e líquidos, especificamente produzido para o mercado de embalagens de alimentos. A imagem da Figura 12 mostra os *pellets* de polietileno.

Figura 12: Imagem ilustrativa de pellets de polietileno



Fonte: Autoria própria, 2015

As duas resinas de PELBD escolhidas recebem conjuntos de aditivos semelhantes, com presença de antioxidante secundário do tipo fosfito, aditivo deslizante do tipo erucamida e sílica amorfa sintética. A resina PELBD1 apresenta como diferença mais um aditivo deslizante (de maior peso molecular), além de um aditivo auxiliar de fluxo, enquanto a resina PELBD2 possui estearato de cálcio e branqueador ótico.

A escolha de dois tipos de PELBD para este trabalho foi devido as diferentes características de processo, aditivações e aplicabilidade das duas resinas, as quais propiciam uma variedade de avaliações e relações, importantes para o estudo. Deve ser considerado que a resina PELBD1 possui melhores propriedades em geral, porém possui maior custo em relação a PELBD2, que possui ampla aplicação e uma melhor relação custo-benefício.

4.2 METODOLOGIA

As resinas utilizadas neste trabalho foram produzidas e avaliadas respeitando documentação oficial da Braskem (cujo às especificações detalhadas requerem sigilo), com valores qualitativos e quantitativos de liberação do produto sempre adequados às legislações vigentes para aplicação do produto dentro do mercado consumidor.

As resinas foram caracterizadas logo após sua produção, sendo então duas frações de cada amostra foram expostas em dois diferentes ambientes para envelhecimento: o primeiro diz respeito à exposição por intemperismo natural da grande Porto Alegre, sendo os dados das condições climáticas apresentados na Tabela 4 (CLIMATEMPO, 2015).

Tabela 4: Condições climáticas da grande Porto Alegre

Mês	Temperatura (°C)		Precipitação (mm)	Índice UV
	Mín	Máx		
Janeiro	19	31	117	Extremo
Fevereiro	20	30	107	Extremo
Março	19	29	88	Extremo
Abril	16	26	118	Alto

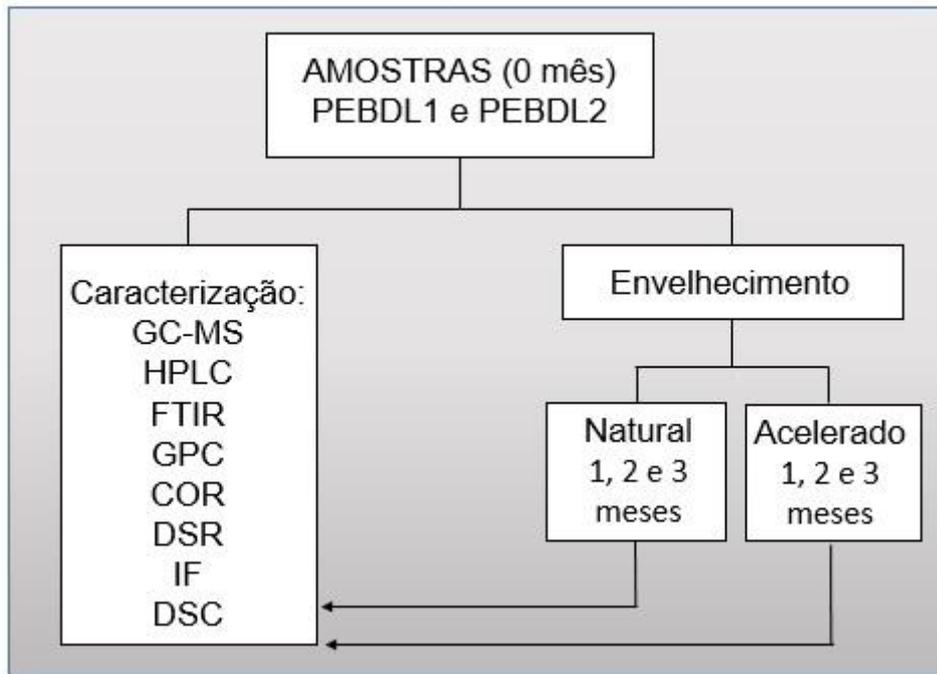
O segundo envelhecimento foi realizado em estufa, de marca Marconi MA35 (com circulação de ar) a uma temperatura constante de 50°C. As metodologias aplicadas para exposição e envelhecimento são de desenvolvimento interno da Braskem. A Figura 13 apresenta as amostras PELBD1 (identificadas pelas tampas cor rosa) e PELBD2 (identificadas pelas tampas cor branca) em seus ambientes de exposição.

Figura 13: Amostras PELBD1 e PELBD2 em estufa (esquerda) e exposição natural (direita)



As amostras expostas foram analisadas antes do envelhecimento e após 1, 2 e 3 meses nos dois ambientes (natural e acelerado) para fins de comparação. Todas as análises foram realizadas nos laboratórios do Centro de Tecnologia e Inovação da empresa Braskem, tendo sido efetuadas nos meses de janeiro a abril de 2015. A Figura 14 apresenta o fluxograma da metodologia de trabalho.

Figura 14: Fluxograma da Metodologia



4.2.1 Caracterização

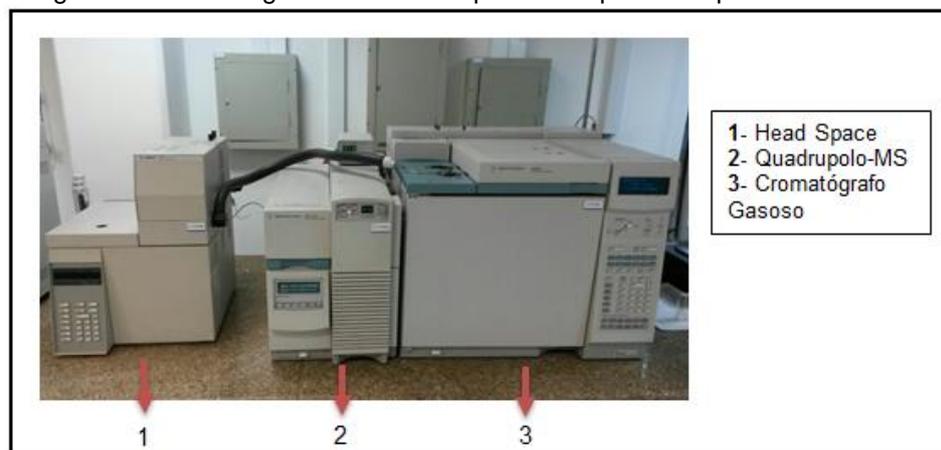
As amostras foram caracterizadas antes e após envelhecimento acelerado em estufa e envelhecimento natural por 1, 2 e 3 meses. As seguintes técnicas analíticas foram aplicadas neste trabalho: Cromatografia Gasosa Acoplada ao Detector de Massas (GC-MS), Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), Análise Colorimétrica (COR), Reometria Rotacional com variação de frequência (DSR), Índice de Fluides (IF) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

4.2.1.1 Cromatografia Gasosa Acoplado com Espectroscopia de Massas (GC-MS)

A técnica de GC-MS utiliza a combinação das duas metodologias para separar e identificar compostos presentes em uma amostra, sendo amplamente aplicada para caracterização de compostos orgânicos voláteis (VOC). É uma técnica reconhecidamente investigativa, pois pela quebra das ligações das moléculas é possível identificar substâncias para as quais não se possui padrão específico. Para que seja possível a quantificação, é fundamental relacionar análise com o padrão do composto de interesse (AGILENT, 2015).

O cromatógrafo gasoso aplica coluna capilar para separação, sendo fundamental o conhecimento de características como diâmetro, tamanho (comprimento), composição e espessura de película. As diferentes interações químicas das moléculas presentes na amostra com a fase estacionária são responsáveis pela separação ao longo da coluna. Em seguida, podemos considerar de forma simplificada que no espectrômetro de massas ocorre às quebras das moléculas, com os íons sendo determinados em função de sua razão massa/carga (m/z). Logo, são detectados os fragmentos, gerando os espectros de massas, sendo que as técnicas combinadas praticamente eliminam qualquer probabilidade de erro, pela qualidade, complexidade e precisão dos resultados alcançados (SHIMADZU, 2015). A Figura 15 apresenta o GC-MS Agilent 6890, com a identificação de todas as partes principais que o compõe.

Figura 15: Cromatógrafo Gasoso acoplado a Espectroscopia de Massas



Fonte: Autoria própria, 2015

Para análise de Compostos Orgânicos Voláteis (VOC) via GC-MS, foram pesadas aproximadamente 5 g de cada amostra (pellet), antes e após o envelhecimento (potes da figura 13), em frasco de 20 mL, com uso de balança analítica. O frasco contendo a amostra foi vedado com lacre de alumínio e septo de silicone. Após, as amostras foram analisadas em equipamento da marca Agilent, composto pelos módulos Headspace Sampler 7694E, Cromatógrafo Gasoso 6890N e Espectrômetro de Massas 5973. As condições dos equipamentos foram as seguintes: temperatura Headspace: 120 °C; tempo de aquecimento Headspace: 30 min; temperatura do injetor GC: 250 °C; gás de arraste: hélio; Fluxo: 0,8 mL/min; Razão Split: 100:1; Coluna: HP-5MS, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm; temperatura inicial da rampa: 35°C; tempo inicial: 10 min; taxa de aquecimento: 10 °C/min; temperatura final: 150 °C.

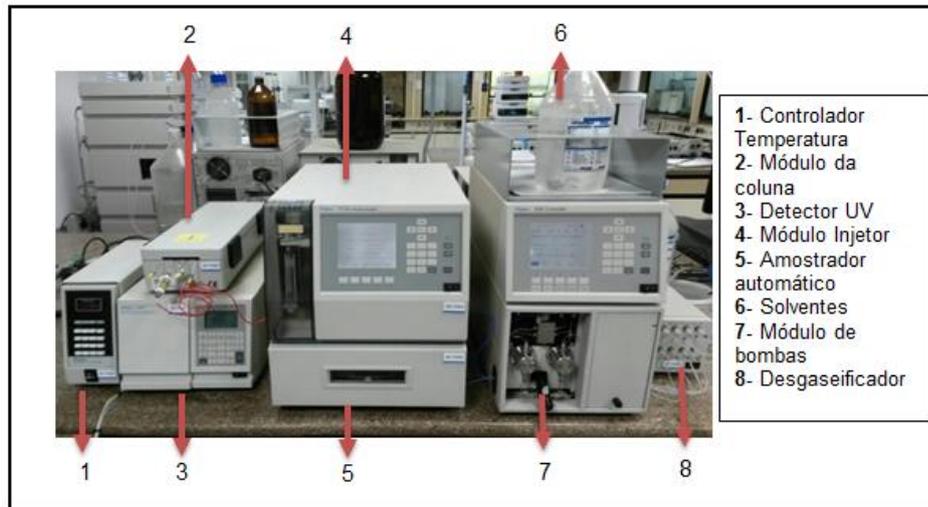
Após as análises, os picos identificados nos cromatogramas de cada uma das amostras foram identificados e confirmados de acordo com seus respectivos espectros de massas. A metodologia utilizada foi baseada na NBR-13058.

4.2.1.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)

A Cromatografia Líquida é uma metodologia que proporciona a separação de componentes presentes em uma mistura, utilizando para isso as diferentes afinidades químicas de cada um dos componentes com as fases aplicadas: fase móvel (FM) e fase estacionária (FE). A fase móvel (FM), que é líquida, é empurrada por bombas de altas pressões através da fase estacionária (FE), que é composta por uma coluna de micropartículas sólidas (WATERS, 2015).

A fase móvel (FM) leva consigo a amostra, com os analitos de interesse, normalmente sendo parte de uma mistura. Esses componentes acabam por ser distribuídos e separados dentro da coluna cromatográfica, possibilitando assim a identificação pelo detector adequado e quantificação com uso de padrões e/ou curvas de calibração (SANTOS, 2008). A Figura 16 apresenta o HPLC Modular Waters, assim como todas as partes principais que o compõe.

Figura 16: Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência



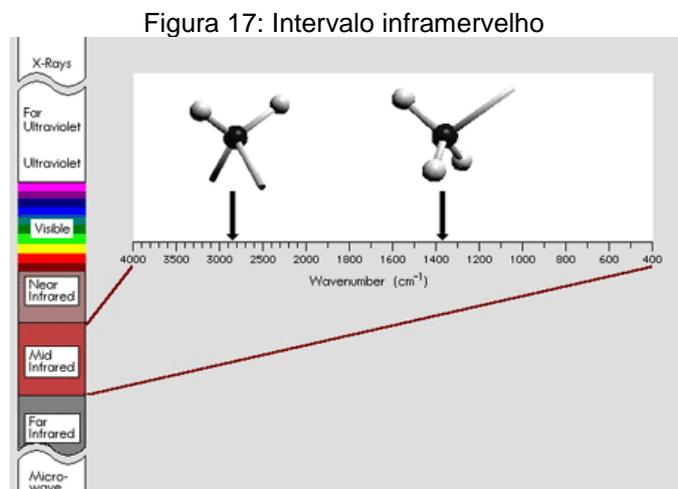
Fonte: Autoria própria, 2015

Para análise de aditivos antioxidantes via Cromatografia Líquida de Alta Resolução (HPLC), foram pesadas 5 g de cada amostra, extraídas com uma mistura de solventes clorofórmio e ciclohexano (1:1), grau HPC da marca Merck, durante 2h em chapa de aquecimento com sistema de refluxo. Após filtração das amostras, a análise foi realizada em sistema da marca Waters, composto pelos módulos Waters 600 Controller, Waters 717plus Autosampler, Waters 2487 Absorbance Detector e Waters Temperature Control Module com utilização de coluna cromatográfica Waters C18 3,9mm x 150mm com 4 μ m de tamanho de partícula. A fase móvel consiste de uma mistura com 80% acetonitrila e 20% metanol, grau HPLC da marca Merck. A eluição é isocrática com tempo de corrida de 25 minutos. A metodologia utilizada foi desenvolvida internamente pelo Laboratório de Cromatografia do Centro de Tecnologia e Inovação (CTI) da Braskem.

4.2.1.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Este é um tipo de espectroscopia de absorção, onde a energia absorvida está situada na região do infravermelho, considerando o espectro eletromagnético. É uma técnica investigativa aplicada para identificação de grupos funcionais presentes nas moléculas (GUIMARÃES, 2011).

O princípio da espectroscopia encontra explicação nas características das ligações químicas das substâncias, pois suas frequências de vibração são bastante específicas, sendo relativas aos níveis vibracionais da molécula, ou seja, depende de seus níveis de energia. Caso incida sobre a molécula uma energia igual à energia de suas vibrações referentes às suas ligações químicas, a energia então será absorvida e o espectro irá apontar aquela presença, pois este método possibilita a análise dos movimentos de vibração, e até mesmo de rotação dos átomos que compõem uma molécula (MARTINS, 2013). A Figura 17 apresenta o intervalo do espectro eletromagnético que corresponde ao Infravermelho.



Fonte: Química 3D (2015)

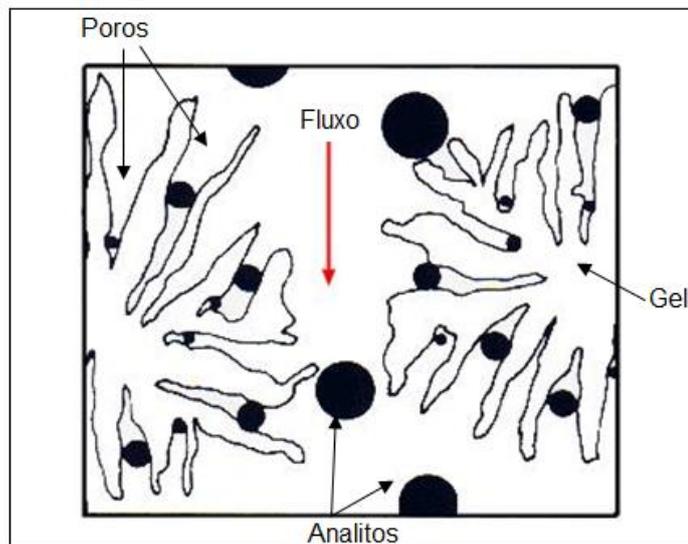
Como possui boa seletividade, a espectroscopia de infravermelho auxilia a identificação de compostos de interesse mesmo dentro de matrizes de alta complexidade pela através da detecção de seu grupo funcional característico. Todas as análises de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas no equipamento de marca Thermo Nicolet, modelo Nexus 470 FTIR, modo 32 scans, 4 cm^{-1} de resolução e modo transmitância. Para tal foi confeccionado um filme em prensa com temperatura de 120°C e baixa pressão, utilizando metodologia interna Braskem. A calibração do FTIR foi baseada na ASTM E-1421-99 e o método utilizado na ASTM E-1252-98.

4.2.1.4 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Trata-se de uma técnica que também é nomeada como “cromatografia por exclusão de tamanho”, pois é uma cromatografia que separa moléculas dissolvidas de acordo com seus tamanhos, utilizando para tal, colunas preenchidas por microesferas de material que possuem variados tamanhos de poros superficiais (CANELLA e GARCIA, 2001).

Essas porosidades interagem com as moléculas dissolvidas e empurradas pelas bombas do sistema, fazendo com que moléculas menores demorem mais tempo, penetrando nas porosidades, em relação a moléculas maiores, que acabam não “cabendo” em certas porosidades e saindo mais rapidamente do sistema (CANELLA e GARCIA, 2001). A exemplificação do que ocorre dentro da porosidade de uma microesfera em coluna de um sistema de cromatografia por permeação a gel (GPC) se encontra na Figura 18.

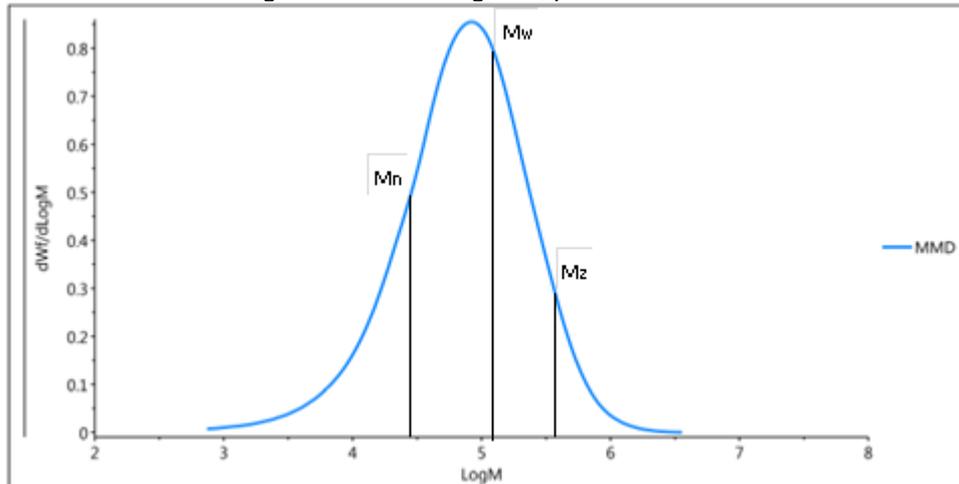
Figura 18: Porosidade em coluna de GPC



Fonte: WATERS (2015)

Com a separação, temos como resultado analítico um cromatograma que relaciona a distribuição do número de moléculas em função da massa molar média, conforme Figura 19.

Figura 19: Cromatograma padrão de GPC



Fonte: Autoria própria (2015)

Portanto, são importantes resultados de cromatografia por permeação a gel a massa molar numérica média (\bar{M}_n), que se mostra mais relativa as cadeias de menores massas molares; a massa molar ponderal média (\bar{M}_w), que se mostra mais importante para cadeias de massa molar médias; e massa molar média (\bar{M}_z), que se mostra mais importante para cadeias com alta massa molar. Nas resinas de polietileno, as propriedades mecânicas são muito influenciadas pela massa molar, o que torna muito importante seu controle (RABELLO e WHITE, 1997).

Foi utilizado para todas as análises o cromatógrafo líquido Polymer PL220, com detectores viscosimétrico e de índice de refração, coluna HT 3, 4, 5 e 6 da Waters com fluxo no sistema de 1 mL/min de solvente triclorobenzeno (TCB) e tempo analítico de 60 minutos. A norma aplicada se refere a ISO16.014. A calibração foi realizada com padrão de poliestireno, e verificada com padrão de polietileno NBS1475. O método utilizado foi baseado na ASTM D-5296.

4.2.2 Ensaio Físico

4.2.2.1 Análise Colorimétrica (COR)

Podemos considerar que a cor de um material ou objeto não seja uma propriedade específica do mesmo, pois é dependente da interação com a radiação

eletromagnética, ou seja, da luz que chega até ele e de características como sua absorção, reflexão, emissão ou transmissão dessa radiação (GRILLO, CACERES e CANEVAROLO, 2011).

Contudo, a cor também pode ser considerada como uma propriedade física, principalmente quando a consideramos em relação aos materiais poliméricos, sendo então explicada como um efeito relativo à estrutura do material, provavelmente resultante de sua refração ou reflexão característica. Podemos observar em materiais poliméricos, que cadeias menos protegidas pelos aditivos antioxidantes, por exemplo, tendem a “amarelar e ficar menos brancas”, sendo um possível indicativo de oxidação na cadeia polimérica, mesmo que em seu estágio inicial e em pequenas proporções.

Todas as análises colorimétricas foram realizadas no Equipamento Hunterlab LabsCAN XE, utilizando as normas ASTM D6290 e ASTM E313 para avaliação do índice de amarelecimento (YI) e índice de brancura (WI) das amostras.

4.2.3 Ensaios Reológicos

4.2.3.1 Reometria Rotacional com variação de frequência (DSR)

Na varredura de frequência, são feitas medições em variadas frequências oscilatórias de amplitude controlada e constante, com temperatura constante de 190°C. Consideramos que a análise nestas condições chega a obtenção da relação dos módulos de armazenamento (G'), de perda (G'') e viscosidade complexa (η^*) diretamente com a frequência (SILVA, 2014).

O equipamento Anton Paar MCR101/501 foi utilizado para realização de todas as análises, sempre relativas a uma referência. A metodologia utilizada foi desenvolvida internamente pelo Laboratório de Reologia do Centro de Tecnologia e Inovação (CTI) da Braskem.

4.2.3.2 Índice de Fluidez (IF)

O índice de fluidez é uma importantíssima propriedade polimérica, sendo um parâmetro empírico, de proporção inversa à viscosidade do material fundido, considerando uma taxa de cisalhamento e temperatura conhecida. É uma característica relativa a propriedades moleculares, refletindo o comportamento do fluxo de polímero homogeneamente fundido, sendo diretamente influenciado pela massa molar média, ramificações e distribuição dos mesmos (SILVA, 2014).

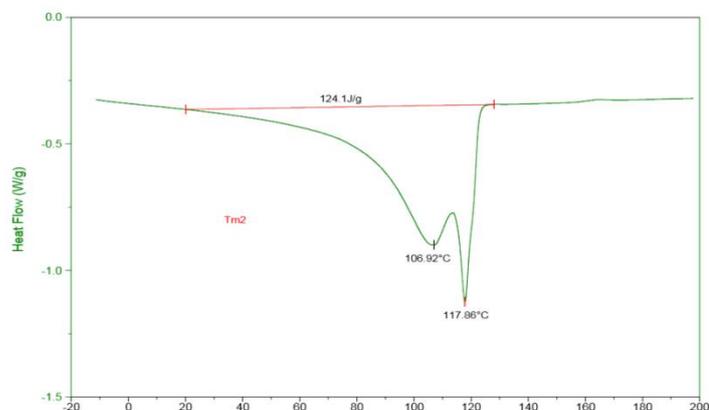
O equipamento utilizado para as análises foi um plastômetro Instron CAST MF30, sob as condições da norma ASTM D1238, a 190°C com o peso de 2,16 Kg.

4.2.4 Ensaio Térmico

4.2.4.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Análise aplicada para caracterizar termicamente o material polimérico, no intuito de avaliar sua morfologia e aplicação. São medidos valores de capacidade calorífica do polímero, relativos a sua variação de temperatura, que é controlada (COSTA, et al., 2014). Um termograma é construído, com o eixo Y representando Fluxo de Calor e o eixo X representando temperatura, conforme Figura 20.

Figura 20: Termograma padrão de DSC



Fonte: Autoria própria (2015)

Considera-se que os picos correspondentes à fusão do material polimérico são denominados eventos endotérmicos, e os picos correspondentes a cristalização do polímero são denominados eventos exotérmicos (COSTA, et al., 2014). Para os cálculos de cristalinidade foi aplicada a seguinte fórmula: $X_c = \Delta H_f / \Delta H_f^{PE100\%}$ (DA SILVA; 2013).

Para todas as análises foi utilizado o equipamento DSC Q1000 da TA *Instruments*, com temperaturas entre -20°C e 200°C, com 10°C/min de taxa de variação de temperatura para primeira fusão (T_m1), resfriamento e segunda fusão (T_m2). Foram utilizadas entre 5 e 7 mg de amostra e as normas de referência foram ASTM E793 e E794.

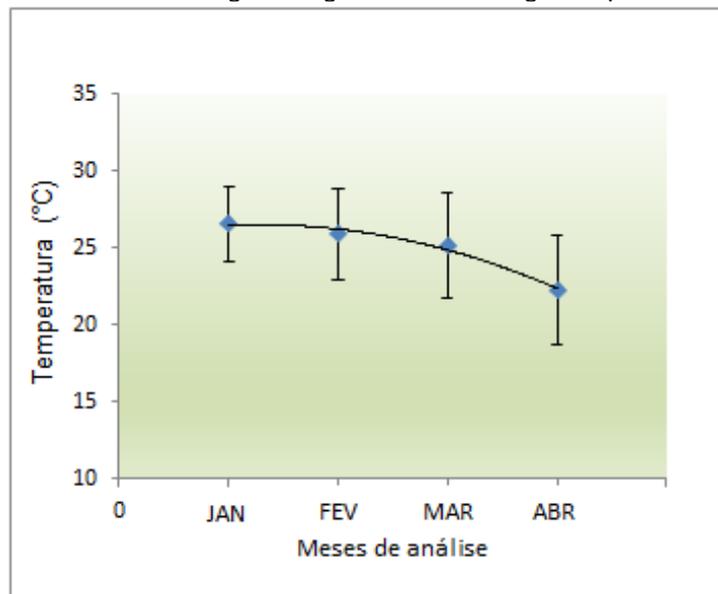
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados deste estudo serão apresentados na sequência. Primeiramente serão apresentadas as condições de envelhecimento natural das amostras PELBD1 e PELBD2 no período de janeiro a abril de 2015. Em seguida serão apresentadas os NIAS obtidos por GC-MS correspondente ao período avaliado em ambos ambientes (natural e acelerado em estufa). E finalmente serão caracterizadas as amostras PELBD1 e PELBD2 por análises físico-químicas, térmicas e reológicas antes e após o envelhecimento.

5.1 Condições Climáticas

Na Figura 21 observa-se que houve um decréscimo de aproximadamente 4°C na temperatura entre os meses de janeiro e abril, com médias muito próximas em janeiro (26,6°C), fevereiro (25,9°C) e março (25,2°C), e maior queda em abril (22,3°C). Cabe ressaltar que as temperaturas máximas no período de janeiro a março atingiram valores próximos de 30 °C.

Figura 21: Temperaturas médias da região da grande Porto Alegre no período de Jan a Abril de 2015

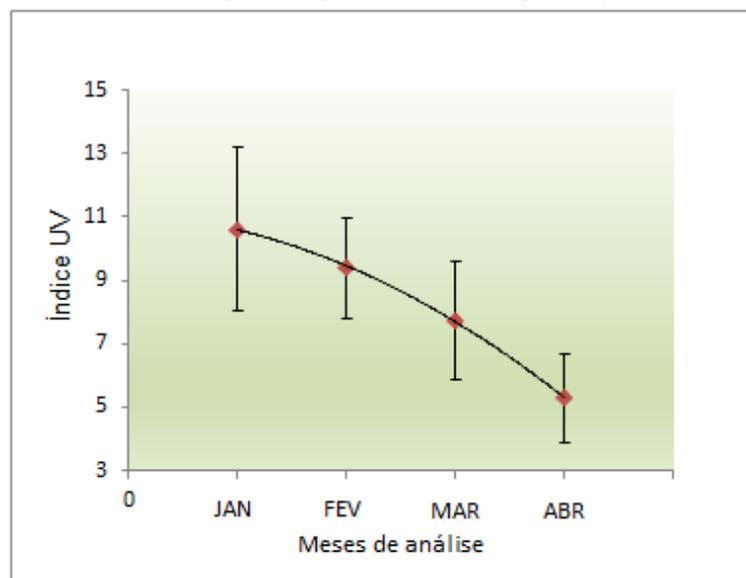


Fonte: Climatempo (2015)

Na Figura 22 são plotadas as médias do índice UV no período de janeiro a abril de 2015, onde é possível observar a maior intensidade média no mês de janeiro (11), mas também em fevereiro (9) e março (8), os valores são considerados muito altos (8 a 10). No mês de abril (5), a média foi classificada como alta (6 a 7). Devem ser destacados os valores máximos de índice UV no período de janeiro a março, que atingiram valores considerados extremos (maiores que 11).

Cabe mencionar que a região sul do Brasil recebe maior incidência de radiação UV, até mesmo quando comparado a outros países, como é o caso da Itália, como podemos verificar na pesquisa de Montagna (2014), que fez o monitoramento das condições climáticas da cidade de Pisa, na Itália, no período de fevereiro a maio de 2013 e na cidade de Porto Alegre, de julho a outubro de 2013. Na Itália, o máximo de índice UV atingiu o valor de 7, enquanto na cidade de Porto Alegre o valor máximo foi de 12. A Figura 22 apresenta os índices UV médios da região da grande Porto Alegre no período de janeiro a abril de 2015.

Figura 22: Índices UV médios da região da grande Porto Alegre no período de Jan a Abril de 2015

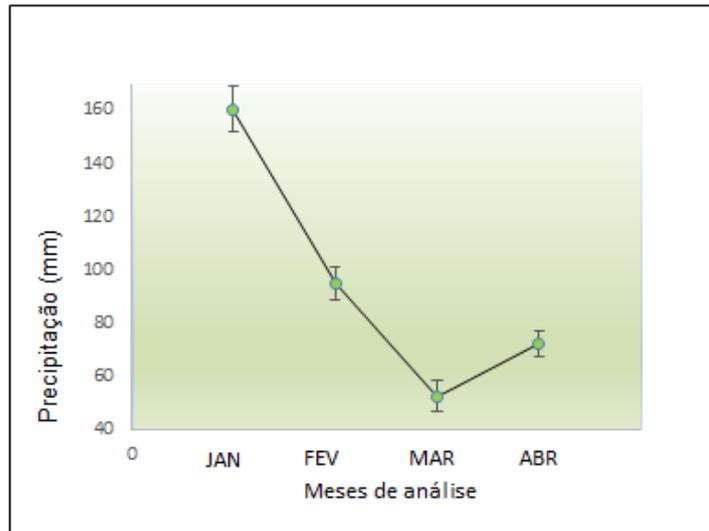


Fonte: Climatempo (2015)

Foi possível observar que houve maior precipitação no mês de janeiro (160,4mm) e menor em março (52,8mm). O maior valor provavelmente está relacionado às maiores temperaturas no mês de janeiro.

A Figura 23 apresenta as precipitações médias da região da grande Porto Alegre no período de Jan a Abril de 2015.

Figura 23: Precipitações médias da região da grande Porto Alegre no período de Jan a Abril de 2015



Fonte: Climatempo (2015)

Avaliando as condições climáticas apresentadas, foi possível concluir que os meses de janeiro, fevereiro e março foram relativamente semelhantes quanto à temperatura e índice UV, com pequeno decréscimo de suas médias em abril. Já em termos de precipitação, o mês de janeiro apresentou médias bastante superiores aos demais meses, porém, é importante considerar que as amostras expostas ao intemperismo natural foram protegidas da chuva, para assim evitar o efeito de hidrólise dos aditivos presentes no polímero.

Considerando as influências que as variações de temperatura e índice UV nos resultados obtidos no período de janeiro a março de 2015, conclui-se que foram muito semelhantes às médias de condições gerais que os materiais foram expostos. No mês de abril as médias foram mais baixas e as condições menos agressivas.

5.2 PROPRIEDADES QUÍMICAS

5.2.1 Detecção de NIAS via Cromatografia Gasosa Acoplado à Espectroscopia de Massas (GC-MS)

As Tabelas 5, 6, 7 e 8 apresentam os compostos orgânicos voláteis (VOC's) detectados qualitativamente nas amostras de PELBD 1 e 2 antes e após exposição aos dois ambientes avaliados. Podemos verificar que ambas as amostras

apresentaram uma quantidade menor de compostos detectados antes de serem submetidas aos envelhecimentos. Após a exposição natural e acelerada, foi detectado um número muito maior de compostos orgânicos via GC-MS, o que confirma que as condições de envelhecimento interferiram na formação de subprodutos.

A Tabela 5 apresenta os VOC's detectados nas amostras de PELBD1, expostas ao intemperismo natural.

Tabela 5: VOC's detectados nas amostras PELBD1, antes e após exposição à intemperismo natural

	Tempo de exposição		
	0 mês	1 mês	2 meses
			3 meses
		Substâncias detectadas	
Octano	Etanol	Acetaldeído	Acetaldeído
Decano	2-Metil-pentanal	Butano	Butano
Dodecano	1-Propanol	Etanol	Etanol
	Butanal	2-Propenal	2-Propenal
	2-Butanona	2-Metil-pentanal	2-Metil-pentanal
	1-Butanol	Ácido Fórmico	Ácido Fórmico
	2-Pentanona	Butanal	Butanal
	3-Metil-butanal	Ácido Acético	Ácido Acético
	2-Hexanona	2-Butenal	2-Butenal
	Octano	1-Butanol	1-Butanol
	Nonano	2-Pentanona	2-Pentanona
	Heptanal	Pentanal	Pentanal
	1-Deceno	2-Hexanona	2-Hexanona
	Decano	Ácido Butanóico	Ácido Butanóico
	Octanal	Octano	Octano
	Undecano	Hexanal	Hexanal
	Nonanal	Diformato-1,2-etanodiol	Diformato-1,2-etanodiol
	Dodecano	Ácido Pentanóico	Ácido Pentanóico
		Nonano	Nonano
		Heptanal	Heptanal
		Butyrolactona	Butyrolactona
		5-Metil-dihidro-furanona	5-Metil-dihidro-furanona
		2,6-Dimetil-octano	2,6-Dimetil-octano
		2-Metil-3-heptanona	2-Metil-3-heptanona
		2-Octanona	2-Octanona
		Decano	Octanal
		Octanal	2-Etil-1-hexanol
		2-Etil-1-hexanol	Nonanal
		Nonanal	Tetradecano
		Tetradecano	2-Decanona
		2-Decanona	Dodecano
		Dodecano	
		Decanal	

Após o primeiro mês de exposição natural foi verificada a formação de 18 compostos, indicando um aumento de aproximadamente 600% no número total de compostos. No segundo mês de exposição foram detectados 33 compostos, que correspondem de aproximadamente 1100% em relação ao primeiro mês. No terceiro mês de exposição foram detectados 32 compostos, sendo constatada uma pequena diminuição no número de compostos detectados em relação ao mês anterior, o que provavelmente ocorreu em consequência do efeito da volatilização das substâncias de menor concentração.

Na pesquisa de Lahimeret al. (2013), que avaliaram aditivos utilizados em embalagens poliméricas de alimentos no intuito de definir estabilidade, pureza e toxicidade dos mesmos via GC-MS, HPLC e FTIR, os resultados apontaram a presença de NIAS considerados tóxicos à saúde. Alguns destes compostos são bastante próximos aos compostos orgânicos detectados neste trabalho, como o ácido propanoico, por exemplo.

A Tabela 6 apresenta os VOC's detectados nas amostras de PELBD1 antes e após a exposição ao intemperismo acelerado. A amostra PELBD1, que antes da exposição apresentava três compostos orgânicos, após o primeiro mês de exposição ao ambiente acelerado apresentou 16 compostos, indicando um aumento de aproximadamente 500% no número total de compostos. No segundo mês de exposição foram detectados 32 compostos, que correspondem de aproximadamente 1100% em relação ao primeiro mês. No terceiro mês de exposição foram detectados 31 compostos, sendo constatada uma pequena diminuição no número de compostos detectados em relação ao mês anterior, o que provavelmente ocorreu em consequência do efeito da volatilização das substâncias de menor concentração.

Tabela 6: VOC`s detectados nas amostras PELBD1, antes e após exposição à intemperismo artificial (estufa)

	Tempo de exposição		
	0 mês	1 mês	2 meses
			3 meses
	Substâncias detectadas		
Octano	Acetaldeído	Acetaldeido	Acetaldeido
Decano	2-Metil-pentanal	Butano	Butano
Dodecano	Butanal	Etanol	Etanol
	1-Butanol	2-Propenal	2-Propenal
	2-Pentanona	2-Metil-pentanal	2-Metil-pentanal
	3-Metil-butanal	Ácido Fórmico	Ácido Fórmico
	2-Hexanona	Butanal	Butanal
	Octano	Ácido Acético	Ácido Acético
	Nonano	2-Butenal	2-Butenal
	Heptanal	1-Butanol	1-Butanol
	1-Deceno	2-Pentanona	2-Pentanona
	Decano	Pentanal	Pentanal
	Octanal	2-Hexanona	2-Hexanona
	Undecano	Ácido Butanóico	Ácido Butanóico
	Nonanal	Octano	Octano
	Dodecano	Hexanal	Hexanal
		Diformato-1,2-etanodiol	Diformato-1,2-etanodiol
		Ácido Pentanóico	Ácido Pentanóico
		Nonano	Nonano
		Heptanal	Heptanal
		Butyrolactona	Butyrolactona
		5-Metil-dihidro-furanona	5-Metil-dihidro-furanona
		2-Metil-3-heptanona	2,6-Dimetil-octano
		2-Octanona	2-Metil-3-heptanona
		Decano	2-Octanona
		Octanal	Decano
		2-Etil-1-hexanol	Octanal
		Nonanal	2-Etil-1-hexanol
		Tetradecano	Nonanal
		2-Decanona	Tetradecano
		Dodecano	2-Decanona
		Decanal	Dodecano
			Decanal

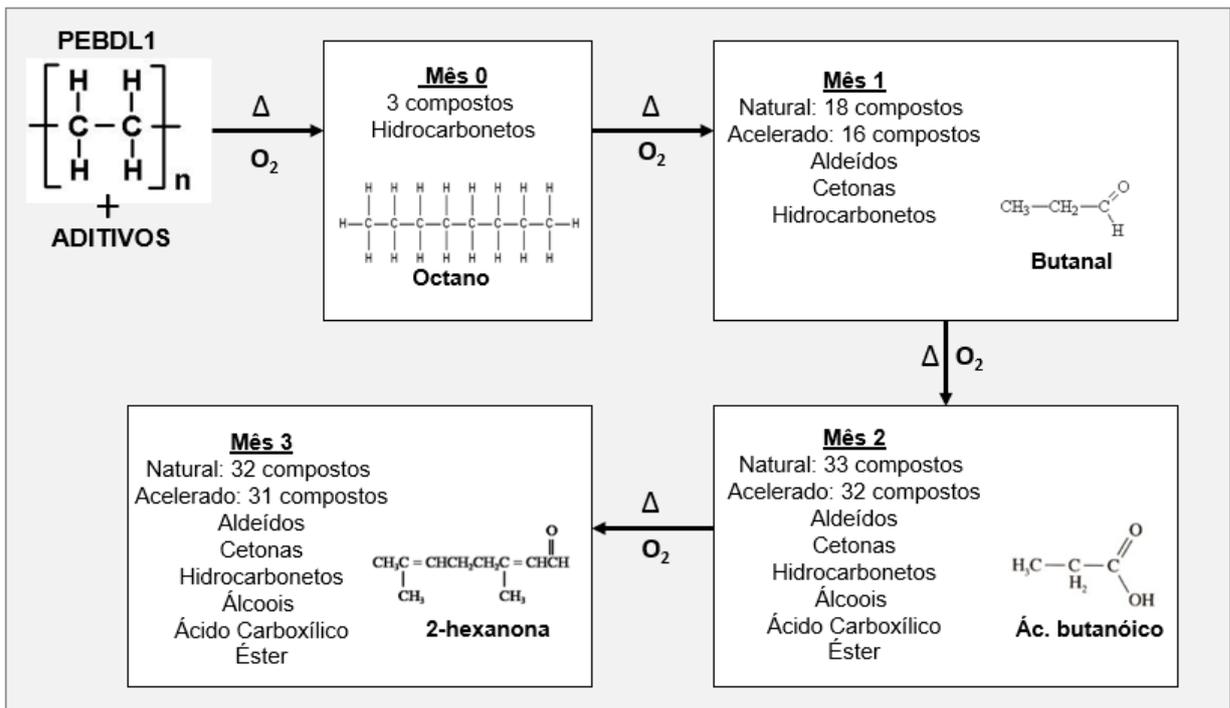
Em ambos os envelhecimentos de PELBD1, foram formados álcoois, cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos, éster e hidrocarbonetos. Entre os compostos orgânicos detectados, muitos possuem grau de toxicidade, tais como: acetaldeído, 2-propenal, 2-metil-pentanal e butanal (BACH, et al., 2013, 2014).

Segundo estudo de Bach et al. (2013), que investigaram o impacto da temperatura sobre a liberação de constituintes de garrafas PET para água, e

avaliaram o perigo para a saúde através de bioensaios, o resultado determinou a presença de aldeídos, além de metais. Neste estudo, verificou-se que com o aumento da temperatura, houve maior liberação de formaldeído, acetaldeído e antimônio.

Comparando os resultados do presente trabalho com os estudos acima citados, foram verificadas similaridades na formação de NIAS, como aldeídos, entre outros. A Figura 24 apresenta um diagrama dos compostos classificados pela sua função orgânica para PELBD1 antes e após exposição natural e acelerada, organizado de acordo com o período de exposição. Também é apresentado um exemplo de composto detectado no período.

Figura 24: Diagrama de PELBD1 com grupos orgânicos resultantes dos processos de exposição



Importante ressaltar que além das influências da temperatura e da presença do oxigênio presentes nas duas formas de exposição, temos que considerar a ação do índice UV no intemperismo natural. Esse fator deve ser considerado muito importante na formação de NIAS, principalmente na região sul do Brasil, onde os índices UV são classificados como muito elevados, sendo índices mais intensos que nas outras regiões do Brasil (MONTAGNA, 2014).

Com relação à amostra PELBD2 exposta ao intemperismo natural, na Tabela 7 são apresentados os VOCs detectados antes e após exposição.

Tabela 7: VOC`s detectados nas amostras PELBD2, antes e após exposição a intemperismo natural

	Tempo de exposição		
	0 mês	1 mês	2 meses
		Substâncias detectadas	
3-Metil-4-Metileno-hexano	Trimetil-silanol	Acetona	Acetona
2,5-Dimetil-cis-tetrahidro-furano	3-Metil-4-metileno-hexano	2-Heptanona	2-Heptanona
3-Metil-heptano	1,1-Oxibis-hexano	Trimetil-silanol	Trimetil-silanol
Octano	3-Metil-heptano	2-Etil-butanal	2-Etil-butanal
4-Etil-octano	5-Metil-5-hepteno	Hexametil-disiloxano	Hexametil-disiloxano
3-Metil-nonano	Octano	2-Pentanona	2-Pentanona
Decano	2,6-Dimetil-4-octeno	2-Hexanona	Octano
3,8-Dimetil-decano	3-Etil-5-metil-heptano	Octano	3-Metil-nonano
Dodecano	3,5-Dimetil-octano	3-Metil-nonano	Decano
	3,6-Dimetil-octano	Nonano	3,8-Dimetil-decano
	4,5-Dimetil-2-undeceno	Decano	Tetradecano
	3-Etil-octano	3,8-Dimetil-decano	Dodecano
	3-metil-nonano	Tetradecano	Heptadecano
	Nonano	Dodecano	
	2,4,6-Trimetil-octano	Heptadecano	
	Decano		
	3-Metil-undecano		
	Dodecano		

Antes da exposição foram detectados nove compostos, indicando a presença de um número inicialmente maior de VOCs na amostra PELBD2 em relação a amostra PELBD1 antes das exposições aos envelhecimentos. Após o primeiro mês de exposição natural foram detectados 18 compostos, o que significa um aumento de aproximadamente 100% em número de compostos detectados. Ao final do segundo mês de exposição, foram detectados 15 compostos, e no terceiro mês 13 compostos. Essa pequena diminuição provavelmente ocorreu em função do efeito da volatilização das substâncias de menor concentração.

Segundo estudo de Bach et al. (2014), que pesquisou o efeito da migração química de compostos presentes no PET para água, sob o efeito da exposição à luz solar, foi constatado o aumento da formação de aldeídos à partir do décimo dia de exposição. Provavelmente em função dos diferentes materiais, aditivações e condições de exposição, aldeído foi detectado na amostra PELBD2 após o segundo mês de exposição, assim como cetonas, entre outros.

O estudo de Haider e Karlsson (2001) avaliou filme de PEBD contendo estabilizante a luz. Este filme foi exposto ao longo de 4 anos em diferentes condições a temperatura ambiente: mistura de compostagem, hidrólise química e ao ar livre. Durante o tempo de exposição, diferentes alterações na matriz polimérica foram verificadas, com formação de variados produtos como resultada da degradação. As substâncias foram determinadas via GC-MS. O tipo de produto da degradação

dependeu significativamente do ambiente de exposição. Os produtos resultantes do contato com a água foram hidrocarbonetos não oxidados. A exposição a compostagem formou compostos orgânicos cíclicos. Já o envelhecimento ao intemperismo natural gerou, principalmente, hidrocarbonetos e compostos contendo oxigênio, exatamente como verificado no presente trabalho.

Na Tabela 8 são apresentados os VOCs detectados antes e após exposição ao ambiente acelerado (estufa) para amostra PELBD2.

Tabela 8: VOC`s detectados nas amostras PELBD2, antes e após exposição a intemperismo artificial (estufa)

	Tempo de exposição			
	0 mês	1 mês	2 meses	3 meses
	Substâncias detectadas			
3-Metil-4-Metileno-hexano	Acetona	Acetona	Acetona	Acetona
2,5-Dimetil-cis-tetrahydro-furano	2-Metil-2-propanol	2-Heptanona	2-Heptanona	2-Heptanona
3-Metil-heptano	Trimetil-silanol	Trimetil-silanol	Trimetil-silanol	Trimetil-silanol
Octano	3-Metil-4-metileno-hexano	2-Etil-butanal	2-Etil-butanal	2-Etil-butanal
4-Etil-octano	1,1-Oxibis-hexano	Hexametil-disiloxano	Hexametil-disiloxano	Hexametil-disiloxano
3-Metil-nonano	3-Metil-heptano	2-Pentanona	2-Pentanona	2-Pentanona
Decano	5-Metil-5-hepteno	2-Hexanona	2-Hexanona	2-Hexanona
3,8-Dimetil-decano	Octano	Octano	Octano	Octano
Dodecano	2,6-Dimetil-4-octeno	3-Metil-nonano	3-Metil-nonano	3-Metil-nonano
	3-Etil-5-metil-heptano	Nonano	Nonano	Decano
	3,5-Dimetil-octano	Decano	Decano	3,8-Dimetil-decano
	3,6-Dimetil-octano	3,8-Dimetil-decano	3,8-Dimetil-decano	Tetradecano
	4,5-Dimetil-2-undeceno	Tetradecano	Tetradecano	Dodecano
	3-Etil-octano	Dodecano	Dodecano	Heptadecano
	3-metil-nonano	Heptadecano	Heptadecano	
	Nonano			
	2,4,6-Trimetil-octano			
	Decano			
	3-Metil-undecano			
	Dodecano			

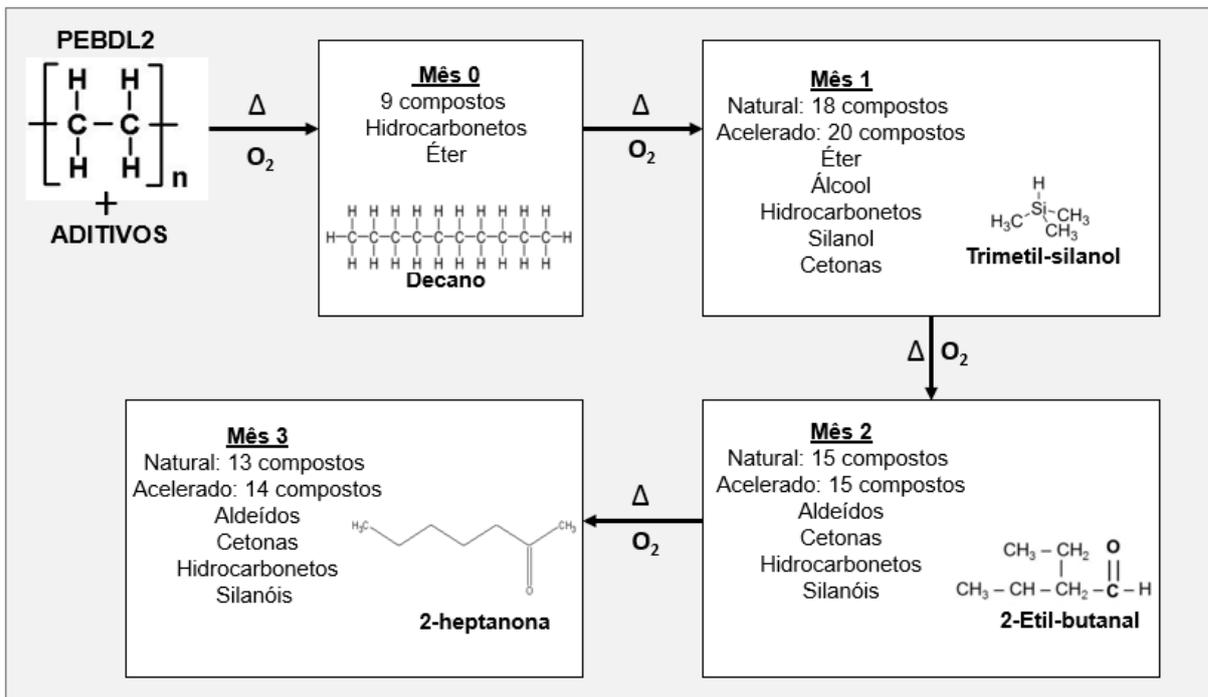
Antes da exposição foram detectados 9 compostos, sendo observado que após o primeiro mês de exposição foram detectados 20 compostos, indicando um aumento de mais de 100% no número total de compostos. No segundo mês de exposição foram detectados 15 compostos, e no terceiro mês 14 compostos, sendo constatado um decréscimo no número de substâncias que provavelmente é consequência do efeito da volatilização dos compostos orgânicos de menor concentração.

Após as exposições aos envelhecimentos, foi possível concluir em ambos os casos a formação de hidrocarbonetos e substâncias com grupos funcionais oxigenados, como aldeídos cetonas, entre outros. Para PELBD2 exposta à estufa, já no primeiro mês, é possível verificar a presença de silanol, sendo também verificado

no intemperismo natural a partir do segundo mês de envelhecimento. No geral, podemos considerar que as exposições se apresentaram muito semelhantes.

A Figura 25 apresenta diagrama dos compostos classificados pela sua função orgânica para PELBD2 antes e após exposição natural e acelerada, organizado de acordo com o período de exposição. Também é apresentado um exemplo de composto detectado no período.

Figura 25: Diagrama de PELBD2 com grupos orgânicos resultantes dos processos de exposição



Cabe mencionar que a amostra PELBD2 inicialmente apresentou nove compostos, enquanto a PELBD1 apresentou apenas três compostos, porém, após exposições, foi constatado um aumento muito maior no número de compostos em PELBD1 (aproximadamente 1100%) em relação a PELBD2 (100%), o que está relacionado aos diferentes processos de obtenção, catálise e aditivação, que geram um número maior de NIAS em PELBD1 já no primeiro período de exposição (HAMMARLING, et al., 2000; KOSTER, 2012).

Os cromatogramas das Figuras 26 e 27 apresentam as sobreposições das amostras PELBD1 e PELBD2 antes e após envelhecimento natural e acelerado, obtidos por GC-MS.

Figura 26: Sobreposição dos cromatogramas das amostras PELBD1

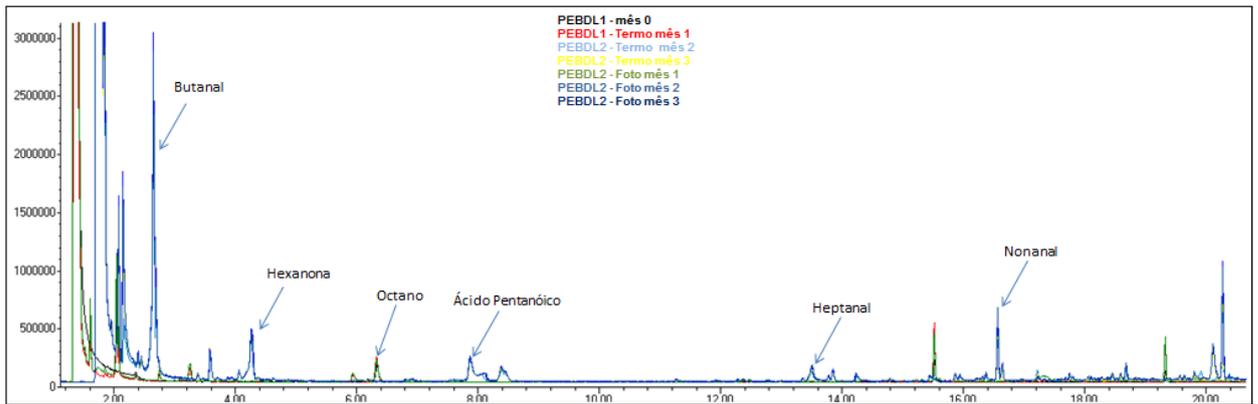
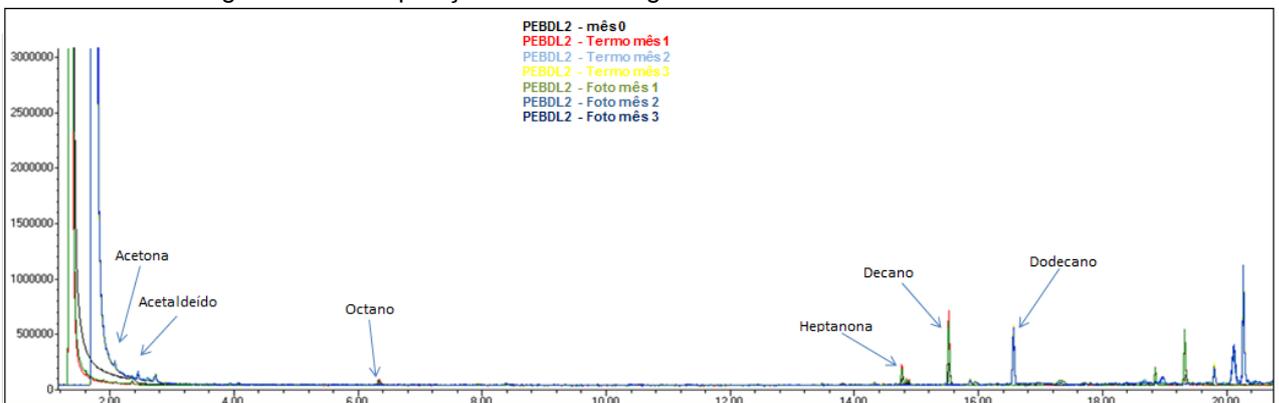


Figura 27: Sobreposição dos cromatogramas das amostras PELBD2



Conforme verificado nas sobreposições dos cromatogramas acima, ao compararmos PELBD1 e PELBD2, é possível confirmar e concluir que PELBD1 apresenta um número maior de NIAS após os envelhecimentos, mesmo que antes das exposições possua apenas um terço do número de substâncias detectadas em PELBD2.

Trabalho realizado por Khabbaz et al. (2002), estudou a oxidação térmica de filmes de polietilenos específicos, com amostras preparadas de maneira semelhante ao presente trabalho, porém submetidas por duas semanas a temperaturas de 60 e 100°C, sendo utilizado 60°C no *headspace* por 30 minutos. Os voláteis detectados via GC-MS totalizaram 93 compostos, constituídos basicamente de uma série homóloga de hidrocarbonetos, ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas e ésteres, entre outros, sendo muito semelhantes ao do presente trabalho.

Outro estudo semelhante foi realizado por Gallet et al. (2002), referente à degradação térmica de um copolímero, onde filmes foram submetidos a uma temperatura de 80°C durante 53 dias. Após, foram aplicados os mesmos 80°C no

headspace durante 30 minutos para posterior injeção, sendo a análise também realizada via GC-MS. No referido estudo, foi verificado o início da degradação no 21º dia, sendo os produtos constituídos de hidrocarbonetos, ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas, entre outros.

No estudo de Canellas et al. (2010), foi desenvolvida uma metodologia por GC-MS para identificar concentrações de NIAS em diferentes substratos, considerando sua migração. O estudo envolveu coeficientes de partição entre variados tipos de adesivos acrílicos e matérias poliméricas, como PE e PP, na qual eles detectaram a presença de substâncias classificadas como álcoois tóxicos, possivelmente oriundas do adesivo aplicado. Dentro do presente trabalho foram detectados compostos com grau de toxicidade que possuem as características necessárias para migração posterior ao alimento embalado, como 2-pentanona e 2-hexanona.

Nerin et al. (2013) revisaram as evidências de NIAS e suas possíveis origens, assim como propõe procedimento analítico para tratamento de amostras para sua identificação. Este estudo apresentou uma compilação de NIAS já identificados em diferentes embalagens de alimentos, bem como a suas possíveis origens. Estes compostos exemplificados pertencem a vários estudos científicos publicados, sendo que muitos deles são similares aos compostos orgânicos detectados no presente trabalho. As técnicas citadas como mais adequados para detecção de NIAS são GC-MS e LC-MS, sendo que ainda não há proposta de mecanismos de formação para os mesmos.

Podemos considerar que os resultados alcançados no presente trabalho são muito semelhantes aos resultados dos trabalhos anteriormente mencionados, com pequenas diferenças que se devem ao tipo de polímero analisado, a avaliação de *pellets* ao invés de filmes e detalhes específicos de exposição. Importante considerar que as condições de exposição e temperatura aplicadas neste trabalho visam simular condições reais de transporte e armazenamento (pós-produção), no intuito de identificar compostos que facilmente poderiam ser detectados em materiais poliméricos encontrados em prateleiras de supermercado, por exemplo.

As diferenças entre PELBD1 e PELBD2 envelhecidos de forma natural e acelerada foram pequenas em termos de compostos orgânicos detectados via GC-MS, o que se deve fundamentalmente as condições relativamente brandas aplicadas

em estufa (50°C) em relação ao período de exposição natural, no qual as temperaturas médias foram bastante elevadas, o que juntamente com a exposição a altíssimos índices UV, deixou as condições relativamente parecidas a exposição em estufa. O efeito da precipitação foi minimizado, pois as amostras foram protegidas da chuva, no intuito de evitar a hidrólise dos aditivos. Estas explicações levam em consideração o efeito do consumo de aditivos antioxidantes e sua atuação protetora, que será apresentado a seguir.

5.2.2 Detecção do antioxidante fosfito via Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)

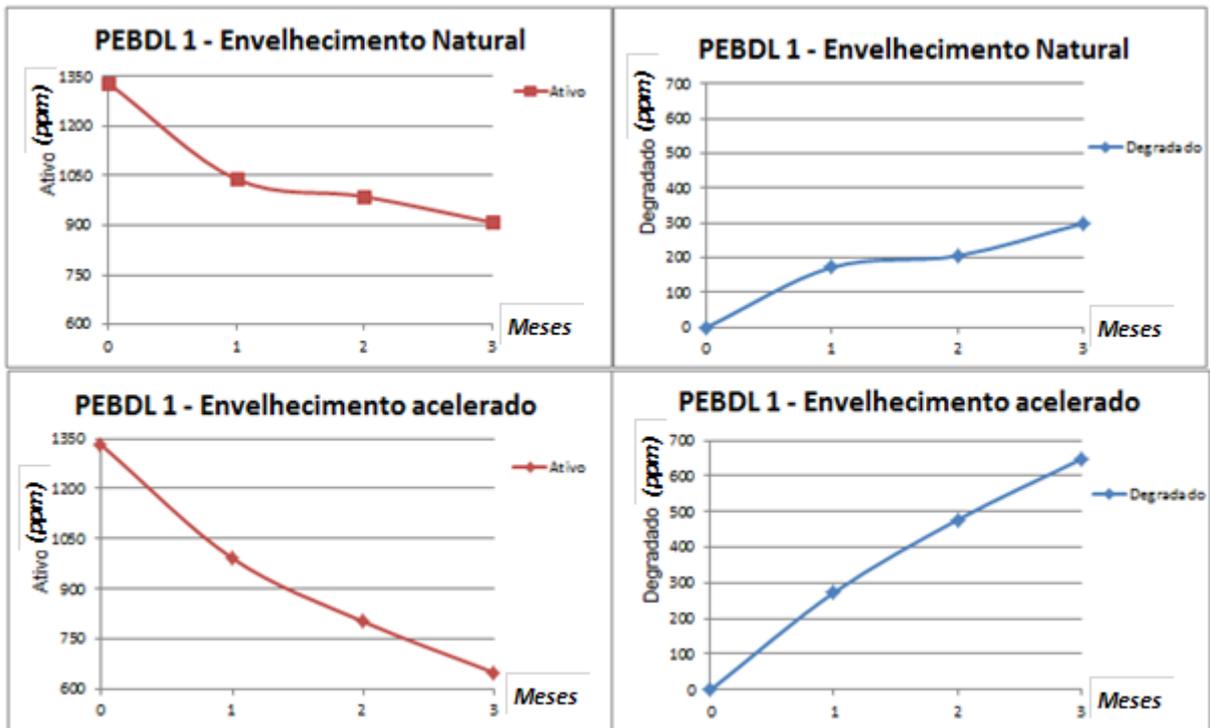
Na Tabela 9 são apresentados os resultados quantitativos em parte por milhão (ppm) de antioxidante secundário fosfito ativo e degradado (fosfato), antes e após envelhecimento, para a amostra PELBD1, obtidas via HPLC.

Tabela 9: Concentração do aditivo antioxidante Fosfito ativo e degradado na amostra PELBD1

PEBDL 1				
Antioxidante Fosfito	Envelhecimento Natural		Envelhecimento Acelerado	
Tempo (meses)	Ativo (ppm)	Degradado (ppm)	Ativo (ppm)	Degradado (ppm)
0	1330	<50	1330	<50
1	1040	173	991	273
2	987	206	801	477
3	909	299	648	647

Segundo os resultados apresentados a amostra PELBD1 apresentou maior consumo do aditivo antioxidante ativo em ambos ambientes de exposição, sendo que a exposição acelerada (estufa) se mostrou mais agressiva, levando ao maior consumo de antioxidante ativo, e conseqüente maior formação de composto degradado, conforme se pode verificar mais detalhadamente nos gráficos da Figura 28 (ZWEIFELZ, 2000).

Figura 28: Concentração de antioxidante ativo (coluna esquerda) e formação de produto de degradação (coluna direita) para PELBD1 antes e após envelhecimento natural e acelerado.



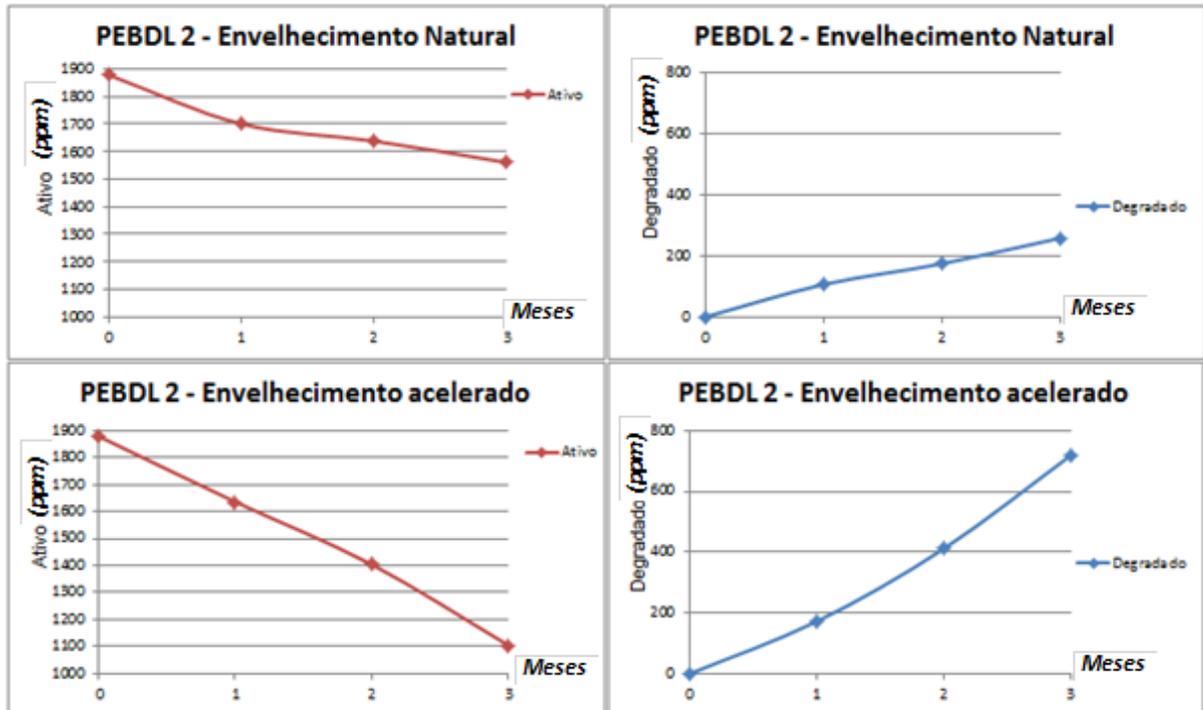
Na Tabela 10 são apresentados os resultados quantitativos em ppm de antioxidante secundário fosfito ativo e degradado, antes e após envelhecimento, para a amostra PELBD2, obtidas via HPLC.

Tabela 10: Concentração do aditivo antioxidante Fosfito ativo e degradado na amostra PELBD2

PEBDL 2				
Antioxidante Fosfito	Envelhecimento Natural		Envelhecimento Acelerado	
Tempo (meses)	Ativo (ppm)	Degradado (ppm)	Ativo (ppm)	Degradado (ppm)
0	1879	<50	1879	<50
1	1701	106	1636	172
2	1639	174	1404	411
3	1561	258	1105	718

As análises da aditivação do produto PELBD2 também constataram o consumo do aditivo antioxidante ativo em ambos ambientes de exposição, sendo que a exposição acelerada (estufa) se mostrou mais agressiva, levando ao maior consumo de antioxidante ativo, e conseqüente maior formação de antioxidante degradado, conforme podemos verificar nos gráficos da Figura 29 (ZWEIFELZ, 2000).

Figura 29: Concentração de antioxidante ativo (coluna esquerda) e de produto de degradação (coluna direita) para PELBD2 antes e após envelhecimento natural e acelerado.



Provavelmente, o maior consumo de antioxidante ativo ocorrido na exposição acelerada (estufa) se deve a característica de circulação e renovação do ar da estufa utilizada, que garante uma concentração constante de oxigênio a uma temperatura fixa (50°C), sendo estes fatores bastante favoráveis a degradação térmica.

Comparando PELBD1 e PELBD2, podemos considerar que o maior teor inicial de aditivo antioxidante protetor fosfito presente em PELBD2 garante uma maior proteção nas condições e períodos de exposição estudados.

A função do aditivo antioxidante ativo aqui analisado é diminuir a oxidação do polímero, dentro de um processo onde ele tem maior reatividade que a cadeia polimérica, protegendo-a. Materiais orgânicos são bastante suscetíveis a reações que levam a sua oxidação e fatalmente muitas de suas propriedades são prejudicadas, como características mecânicas e aspecto visual, por exemplo. O antioxidante tem o papel de retardar ao máximo estes efeitos. Importante considerar que a degradação de polímero pode ocorrer durante sua produção, armazenamento, transporte, transformação ou até mesmo durante sua aplicação final, o que explica o quanto é fundamental a ação do aditivo antioxidante para a boa utilização e aplicação dos materiais poliméricos (ZWEIFELZ, 2000).

A quantidade utilizada de aditivo ativo é um fator de extrema importância pois a distribuição adequada destes na massa polimérica irá garantir que a característica de interesse que o aditivo proporciona seja devidamente aplicada, como neste caso, a proteção à oxidação de um antioxidante. Entre os diversos fatores que levam a degradação, devemos considerar a influência da degradação química, que pode ocorrer pela ação de contaminantes gerados ou inseridos durante o processo, como resíduos do catalisador da polimerização, impurezas de monômeros, contaminação por outros aditivos (sistema contaminado) ou compostos indevidos, como óleos de lubrificação, fluídos, contato com peças metálicas e seus óxidos, resíduos de soluções ou solventes de limpeza (DE PAOLI, 2008).

Devemos considerar como consequências do consumo de antioxidante ativo, uma menor proteção da cadeia polimérica quanto a sua degradação e geração de subprodutos da degradação dos aditivos presentes no polímero. Importante avaliarmos que as amostras PELBD1 e PELBD2 possuem outros aditivos, aqui não qualificados, os quais possuem produtos de degradação pouco conhecidos, ou até mesmo desconhecidos. É possível considerar que as substâncias detectadas via GC-MS tem sua origem ligada às reações de oxidação dos aditivos e das cadeias poliméricas, além das possíveis reações destes subprodutos com compostos residuais da fabricação do polímero, resquícios de catalisador e impurezas dos monômeros de origem, entre outros (HAMMARLING, et al., 2000; BRADLEY e COULIER, 2007).

5.2.3 Detecção de grupos carbonila via Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As Figuras 30 e 31 apresentam os espectros sobrepostos de FTIR para as amostras PELBD1 antes e após exposição ao envelhecimento natural e acelerado em estufa.

Figura 30: Sobreposição dos espectros de FTIR para amostra PELBD1

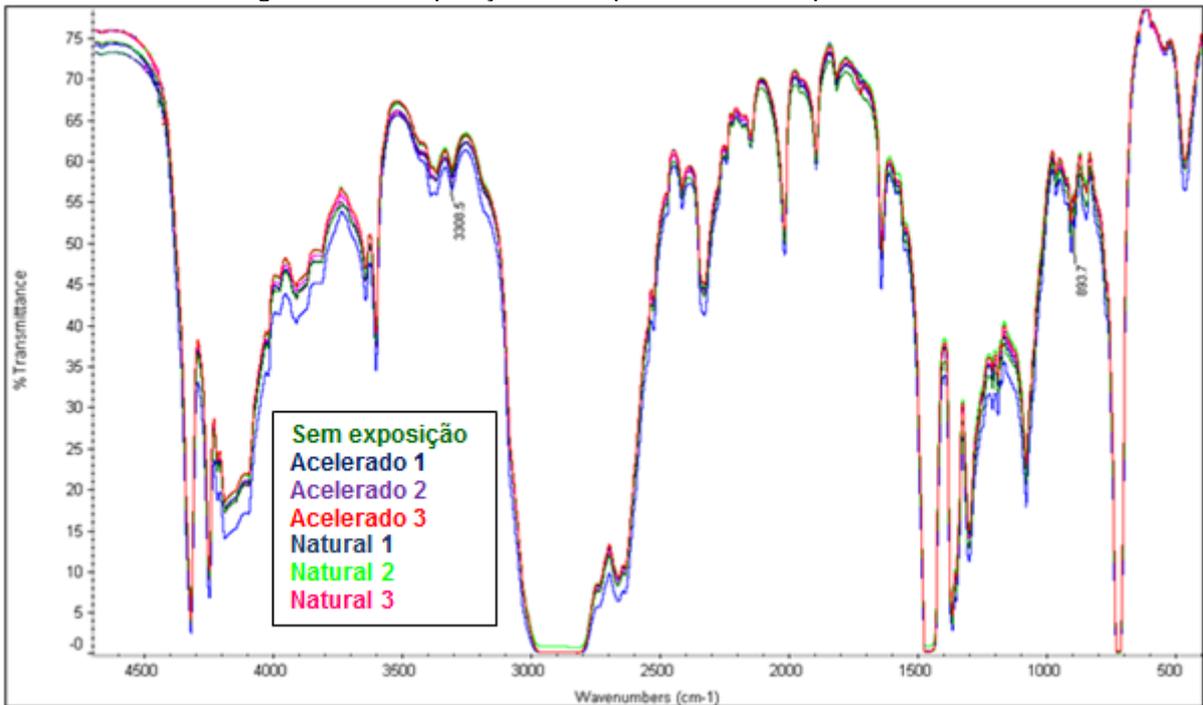
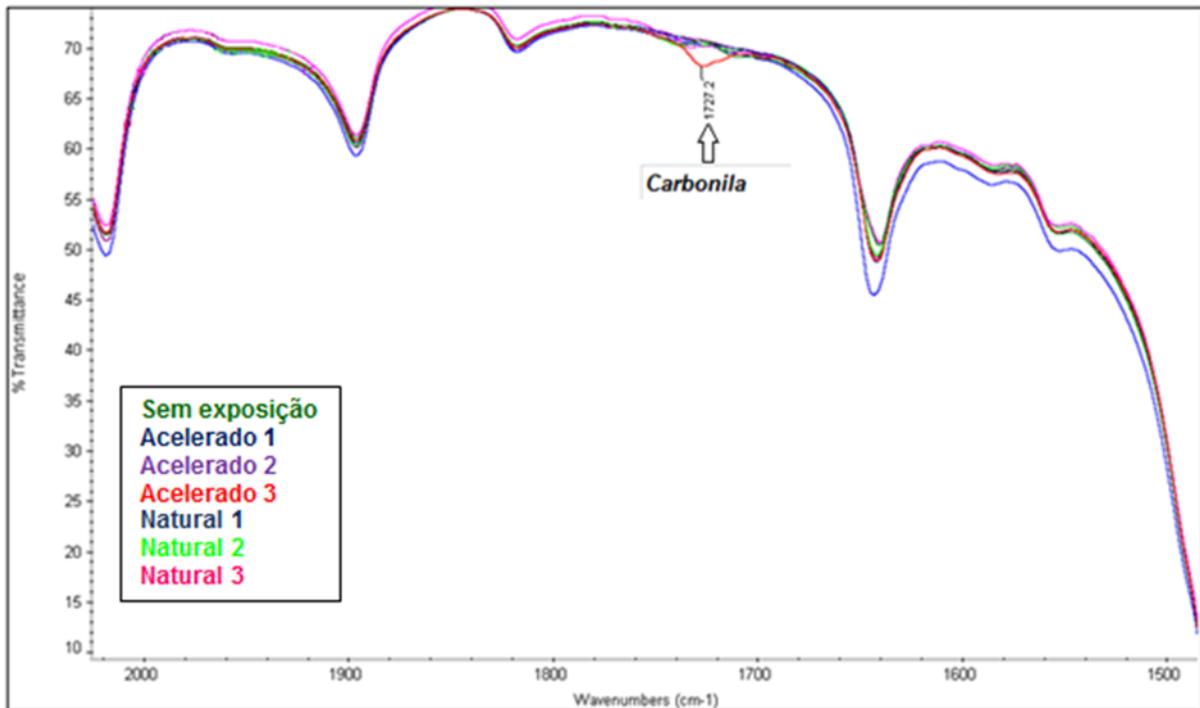


Figura 31: Sobreposição dos espectros de FTIR para amostra PELBD1 – região da carbonila



Os espectros obtidos das amostras de PELBD1 apresentaram bandas características de polietileno, uma banda em 894 cm^{-1} característica de hexeno e uma banda em 3308 cm^{-1} característica de moléculas de aditivos deslizantes. A amostra PELBD1 (3 meses de exposição) envelhecida de forma acelerada em estufa,

apresentou uma banda de pequena intensidade em 1727 cm^{-1} que é característica de ligações específicas de carbonila (C=O), indicando uma possível degradação da cadeia polimérica em estágio inicial, conforme pode ser melhor visualizado na figura 31, espectros ampliados no intervalo de número de onda entre 2000 e 1500 cm^{-1} (CÁCERES e CANEVAROLO, 2009).

Podemos considerar que as demais análises das amostras PELBD1 não apresentaram indícios de degradação, pois não foi observada a presença de carbonilas (C=O) características de degradação da cadeia polimérica, conforme está detalhado na Figura 30. Porém, são observadas carbonilas provenientes de aditivos deslizantes do grupo amidas na região entre 1630 e 1700 cm^{-1} .

As Figuras 32 e 33 apresentam os espectros sobrepostos de FTIR para as amostras PELBD2 antes e após exposição ao envelhecimento natural e acelerado em estufa.

Figura 32: Sobreposição dos espectros de FTIR para amostra PELBD2

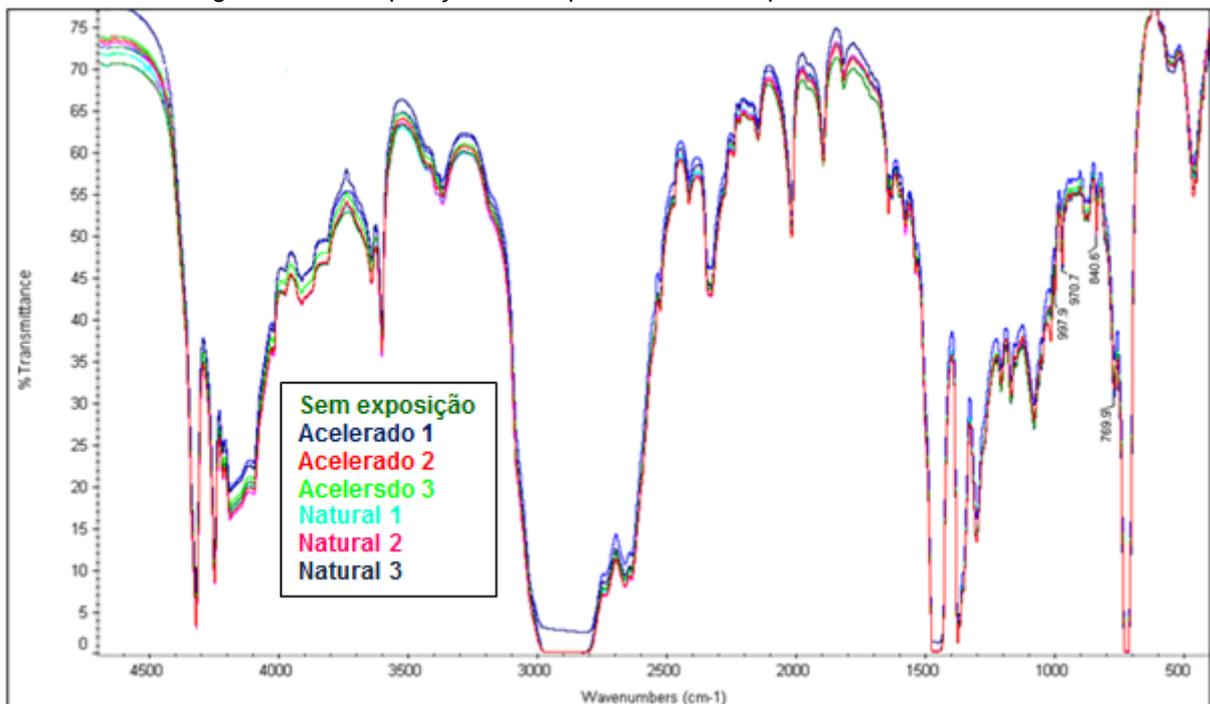
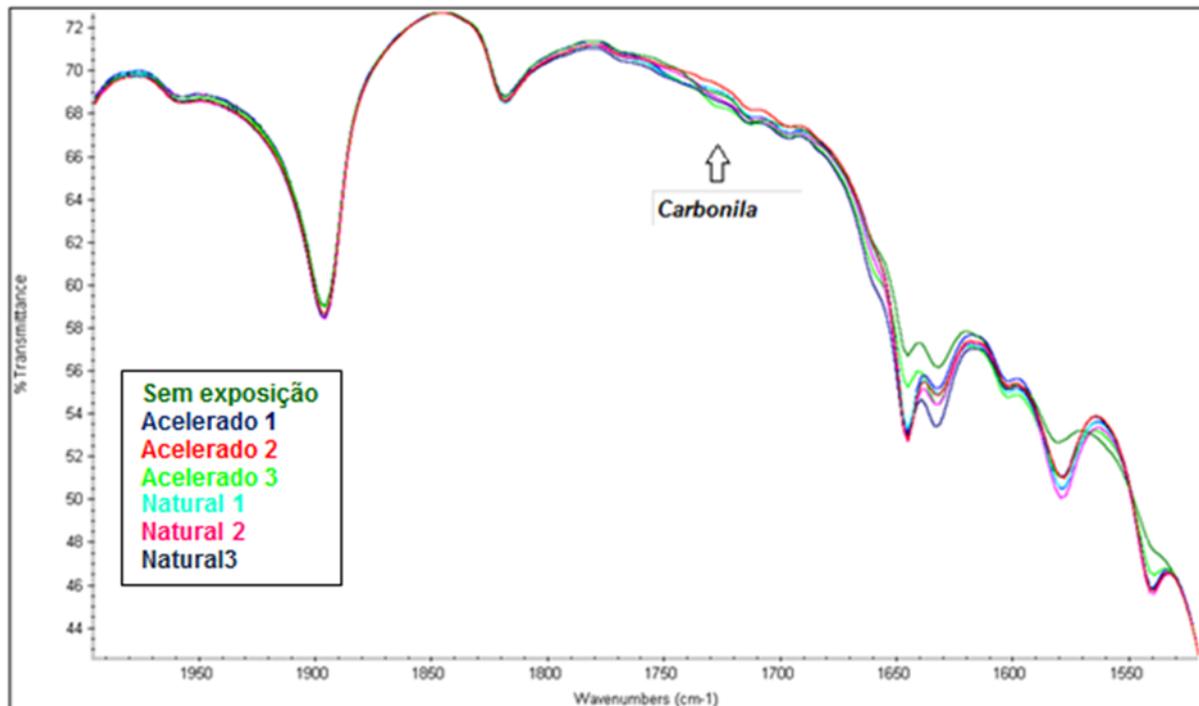


Figura 33: Sobreposição dos espectros de FTIR para amostra PELBD2 – região da carbonila



Os espectros obtidos das amostras de PELBD2 apresentaram bandas características de polietileno, bandas em 997, 970 e 840 cm^{-1} características de propeno e uma banda em 770 cm^{-1} característica de buteno. Não foram observadas bandas significativas na região característica de ligações carbonila ($\text{C}=\text{O}$) provenientes de degradação da cadeia polimérica, não indicando degradação nessas amostras, porém, são observadas carbonilas provenientes de aditivos deslizantes do grupo amidas na região entre 1630 e 1700 cm^{-1} .

O aumento dos grupos carbonila ($\text{C}=\text{O}$) detectáveis por FTIR, que ocorreu somente na amostra PELBD1 envelhecida por três meses exposição acelerada em estufa, é um indicativo de oxidação, pois a maior parte dos produtos ou subprodutos de degradação do polietileno apresenta este grupo funcional na banda de 1727 cm^{-1} (CHIELLINI, et al., 2006).

Importante considerar que a degradação da cadeia polimérica detectável por FTIR ocorre somente depois de elevado consumo do aditivo antioxidante, que funciona como protetor do polímero. Com isso, pequenas ações iniciais de degradação são percebidas antes em técnicas como a colorimetria, por exemplo, onde a formação de pequenas quantidades de grupos cromóforos são detectáveis.

5.2.4 Determinação da massa molar média do PELBD por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

As Figuras 34 e 35 mostram as curvas de GPC sobrepostas das amostras PELBD1 e PELBD2, comparando as amostras antes do envelhecimento e após exposição natural e acelerada por três meses.

Figura 34: Curvas sobrepostas de GPC das amostras PELBD1

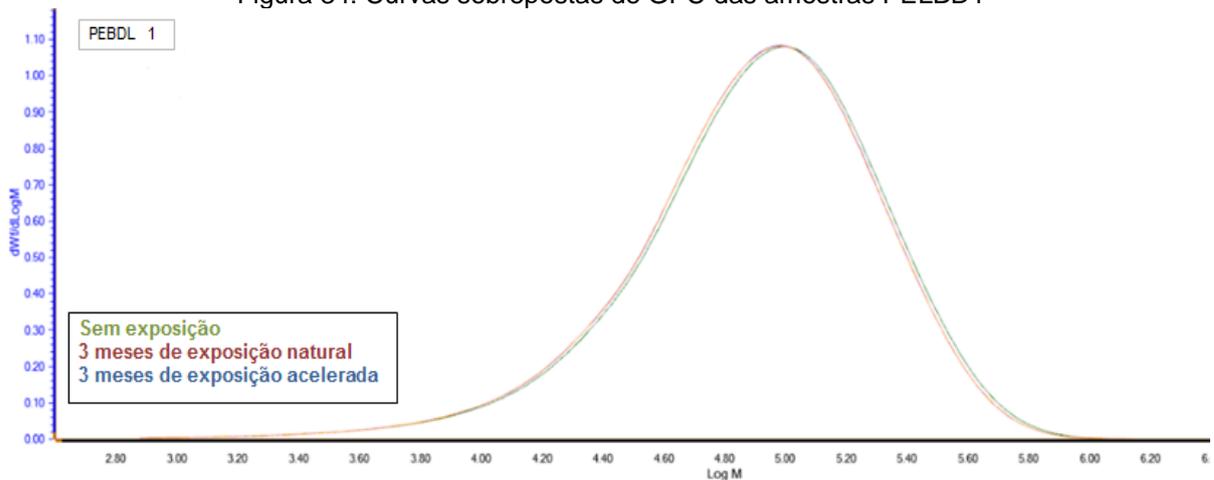
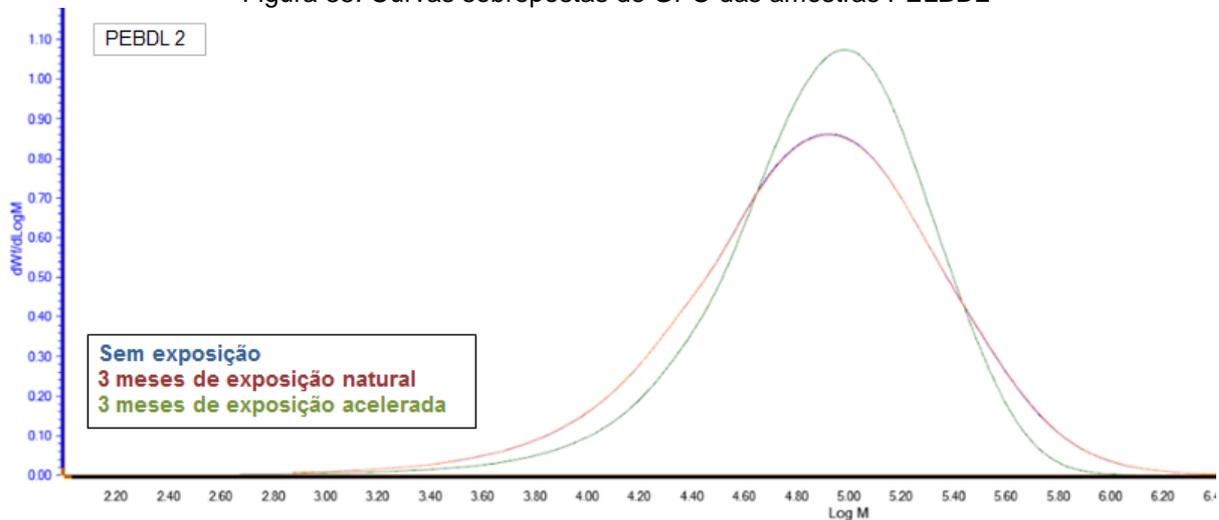


Figura 35: Curvas sobrepostas de GPC das amostras PELBD2



É possível observar que as curvas referentes ao PELBD1 antes e após envelhecimento por três meses, apresentadas na Figura 34, são bastante similares, o que indica que provavelmente o efeito das exposições não influenciou significativamente na variação da massa molar média. Já na Figura 35, referente a PELBD2, foi possível verificar um perfil levemente diferenciado na amostra PELBD2 exposta por três meses em ambiente acelerado (linha verde), indicando uma

diminuição em seu \bar{M}_z , o que significa uma pequena diminuição nas massas molares de maior valor, possivelmente por degradação inicial das mesmas. Segundo Cáceres e Canevarolo (2009), esse comportamento é característico da cinética de cisão de moléculas de maior massa molar (M_z).

Nas Tabelas 11 e 12 são apresentados os resultados de \bar{M}_n , \bar{M}_w , \bar{M}_z e DPM para PELBD1 e PELBD2.

Tabela 11: Massas Molares das amostras PELBD1
Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Tempo (meses)	Tipo de Exposição	\bar{M}_w (g/mol)	\bar{M}_n (g/mol)	DPM	\bar{M}_z (g/mol)
0	Sem exposição	117124	43972	2,66	208827
3	Natural	113204	43281	2,62	204324
3	Acelerada	113165	43570	2,60	201231

Tabela 12: Massas Molares das amostras PELBD2
Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Tempo (meses)	Tipo de Exposição	\bar{M}_w (g/mol)	\bar{M}_n (g/mol)	DPM	\bar{M}_z (g/mol)
0	Sem exposição	127180	32448	3,92	344750
3	Natural	127766	32443	3,94	342145
3	Acelerada	127822	32674	3,91	336308

Comparando os valores de M_w das amostras PELBD1, observa-se que houve um pequeno decréscimo, similar para ambos os envelhecimentos. Já na amostra de PELBD2, verificou-se que praticamente não houve variação no M_w . Com relação aos valores de M_n e DPM, observa-se que ambas as amostras não apresentaram variações significativas após ambos os envelhecimentos, porém, existe uma pequena tendência de diminuição do DPM para as amostras expostas ao envelhecimento acelerado.

Analisando os valores de \bar{M}_z para PELBD1 e PELBD2 é possível verificar uma leve tendência de diminuição de \bar{M}_z nas amostras expostas a três meses de exposição, principalmente ao envelhecimento acelerado (estufa), onde PELBD2 apresenta maior tendência de queda, que também ocorre para PELBD1. Este pode ser o indicativo do início do processo de degradação por cisão das cadeias de maior massa molar (\bar{M}_z) (CÁCERES e CANEVAROLO, 2009).

Para completar a avaliação de forma objetiva, as análises de GPC não indicaram diferenças realmente significativas entre as amostras, sendo possível afirmar que todos os materiais estudados estão dentro da normalidade, relativamente similares e coerentes com as características de sua aplicação. A influência das exposições (aqui aplicadas) deve ser avaliada como pequena, apenas observando-se pequenas tendências causadas pela ação da exposição. A metodologia prevê uma variação de até 5% nos valores absolutos, considerando a técnica aplicada e validada internamente no laboratório de fracionamento do Centro de Tecnologia e Inovação (CTI).

5.3 PROPRIEDADES FÍSICAS

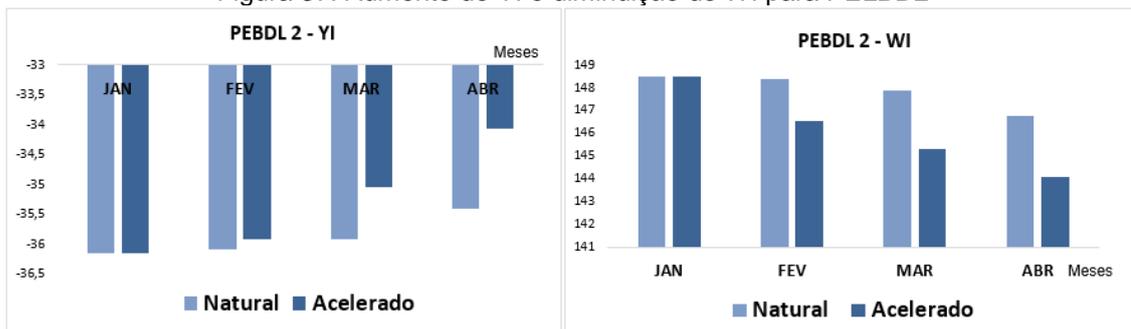
5.3.1 Análise Colorimétrica (COR) do PELBD antes e após envelhecimento

Nas Figuras 36 e 37 são apresentados os valores das análises colorimétricas de índice amarelecimento (YI) e índice de brancura (WI) das amostras PELBD1 e PELBD2 antes e após envelhecimento natural e acelerado em estufa.

Figura 36: Aumento do YI e diminuição do WI para PELBD1



Figura 37: Aumento do YI e diminuição do WI para PELBD2



Observa-se que as amostras PELBD1 (Figura 36) envelhecidas aceleradamente em estufa apresentaram maior tendência ao amarelecimento e a perda de brancura. As amostras PELBD2 (Figura 37) apresentaram-se mais estáveis pois não foi percebida uma variação realmente significativa no amarelecimento e brancura em ambos os ambientes de envelhecimento e tempo de exposição, o que provavelmente se deve a presença de branqueador ótico em sua composição.

Conclui-se que, comparativamente, a amostra PELBD1 teve maior tendência ao amarelecimento, além de menor brancura quando comparado à amostra PELBD2, em ambos os ambientes e nos diferentes tempos de exposição.

A análise colorimétrica é aplicada para indicação do amarelecimento de polímeros, sendo que a coloração amarelada normalmente é resultado da formação de substâncias conjugadas, polienos ou polieno ligado ao carbonil. Se considerarmos a presença de aromáticos, em função da degradação oxidativa, pode ocorrer formação de polifenóis ou quinonas (COLIN e VERDU, 2006; MENG, et al., 2006).

Fatores externos também podem conduzir ao maior amarelecimento do material polimérico, sendo os principais as impurezas e heterogeneidades que absorvem luz na zona do espectro visível, além de subprodutos da oxidação de aditivos antioxidantes, entre outros. Devemos considerar que mesmo concentrações muito baixas desses grupos cromóforos podem causar problemas visuais no material polimérico, sendo que estas quantidades são praticamente indetectáveis por FTIR (ALLEN, et al., 2001).

Nas Figuras 38 e 39 podemos observar as amostras PELBD1 e PELBD2 antes e após os períodos de exposição. A amostra PELBD1 submetida ao envelhecimento acelerado por três meses apresenta a maior mudança de cor visível, sendo possível observar uma leve coloração amarela. As amostras PELBD2 não apresentam mudança visível de coloração devido a presença de aditivo branqueador ótico em sua composição.

Figura 38: Amostras PELBD1 submetidas a exposição natural e acelerada

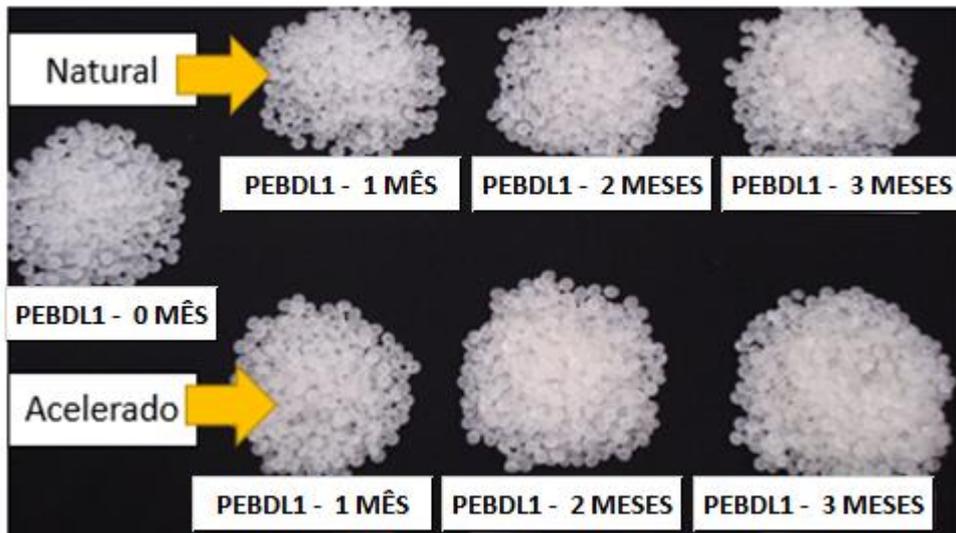
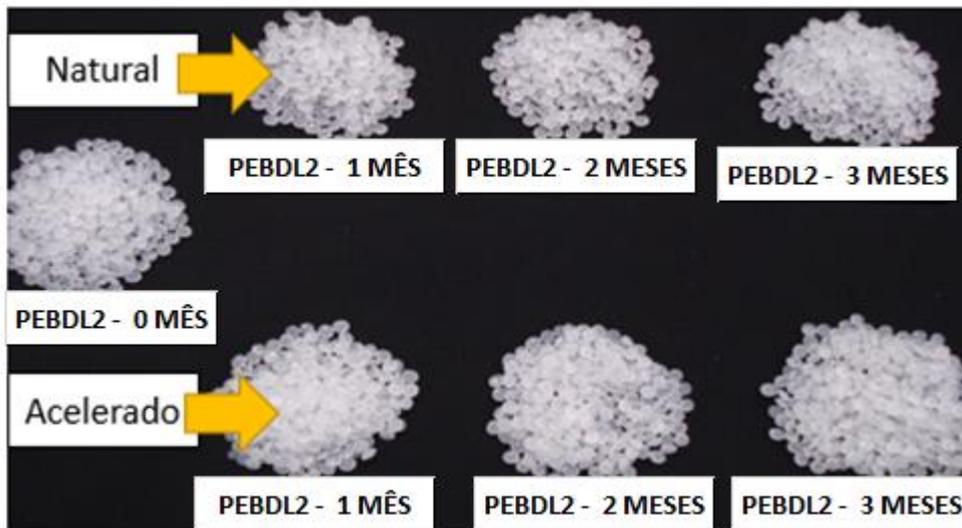


Figura 39: Amostras PELBD2 submetidas a exposição natural e acelerada



É possível avaliar que para as amostras PELBD1 e PELBD2 expostas ao ambiente acelerado (estufa) sofreram maior efeito de amarelecimento, e consequente diminuição da brancura, porém, apenas PELBD1 apresentou mudança considerada significativa e perceptível. Podemos observar nas Tabelas 19 e 20 do ANEXO A a tendência crescente do amarelecimento e decrescente da brancura com o aumento do tempo de exposição, sendo este efeito mais proeminente nas amostras PELBD1 exposta ao ambiente acelerado.

5.4 PROPRIEDADES REOLÓGICAS

5.4.1 Monitoramento da variação da viscosidade complexa por Reometria Rotacional com variação de frequência (DSR)

As análises do monitoramento da viscosidade complexa das amostras PELBD1 e PELBD2 antes e após envelhecimento natural e acelerado em função das frequências oscilatórias utilizadas neste trabalho com temperatura de 190°C são apresentadas nas Figuras 40 e 41.

Figura 40: Perfil da viscosidade complexa do PELBD1 antes e após envelhecimento natural e acelerado em função da frequência angular.

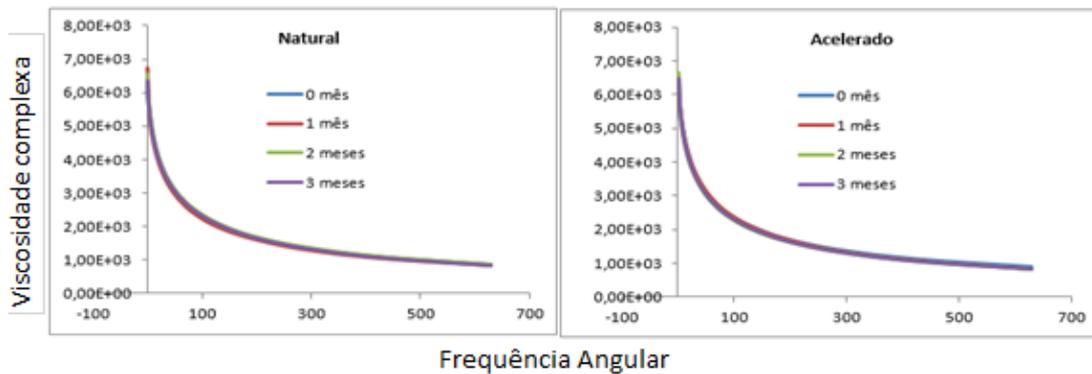
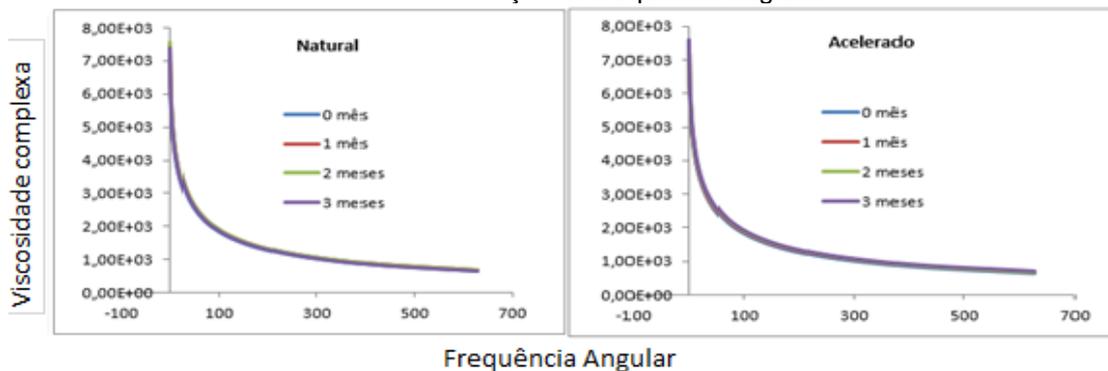


Figura 41: Perfil da viscosidade complexa do PELBD2 antes e após envelhecimento natural e acelerado em função da frequência angular.



Avaliando-se os gráficos acima, onde estão apresentadas as curvas do perfil da viscosidade complexa em função frequência angular é bastante difícil diferenciar as amostras antes e após ambas as exposições. Porém, nas Tabelas 21, 22, 23 e 24 do ANEXO B, observam-se os valores das viscosidades complexas a baixas frequências angulares das amostras PELBD1 e PELBD2 onde é possível avaliar um

pequeno aumento das viscosidades nos dois primeiros meses de exposição em ambos ambientes. Verifica-se também que as amostras no terceiro mês de exposição tiveram um decréscimo, com exceção da amostra de PELBD2 exposta em estufa.

Cabe lembrar que a viscosidade dos materiais poliméricos fundidos tem relação direta com a massa molar dos polímeros. Este resultado pode estar indicando o início da degradação para PELBD1 e PELBD2 após exposição natural e, principalmente, a exposição acelerada. O mecanismo de reticulação provavelmente é o causador deste efeito, influenciando na variação da massa molar. O aumento da viscosidade é diretamente proporcional a massa molar, o que poderia explicar a degradação de PELBD1 e PELBD2 por reticulação (FREITAS, 1985).

5.4.2 Monitoramento da variação do índice de Fluidez (IF)

As Tabelas 13 e 14 apresentam os resultados de índice de fluidez para as amostras PELBD1 e PELBD2 antes e após exposição natural e acelerada.

Tabela 13: IF das amostras PELBD1

Índice de Fluidez (2,16 Kg)	Natural	Acelerado
Tempo (meses)	IF (g/10')	IF (g/10')
0	1,01 ± 0,02	1,01 ± 0,01
1	1,01 ± 0,02	1,02 ± 0,02
2	1,02 ± 0,02	1,02 ± 0,01
3	1,02 ± 0,01	1,04 ± 0,02

Tabela 14: IF das amostras PELBD 2

Índice de Fluidez (2,16 Kg)	Natural	Acelerado
Tempo (meses)	IF (g/10')	IF (g/10')
0	0,89 ± 0,01	0,89 ± 0,02
1	0,91 ± 0,01	0,91 ± 0,01
2	0,91 ± 0,02	0,92 ± 0,01
3	0,91 ± 0,01	0,93 ± 0,03

A avaliação do índice de fluidez foi realizada no intuito de verificar possíveis diferenças que poderiam ocorrer em maior escala dentro do processo de envelhecimento natural e acelerado por estufa. Não é possível concluir que há

realmente uma variação ao longo dos períodos de exposição, porém, é possível observar uma tendência sutil para o aumento do índice de fluidez nas amostras expostas a exposição acelerada, tanto para PELBD1, quanto para PELBD2, conforme apresentado nas Tabelas 13 e 14.

Entretanto, não é possível verificar nenhuma diferença comprovadamente significativa entre as amostras antes e depois de cada tipo e período de exposição. O índice de fluidez não é uma análise direta de peso molecular, muitas vezes não sendo a técnica analítica melhor indicada para avaliações que exigem alta sensibilidade dentro de estudos complexos, mas sendo extremamente importante para acompanhamento de processo de produção, por exemplo, onde sua rápida resposta é bastante útil para garantir as características necessárias e especificações do polímero produzido (ROCHA, 1994).

O índice de fluidez é uma análise indireta para a medida do peso molecular médio de um polímero, sendo baseada na passagem do mesmo por um orifício de medidas conhecidas (comprimento e diâmetro), em condições determinadas e fixas de temperatura e pressão durante a extrusão. Considera-se o resultado relativo à massa de polímero que escoou dentro de um intervalo de tempo (ASTM D-12388, 1986).

5.5 PROPRIEDADES TÉRMICAS VIA CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A seguir são apresentadas as Tabelas 15, 16, 17 e 18, com os resultados obtidos pela técnica de DSC para as amostras PELBD1 e PELBD2, onde temos os valores de temperatura de fusão (T_f), entalpia de fusão (ΔH_f) e cristalinidade (X_c), referentes ao primeiro aquecimento (T_{m1}), segundo aquecimento (T_{m2}), temperatura de cristalização (T_c) e entalpia de cristalização (ΔH_c) para o resfriamento, referentes as amostras antes e após o envelhecimento natural e acelerado (DA SILVA; 2013).

Tabela 15: DSC das amostras PELBD1 por exposição natural

Tempo (meses)	Tm1			Resfriamento		Tm2		
	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)	X _c (%)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)	X _c (%)
0	113,4 / 117,8	108,1	37,8	64,7 / 95,0 / 104,9	111,8	106,8 / 117,7	115,9	40,5
1	104,4 / 114,3 / 118,5	115,8	40,5	64,1 / 95,2 / 105,1	115,5	105,9 / 117,7	124,8	43,6
2	105,8 / 115,1 / 119,9	114,3	40,0	65,4 / 95,6 / 105,1	114,6	106,8 / 117,9	119,8	41,9
3	103,7 / 114,5 / 118,6	114,0	39,8	64,8 / 95,2 / 105,0	113,0	106,6 / 118,1	119,7	41,8

Tabela 16: DSC das amostras PELBD1 por exposição acelerada

Tempo (meses)	Tm1			Resfriamento		Tm2		
	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)	X _c (%)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)	X _c (%)
0	113,4 / 117,8	108,1	37,8	65,5 / 95,4 / 104,9	111,8	106,8 / 117,7	115,9	40,5
1	104,9 / 114,9 / 118,8	120,4	42,1	65,5 / 95,4 / 105,0	117,8	106,5 / 117,8	125,4	43,8
2	101,1 / 113,7	119,7	41,9	64,7 / 95,0 / 105,0	116,5	106,9 / 117,9	124,1	43,4
3	103,9 / 114,6 / 118,6	119,3	41,7	64,1 / 95,1 / 105,0	113,9	106,9 / 117,9	120,1	42,0

Tabela 17: DSC das amostras PELBD2 por exposição natural

Tempo (meses)	Tm1			Resfriamento		Tm2		
	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)	X _c (%)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)	X _c (%)
0	102,8 / 120,9 / 123,6	114,6	40,0	60,1 / 110,7	114,4	111,8 / 124,2	116,4	40,7
1	104,2 / 120,9 / 123,5	120,4	42,0	60,5 / 110,5	117,7	111,5 / 123,9	121,2	42,4
2	104,5 / 121,1 / 123,8	117,8	41,2	62,9 / 110,4	114,6	111,5 / 123,9	120,3	42,0
3	101,9 / 121,1 / 123,6	117,7	41,1	61,3 / 110,7	114,2	109,8 / 123,7	118,8	41,5

Tabela 18: DSC das amostras PELBD2 por exposição acelerada

Tempo (meses)	Tm1			Resfriamento		Tm2		
	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)	X _c (%)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)	X _c (%)
0	102,8 / 120,9 / 123,6	114,6	40,0	60,1 / 110,7	114,4	111,8 / 124,2	116,4	40,7
1	102,9 / 123,8	121,9	42,6	61,9 / 110,7	119,8	112,0 / 124,2	126,5	44,2
2	95,7 / 117,8 / 122,9	120,7	42,2	61,8 / 110,7	117,7	111,1 / 123,7	124,1	43,4
3	95,7 / 117,9 / 122,8	120,2	42,0	61,0 / 110,8	116,2	110,3 / 123,9	123,4	43,1

Importante observar que já no primeiro mês de todos os envelhecimentos houve um aumento da cristalinidade (X_c) de ambas as amostras (PELBD1 e PELBD2). Este índice manteve-se constante nos meses seguintes, com uma pequena tendência de queda nos valores de cristalinidade, mas que se mantêm dentro dos valores de incerteza da metodologia aplicada.

As Figuras 42, 43, 44 e 45 apresentam as sobreposições dos termogramas de PELBD1 e PELBD2 antes e após exposição natural e acelerada, todos organizados em função da Tm1 e do tipo de exposição.

Figura 42: Termogramas das amostras PELBD1 por exposição natural – Tm1

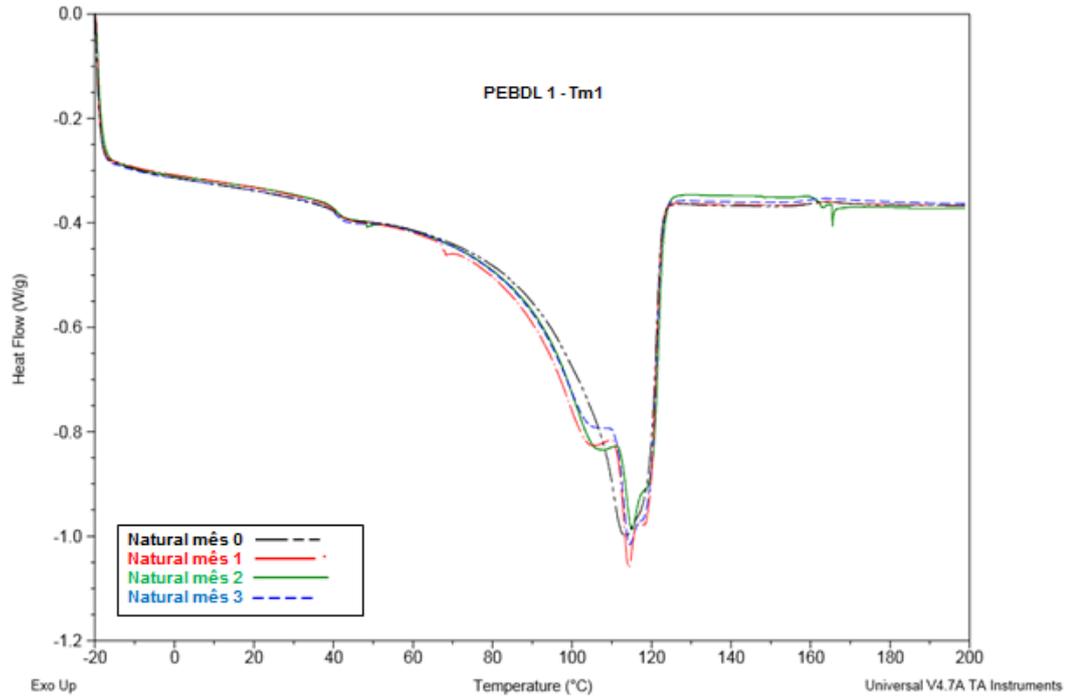


Figura 43: Termogramas das amostras PELBD1 por exposição acelerada – Tm1

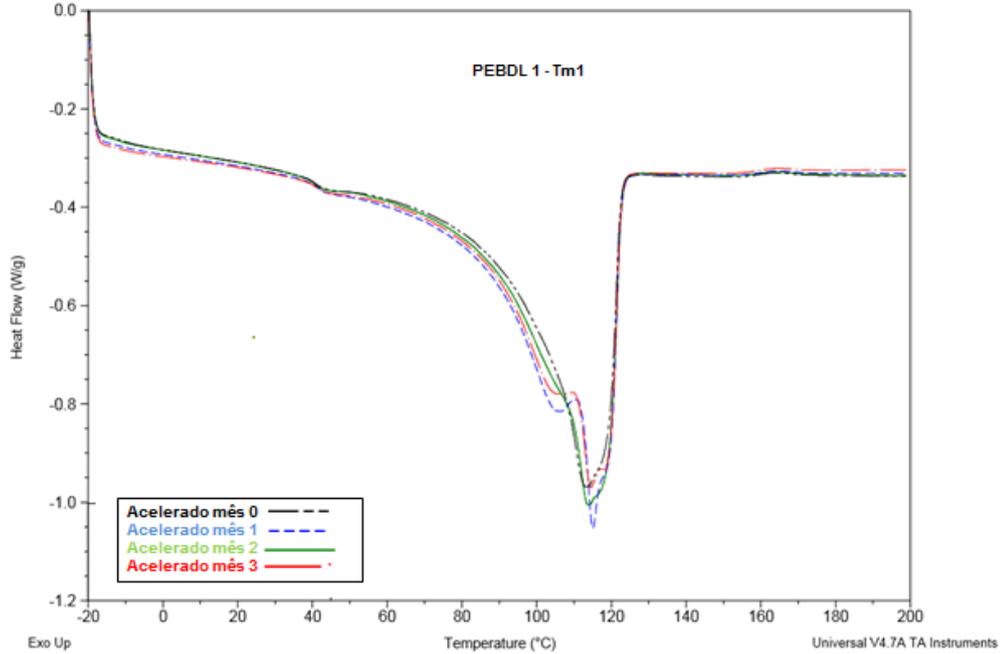


Figura 44: Termogramas das amostras PELBD2 por exposição natural – Tm1

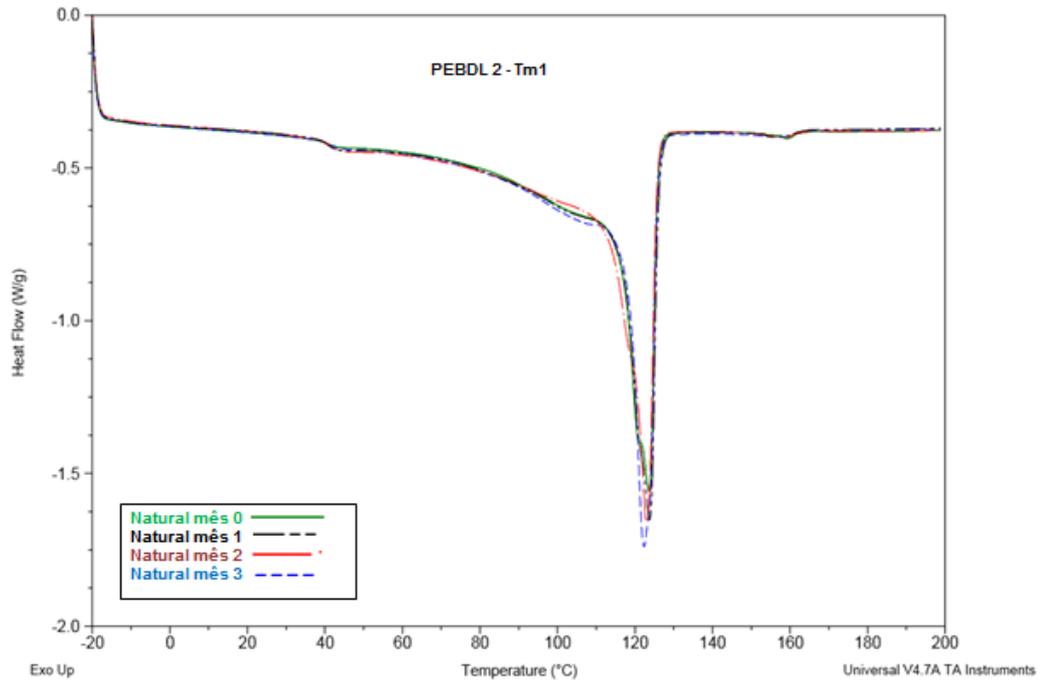
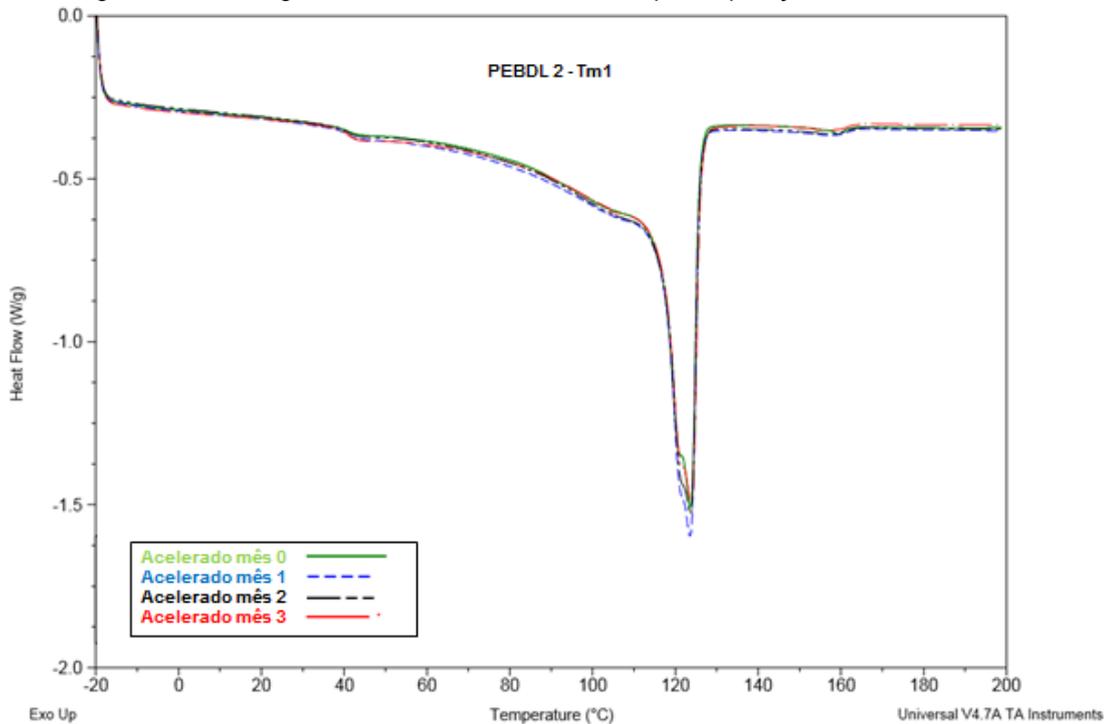


Figura 45: Termogramas das amostras PELBD2 por exposição acelerada – Tm1



Os resultados de Tm1 das amostras PELBD1 e PELBD2 apontam para o aumento da cristalinidade de ambas as amostras após o primeiro mês de envelhecimento, com pequena diminuição cristalinidade no segundo e terceiro mês de exposição natural e acelerada. Pode se considerar que a cristalinidade de todas as

amostras expostas ao envelhecimento se apresentaram maiores do que a cristalinidade da amostra original (sem exposição).

Os resultados de T_m2 das amostras PELBD1 e PELBD2 também resultaram em aumento da cristalinidade de ambas as amostras após o primeiro mês de envelhecimento, com leve queda da cristalinidade no segundo e terceiro mês de exposição natural e acelerada. No ANEXO C temos as Figuras 46, 47, 48 e 49, onde são apresentadas as sobreposições dos termogramas de PELBD1 e PELBD2 antes e após exposição natural e acelerada, todos organizados em função da T_m2 e do tipo de exposição.

Importante destacar que os efeitos observados na análise térmica aplicada (DSC) devem ser avaliados como tendências, pois as diferenças encontradas são consideradas pequenas, estando dentro da incerteza calculada internamente para o método analítico.

Para fins de comparação, pode ser citado estudo de Haider e Karlsson (2001), que avaliou filme de PELBD ao longo de quatro anos em diferentes condições a temperatura ambiente: mistura de compostagem, hidrólise química e ao ar livre. Durante o tempo de exposição, diferentes alterações na matriz polimérica foram verificadas, havendo modificações estruturais da película de PELBD, que foram investigadas por DSC e cromatografia de exclusão. Nesta pesquisa foi observado aumento de temperatura de fusão e cristalinidade, comprovando que o processo de envelhecimento aumenta cristalinidade de materiais poliméricos, principalmente em experimentos de longo prazo.

Avaliando os resultados alcançados no presente trabalho, em relação ao estudo de Haider e Karlsson (2001), podemos considerar que o pequeno aumento da cristalinidade aqui observado também aconteceu na exposição de quatro anos, sendo mais pronunciado em condições mais extremas. Cabe mencionar que as amostras após envelhecimento provavelmente sofreram reticulação de algumas cadeias (como mostrado no resultado de DSR) o que pode dificultar o empacotamento e, portanto, influenciar no posterior decréscimo do grau de cristalinidade.

6. CONCLUSÃO

A escolha adequada dos tipos de aditivos que devem ser utilizados nas resinas poliméricas é um ponto de extrema importância quando consideramos aplicações que envolvem embalagens que ficarão em contato direto com alimentos. Os subprodutos que estão presentes no material polimérico, como possíveis contaminantes de matérias primas, de processo e/ou resíduos de catalisador, entre outros, poderão reagir com os aditivos utilizados ou com seus subprodutos de degradação, gerando compostos denominados NIAS.

As amostras PELBD1 e PELBD2 analisadas antes e após exposição natural e acelerada, apresentaram um significativo aumento no número de compostos detectados por GC-MS já no primeiro período de exposição, o que se confirmou nos períodos seguintes. Antes do envelhecimento, as substâncias detectadas praticamente se resumiam a hidrocarbonetos, sendo que após o envelhecimento muitas substâncias oxigenadas, como aldeídos e cetonas, foram detectadas. Os aditivos antioxidantes foram sendo consumidos ao longo das diferentes exposições, indicando que subprodutos destes e de outros aditivos também presentes nas amostras seriam uma das possíveis fontes da formação de NIAS.

Ainda foi possível verificar por FTIR que a degradação da cadeia polimérica só foi verificada em estágio bastante inicial, em uma das amostras PELBD1, exposta ao intemperismo acelerado em estufa por três meses, possivelmente porque PELBD1 possui menor quantidade de aditivo antioxidante em relação a PELBD2. No entanto, a formação de grupos cromóforos foi comprovada pela análise de cor, onde houve pequeno e gradual aumento do amarelecimento e diminuição da brancura, especialmente na amostra PELBD1, com a exposição acelerada se mostrando mais agressiva. Estes grupos cromóforos são produtos de reações degradativas iniciais, que devido as pequenas quantidades, praticamente não são detectáveis por FTIR, onde analisamos a degradação a partir da formação de grupos carbonila específicos.

Concluiu-se com as análises de GPC que as amostras apresentaram mínima tendência para diminuição de \bar{M}_z nas exposições de três meses, especialmente na acelerada, tanto para PELBD1 quanto para PELBD2. Este pode ser o indicativo do início do processo de degradação por cisão das cadeias de maior massa molar (\bar{M}_z).

As análises de DSR e IF mostraram resultados inconclusivos, por se apresentarem muito semelhantes entre as diferentes amostras e exposições. O mesmo pode ser dito da análise de DSC, onde apenas algumas tendências podem ser avaliadas, considerando que materiais poliméricos envelhecidos tendem a ter maior cristalinidade, o que foi observado timidamente nos resultados obtidos.

Podemos concluir que há formação de subprodutos indesejados dentro dos materiais poliméricos avaliados após exposição natural e acelerada, e que estas substâncias estão presentes no produto antes mesmo da etapa de transformação, podendo ser gerados durante o transporte ou armazenamento dos *pellets*. As etapas posteriores, como a transformação ou mesmo o contato direto com o alimento, podem gerar ainda mais subprodutos, sendo que tais substâncias podem ser transferidas ao alimento embalado e podem ser capazes de causar danos à saúde.

É importante considerar que todas as etapas, desde as condições de processo, até os aditivos utilizados, além da qualidade da matéria prima, armazenamento e transporte do polímero, devem ser avaliados e melhorados continuamente. Assim, será possível minimizar ao máximo a presença de NIAS, garantindo a qualidade de vida e saúde do consumidor final.

7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar os possíveis mecanismos de formação de NIAS detectados por cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de massas (GC-MS) para os diferentes materiais poliméricos;
- Qualificar as NIAS via cromatografia líquida acoplada à espectroscopia de massas (LC-MS);
- Estudar os possíveis mecanismos de formação de NIAS detectados por cromatografia líquida acoplada à espectroscopia de massas (LC-MS) para os diferentes materiais poliméricos;
- Caracterizar os subprodutos dos aditivos utilizados nos variados materiais poliméricos via cromatografia líquida acoplada à espectroscopia de massas (LC-MS);
- Caracterizar subprodutos do processo de polimerização (produção de materiais poliméricos), via cromatografia líquida acoplada à espectroscopia de massas (LC-MS);
- Identificar NIAS diretamente em filmes PELBD aplicados em embalagens de alimentos.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Normas para embalagens de alimentos. Disponível em: <www.portal.anvisa.gov.br>. Acessado em 20 set. 2015.
- AGILENT. Disponível em: <<http://www.agilent.com/home>>. Acesso em 12 out. 2015.
- ALBERTSSON, A. C.; ANDERSON, S. V.; KARLSSON, S. The mechanism of biodegradation of polyethylene. *Polymer Degradation Stability*, vol. 18, 73-87, 1987.
- ALLEN, N. S. Degradation and stabilization of polyolefin. Ed. Applied. Science Publishers, London, 1983.
- ALLEN, N. S.; EDGE, M.; RODRIGUEZ, M.; LIAUW, C. M.; FONTAN, E. Aspects of the thermal oxidation, yellowing and stabilisation of ethylene vinyl acetate copolymer. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 71, 1-14, 2001.
- AMMALA, A.; BATEMAN, S.; DEAN, K.; PETINAKIS, E.; SANGWAN, P.; WONG, S.; YUNG, Q.; YU, L.; PATRICK, C.; LEONG, K. Na overview of degradable and biodegradable polyolefins. *Progress in Polymer Science*, vol. 36, 1015-1049, 2011.
- ANGELONI, L. M. Polímeros obtidos a partir do biodiesel epoxidado dos óleos de ovila e soja: Preparação e Caracterização química e físico-química. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.
- ANJOS, C. F. D-ALMEIDA. Embalagens de alimentos. Resposta Técnica. Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas, 2014.
- ANTHIERENS, T.; BILLIET, L.; DEVLIEGHERE, F.; DU PREZ, F. Poly(butylene adipate) functionalized with quaternary phosphonium groups as potential antimicrobial packaging material. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, vol. 15, 81-85, 2012.
- ASTM-D 12388. Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer. Annual Book of ASTM Standards. Part 35. ASTM. Philadelphia, 1986.
- BACH, C.; DAUCHY, D.; SEVERIN, I.; MUNOZ, J-F.; ETIENNE, S.; CHAGNON, M-C. Effect of temperature on the release of intentionally and/or non-intentionally added substances from polyethylene terephthalate (PET) bottles into water: Chemical analysis and in vitro toxicity. *Food Chemistry*, vol. 139, 672-680, 2013.
- BACH, C.; BAUCHY, X.; SEVERIN, I.; MUNOZ, J-F.; ETIENNE, S.; CHAGNON, M-C. Effect of sunlight exposure on the release of intentionally and/or non-intentionally added substances from polyethylene terephthalate (PET) bottles into water: Chemical analysis and in vitro toxicity. *Food Chemistry*, vol. 162, 63-71, 2014.
- BARÃO, M. Z. Embalagens para produtos alimentícios. Dossiê Técnico. Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas, 2011.
- BARLOW, C. Y.; MORGAN, D. C. Polymer film packing for food: Na environmental assessment. *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 78, 74-80, 2013.

- BERTIN, D.; LEBLANC, M; MARQUE, S. R. A; SIRI, D. Polypropylene degradation: Theoretical and experimental investigation. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 95, 782-791, 2010.
- BRADLEY, E.L., COULIER, L. An investigation into the reaction and breakdown products from starting substances used to produce food contact plastics. Central Science, United Kingdom (UK), 2007.
- BONILLA, A. M.; FERNANDEZ, M. Polymeric materials with antimicrobial activity. *Progress in Polymer Science*, vol. 37, 281-339, 2012.
- BUSOLO, M.A.; LAGARON, J. M. Antioxidant polyethylene films based on a resveratrol containing clay of interest in food packaging application. *Food Packaging and Shelf Life*, vol. 6, 30-41, 2015.
- CANELLA, K. M. N. C.; GARCIA, R. B. Caracterização de quitosona por cromatografia de permeação em gel – Influência do método de preparo e do solvente. *Química Nova*, vol. 24, 13-17, 2001.
- CÁCERES, C. A.; CANEVAROLO, S. V. Degradação de polipropileno durante a extrusão e a geração de compostos orgânicos voláteis. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 19, 79-84, 2009.
- CANEVAROLO, S. V. *Ciência dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. 2ª edição. São Paulo: Câmara Brasileira do Livro, 2006.
- CANNELAS, E.; AZAN, M.; NERIN, C.; MARCEA, P. Partition and diffusion of volatile compounds from acrylic adhesives used for food packaging multilayers manufacturing. *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, 5100-5109, 2010.
- CASTILHOS, A. F. Estudo da influência da adição de copolímero etileno propileno nas propriedades de mistura de poliolefinas oriundos do rejeito de centros de triagem de resíduos sólidos urbanos. Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.
- CHIELLINI, E.; CORTI, A.; D'ANTONE, S.; BACIU. Oxo-biodegradable carbon backbone polymers – Oxidative degradation of polyethylene under accelerated test conditions. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, 2739-2747, 2006.
- COLIN, X.; VERDU, J.; CHIMIE, C. R. Polymer degradation during processing. *Comptes Rendus Chimie*, vol. 9, 1380-1395, 2006.
- COLTRO, L.; MACHADO, M. P. Migração de antioxidante de embalagens plásticas para alimentos. *Polímeros*, vol. 21, 390-397, 2011.
- COSTA, H. M. da; ANDRADE, M. C. de; LESSA, M. D.; RAMOS, V. D. Cinética de cristalização não-isotérmica de resíduos de polietileno de alta densidade (PEAD). *Polímeros*, vol. 24, 2014.
- COUTINHO, F. M.; MELLO, I. L.; MARIA, L. C. S. Polietileno: Principais tipos, Propriedades e Aplicações. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 13, 1-13, 2003.
- DA SILVA, J. C. Desenvolvimento histórico, científico e tecnológico dos polímeros. Trabalho de Conclusão. Universidade Estadual da Paraíba, 2014.
- DA SILVA, M. A. Funcionalização de polietileno e polipropileno por enxertia com ácido itacônico. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.

DALMONIN, E. Avaliação da degradação de polietileno contendo aditivo pró-degradante. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.

DE PAOLI, M-A. Degradação e Estabilização de Polímeros. 2ª edição. Editado por João Carlos de Andrade, 2008.

DEL CARPIO, D. C. F. Degradação físico-química do PVC causada por derivados de petróleo. Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2010.

DOS SANTOS, P. C. Método de cromatografia líquida de alta eficiência com detector evaporativo de espalhamento de luz para a determinação de biciclo [2.2.1] heptano-2,3-dicarboxilato de sódio. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.

ENGLERT, E. J. Proposta de uma metodologia alternativa para verificar a degradação de aditivo à base de fosfito em embalagens de PELBD. Trabalho de Conclusão. Centro Universitário La Salle, 2009.

FECHINE, G. J. M.; SANTOS, J. A. B.; RABELLO, M. S. Avaliação da fotodegradação de poliolefinas através de exposição natural e artificial. Química Nova, vol. 29, 674-680, 2006.

FERNANDES, L. L.. Obtenção da blenda polipropileno reprocessado/poliestireno de alto impacto e seu comportamento diante a radiação UV. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, 2009.

FERNANDES, L. L.; DE FREITAS, C. A.; DERMARQUETTE, N. R.; FECHINE, G. J. M. Estudo do efeito do tipo de polipropileno na fotodegradação da blenda polipropileno/poliestireno de alto impacto. Polímeros, vol. 22, 61-68, 2012.

FERREIRA, M. P. F. Embalagens ativas para alimentos: caracterização e propriedades. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.

FISCHER, E. W. Effect of annealing and temperature on the morphological structure of polymers. Institut für Physikalische Chemie der Universität Mainz, 1972. Disponível em: <<http://pac.iupac.org/publications/pac/pdf/1972/pdf/3101x0113.pdf>> Acessado em 19 out. 2015.

FRANZ, R. Programme on the recyclability of food-packaging materials with respect to food safety considerations: polyethylene terephthalate (PET), paper and board, and plastics covered by functional barriers. Food Addit Contam. Vol. 19, 93-110, 2002.

FONTONELLA, S.; BONHOMME, S.; BRUSSON, J. M.; PITTERI, S.; SAMUEL, G.; PICHON, G.; LACOSTE, J.; FROMAGEOUT, D.; LEMAIRE, J.; BELORT, A. M. Comparison of biodegradation of various polypropylene films containing pro-oxidant additives based on Mg, Mn/Fe or Co. Polymer Degradation and Stability, vol. 98, 875-885, 2013.

FOSTER, R. S. Correlação de propriedades físicas e óticas de filmes planos de PELBD sob diferentes condições de processamento. Trabalho de Conclusão. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.

GALLET, G. ERLANDSSON, B., ALBERTSSON, A.C., KARLSSON, S.; Thermal oxidation of poly(ethylene oxide – propylene oxide – ethylene oxide) triblock

copolymer: focus on low molecular weight degradation products. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 77, 55, 2002.

GASA, J. V.; LIU, Z.; SHAW, M. T. Relationship between density and elongation-at-break of naturally and artificially aged cable materials used in nuclear power plants. *Polymer Degradation Stability*, vol. 87, 77, 2005.

GRILLO, D. C.; CÁCERES, C. A.; CANEVAROLO, S. V. Análise colorimétrica do polipropileno após degradação termomecânica sob múltiplas extrações. 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2011.

GUIMARÃES, C. Espectroscopia Raman e Infravermelho na molécula (4E)-4(E)-3-fenilalilidenomanino)-1,2-dihidro-2,3-dimetil-1-fenilpirazol-5-ona. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Mato Grosso, 2011.

HAIDER, N.; KARLSSON, S. Loss of Chimassorb 944 from LDPE and identification of additive degradation products after exposure to water, air and compost. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 74, 103-112, 2001.

HAMMARLING, L., GUSTAVSSON, H., SVENSSON, K. Migration of bisphenol-A diglycidyl ether (BADGE) and its reaction products in canned foods. *Food Additives Contaminants*, vol. 17, 937-43, 2000.

KHABBAZ, F., ALBERTSSON, A.C., KARLSSON, S.; Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to termo oxidation. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 63, 127, 1999.

KOSTER, S. Safety evaluation strategy of non-intentionally added substances (NIAS). 2012.

KYUNG, W. K.; MIN, J. B.; YOUNG-TECK, K.; KIMMEL, R. M.; COOKSEY, K.; PARK, S. I. Antimicrobial activity against foodborne pathogens of chitosan biopolymer films of different molecular weights. *Food Science Technology*, 44, 565, 2011.

LAHIMER, M. C.; AYED, N.; HORRICHE, J.; BELGAIED, S. Characterization of plastic packaging additives: Food contact, stability and toxicity. *Arabian Journal of Chemistry*, 2013.

LOPES, V. C. P. Foto e Biodegradação de PEBD, PHB e suas blendas. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de São Paulo, 2011.

MANO, E. B. Polímeros como materiais de engenharia. Editora Edgard Blüder. São Paulo, 1991.

MANRICH, S. Processamento de Termoplásticos: Rosca única, extrusão e Matrizes, Injeção e Moldes. São Paulo. Editora Artiliber, 2005.

MARTINS, B. H. Aspectos químicos e potencial de sequestro de carbono em áreas sob diferentes manejos de solo. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2013.

MENG, X.; GONG, W.; XIN, Z.; CAI, Z. Study on the antioxidant activities of benzofuranones in melt processing of polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, 2888-2893, 2006.

- MESQUITA, F. A. Modificação das propriedades do polietileno de alta densidade por diferentes condições de extrusão. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, 2010.
- MONTAGNA, L. S. Desenvolvimento de polipropileno ambientalmente degradável. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.
- MÜNSTEDT, H. Rheological experiments as a versatile tool to analyse long-chain branches in polymers. *Polymers Pre Prints* (American Chemical Society, Division of polymer Chemistry), vol. 49, 81-82, 2008.
- NASCIMENTO, E.; PINHEIRO, L. A. Estudo da degradação termo-oxidativa do polietileno de alta densidade. *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros*, 2009.
- NERIN, C., ALFARO, P., AZNAR, M., DOMEÑO, C. The challenge of identifying non-intentionally added substances from food packaging materials: A review. *Analytica Chimica Acta*, vol. 775, 14-24, 2013.
- POSPISIL, J. Degradation and aging of polymer blends: thermomechanical and thermal degradation. *Polymer Degradation Stability*, vol. 65, 405-414, 1999.
- RABECK, J. F. *Polymer photodegradation*, Chapman C. Hall, London, 1995.
- RABELLO, M. S. *Aditivação de Polímeros*. São Paulo. Editora Artliber, 2000.
- RABELLO, M.S.; J. R. WHITE. Fotodegradação do polipropileno. Um processo essencialmente heterogêneo. *Polímeros: Ciência e tecnologia – Abr/Jun*, 1997.
- ROCHA, M. C. G.; COUTINHO, F. M. B.; BALKE, S. Índice de fluidez: uma variável de controle de processos de degradação controlada de polipropileno por extrusão reativa. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, jul/set, 1994.
- ROSA, D. S.; FILHO, R. P. *Biodegradação: Um ensaio com polímeros*. 1ª edição Itatiba, São Paulo. Editora Moara, 2003.
- SACRISTÁN, M. ; RONDA, J. C.; GALIA, M; CÁDIZ, V. Synthesis and properties of baron-containing soybean oil based thermosetting copolymers. *Polymer*, vol. 51, 6099-6106, 2010.
- SADI, R. K. Estudo da compatibilização e da degradação de blendas polipropileno/poli (3-hidroxibutirato) (PP/PHB). Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2010.
- SCHNEIDER, C. G. Utilização de crisólita modificada quimicamente como carga em polietileno de alta densidade. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.
- SHIMADZU. Disponível em: <<http://www.shimadzu.com.br/>>. Acesso em 12 out. 2015.
- SHUBHRA, Q. T. H.; ALAM, A. K. M. M.; KHAN, M. A.; SAHA, D.; GAFUR, M. A. Study on the mechanical properties, environmental effect, degradation characteristics and ionizing radiation effect on silk reinforced polypropylene/ natural rubber composite. *Composites: Part A*, vol. 41, 1587-1596, 2010.
- SILVA, J. L. Modelagem e simulação de reatores autoclave para produção de PEBD. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.

SILVA, C. M. da. Estudo de formação de ramificações de cadeia longa (LCB) em PEAD para filmes produzidos com tecnologia fase gás. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.

SMALL, P. A. Long chain branching in polymers. *Advances in Polymer Science*, vol. 11, 1-64, 1975.

STEIN, D.; STEVERSON, D. A high performance phosphite stabilizer. *Journal of Vinyl e Additive Technology*, Vol. 6, 129-137, 2000.

UEKI, M. M.; ZANIN, M. Influência de aditivos na rigidez dielétrica do polietileno de alta densidade. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 1997.

WATERS. Disponível em: <http://www.waters.com/waters/home.htm?locale=pt_BR> Acesso em: 12 out. 2015.

WAN, A. A.; SINGH, P.; LANGOWSKI, H. –C. Food Technologies: Packaging. In: Motarjemi Y, editor. *Encyclopedia of food safety*. Waltham: Academic Press, 211-218, 2014.

WAGNER, C. Non-intentionally added substances (NIAS). 2014. Disponível em: <<http://www.foodpackagingforum.org/food-packaging-health/non-intentionally-added-substances-nias>>. Acesso em 19 out. 2015.

WIDEN, H., LEUFVÉN, A., NIELSEN, T. Identification of chemicals, possibly originating from misuse of refillable PET bottles, responsible for consumer complaints about off-odours in water and soft drinks. *Food Addit Contam*, vol. 22, 681-92, 2005.

XANTHOS, M. Recycling of the #5 Polymer. *Science*, vol. 337, 700-2, 2012.

XU, S.; LI, J.; CHEN, L. X. Molecularly imprinted polymers by resersible addition - fragmentation chain transfer precipitation polymerization for preconcentration of atrazine in food matrices. *Talanta*, vol. 85, 282-289, 2011.

ZWEIFEL, H. *Plastics Additives Handbook*. Ciba, 5th edition, 2000.

ANEXO A – TABELAS DE ANÁLISE COLORIMÉTRICA

Tabela 19: Amarelecimento (YI) e brancura (WI) das amostras PELBD1

PEBDL1				
Tempo (meses)	Envelhecimento natural		Envelhecimento acelerado	
	YI	WI	YI	WI
0	-1,69 ± 0,06	63,64 ± 0,14	-1,69 ± 0,06	63,64 ± 0,14
1	-1,64 ± 0,03	63,53 ± 0,03	-1,07 ± 0,02	62,64 ± 0,05
2	-1,63 ± 0,03	63,52 ± 0,03	-0,71 ± 0,02	60,58 ± 0,09
3	-1,59 ± 0,05	63,51 ± 0,05	0,08 ± 0,03	59,23 ± 0,05

Tabela 20: Amarelecimento (YI) e brancura (WI) das amostras de PELBD2

PEBDL2				
Tempo (meses)	Envelhecimento natural		Envelhecimento acelerado	
	YI	WI	YI	WI
0	-36,1 ± 0,13	148,5 ± 0,29	-36,1 ± 0,13	148,5 ± 0,29
1	-36,1 ± 0,02	148,4 ± 0,05	-35,9 ± 0,01	146,5 ± 0,04
2	-35,9 ± 0,04	147,9 ± 0,09	-35,1 ± 0,04	145,3 ± 0,08
3	-35,4 ± 0,04	146,8 ± 0,04	-34,1 ± 0,02	144,1 ± 0,02

ANEXO B – TABELAS DE REOMETRIA ROTACIONAL COM VARIAÇÃO DE FREQUÊNCIA (DSR)

Tabela 21: Viscosidade complexa em função da frequência angular PELBD 1 – Exposição natural

Angular Frequency	Complex Viscosity	Complex Viscosity	Complex Viscosity	Complex Viscosity
[rad/s]	[Pa·s]	[Pa·s]	[Pa·s]	[Pa·s]
Exposição	0 mês	1 mês	2 meses	3 meses
0,0938	6,46E+03	6,74E+03	6,54E+03	6,33E+03
0,14	6,47E+03	6,74E+03	6,55E+03	6,35E+03
0,209	6,44E+03	6,68E+03	6,53E+03	6,32E+03
0,312	6,37E+03	6,55E+03	6,44E+03	6,25E+03
0,465	6,28E+03	6,38E+03	6,34E+03	6,16E+03
0,694	6,17E+03	6,21E+03	6,21E+03	6,06E+03
1,04	6,06E+03	6,04E+03	6,07E+03	5,93E+03
1,55	5,92E+03	5,84E+03	5,91E+03	5,79E+03
2,31	5,73E+03	5,62E+03	5,74E+03	5,62E+03
3,45	5,51E+03	5,36E+03	5,54E+03	5,42E+03
5,14	5,27E+03	5,08E+03	5,29E+03	5,18E+03
7,68	4,97E+03	4,78E+03	4,98E+03	4,89E+03
11,5	4,62E+03	4,45E+03	4,63E+03	4,57E+03
17,1	4,24E+03	4,08E+03	4,25E+03	4,20E+03
25,5	3,82E+03	3,67E+03	3,83E+03	3,79E+03
38,1	3,38E+03	3,24E+03	3,39E+03	3,36E+03
56,8	2,93E+03	2,81E+03	2,95E+03	2,93E+03
84,8	2,50E+03	2,39E+03	2,52E+03	2,50E+03
127	2,10E+03	1,99E+03	2,10E+03	2,09E+03
189	1,72E+03	1,64E+03	1,72E+03	1,71E+03
282	1,39E+03	1,32E+03	1,39E+03	1,38E+03
421	1,11E+03	1,05E+03	1,10E+03	1,09E+03
628	8,76E+02	8,28E+02	8,56E+02	8,47E+02

Tabela 22: Viscosidade complexa em função da frequência angular PELBD 1 – Exposição acelerada

Angular Frequency	Complex Viscosity	Complex Viscosity	Complex Viscosity	Complex Viscosity
[rad/s]	[Pa·s]	[Pa·s]	[Pa·s]	[Pa·s]
Exposição	0 mês	1 mês	2 meses	3 meses
0,0938	6,46E+03	6,52E+03	6,65E+03	6,45E+03
0,14	6,47E+03	6,54E+03	6,65E+03	6,46E+03
0,209	6,44E+03	6,52E+03	6,60E+03	6,41E+03
0,312	6,37E+03	6,43E+03	6,48E+03	6,33E+03
0,465	6,28E+03	6,31E+03	6,35E+03	6,20E+03
0,694	6,17E+03	6,17E+03	6,19E+03	6,08E+03
1,04	6,06E+03	6,02E+03	6,01E+03	5,93E+03
1,55	5,92E+03	5,85E+03	5,83E+03	5,77E+03
2,31	5,73E+03	5,69E+03	5,63E+03	5,59E+03
3,45	5,51E+03	5,49E+03	5,41E+03	5,39E+03
5,14	5,27E+03	5,25E+03	5,15E+03	5,14E+03
7,68	4,97E+03	4,97E+03	4,84E+03	4,85E+03
11,5	4,62E+03	4,65E+03	4,50E+03	4,51E+03
17,1	4,24E+03	4,27E+03	4,11E+03	4,13E+03
25,5	3,82E+03	3,85E+03	3,71E+03	3,73E+03
38,1	3,38E+03	3,42E+03	3,28E+03	3,30E+03
56,8	2,93E+03	2,97E+03	2,84E+03	2,87E+03
84,8	2,50E+03	2,53E+03	2,42E+03	2,45E+03
127	2,10E+03	2,11E+03	2,02E+03	2,05E+03
189	1,72E+03	1,73E+03	1,66E+03	1,68E+03
282	1,39E+03	1,38E+03	1,34E+03	1,35E+03
421	1,11E+03	1,09E+03	1,06E+03	1,07E+03
628	8,76E+02	8,33E+02	8,26E+02	8,36E+02

Tabela 23: Viscosidade complexa em função da frequência angular PELBD 2 – Exposição natural

Angular Frequency	Complex Viscosity	Complex Viscosity	Complex Viscosity	Complex Viscosity
[rad/s]	[Pa·s]	[Pa·s]	[Pa·s]	[Pa·s]
Exposição	0 mês	1 mês	2 meses	3 meses
0,0938	7,18E+03	7,51E+03	7,56E+03	7,39E+03
0,14	7,10E+03	7,44E+03	7,48E+03	7,32E+03
0,209	7,01E+03	7,35E+03	7,39E+03	7,24E+03
0,312	6,89E+03	7,23E+03	7,26E+03	7,11E+03
0,465	6,73E+03	7,06E+03	7,10E+03	6,95E+03
0,694	6,54E+03	6,84E+03	6,88E+03	6,74E+03
1,04	6,28E+03	6,61E+03	6,63E+03	6,49E+03
1,55	6,01E+03	6,30E+03	6,33E+03	6,20E+03
2,31	5,69E+03	5,95E+03	5,97E+03	5,85E+03
3,45	5,35E+03	5,56E+03	5,58E+03	5,47E+03
5,14	4,97E+03	5,13E+03	5,17E+03	5,06E+03
7,68	4,55E+03	4,70E+03	4,73E+03	4,63E+03
11,5	4,10E+03	4,24E+03	4,27E+03	4,17E+03
17,1	3,66E+03	3,78E+03	3,81E+03	3,71E+03
25,5	3,21E+03	3,31E+03	3,34E+03	3,26E+03
38,1	2,77E+03	2,86E+03	2,88E+03	2,82E+03
56,8	2,35E+03	2,43E+03	2,45E+03	2,40E+03
84,8	1,97E+03	2,04E+03	2,05E+03	2,01E+03
127	1,62E+03	1,68E+03	1,69E+03	1,66E+03
189	1,31E+03	1,36E+03	1,37E+03	1,35E+03
282	1,05E+03	1,09E+03	1,10E+03	1,08E+03
421	8,28E+02	8,65E+02	8,71E+02	8,51E+02
628	6,43E+02	6,77E+02	6,86E+02	6,65E+02

Tabela 24: Viscosidade complexa em função da frequência angular PELBD 2 – Exposição acelerada

Angular Frequency	Complex Viscosity	Complex Viscosity	Complex Viscosity	Complex Viscosity
[rad/s]	[Pa·s]	[Pa·s]	[Pa·s]	[Pa·s]
Exposição	0 mês	1 mês	2 meses	3 meses
0,0938	7,18E+03	7,31E+03	7,39E+03	7,60E+03
0,14	7,10E+03	7,24E+03	7,31E+03	7,53E+03
0,209	7,01E+03	7,15E+03	7,22E+03	7,44E+03
0,312	6,89E+03	7,03E+03	7,09E+03	7,32E+03
0,465	6,73E+03	6,86E+03	6,93E+03	7,16E+03
0,694	6,54E+03	6,66E+03	6,73E+03	6,94E+03
1,04	6,28E+03	6,42E+03	6,47E+03	6,70E+03
1,55	6,01E+03	6,12E+03	6,18E+03	6,40E+03
2,31	5,69E+03	5,79E+03	5,85E+03	6,03E+03
3,45	5,35E+03	5,43E+03	5,50E+03	5,64E+03
5,14	4,97E+03	5,03E+03	5,11E+03	5,22E+03
7,68	4,55E+03	4,60E+03	4,68E+03	4,77E+03
11,5	4,10E+03	4,16E+03	4,23E+03	4,30E+03
17,1	3,66E+03	3,71E+03	3,77E+03	3,83E+03
25,5	3,21E+03	3,25E+03	3,31E+03	3,35E+03
38,1	2,77E+03	2,80E+03	2,86E+03	2,90E+03
56,8	2,35E+03	2,39E+03	2,43E+03	2,46E+03
84,8	1,97E+03	2,00E+03	2,03E+03	2,06E+03
127	1,62E+03	1,65E+03	1,67E+03	1,70E+03
189	1,31E+03	1,34E+03	1,36E+03	1,38E+03
282	1,05E+03	1,08E+03	1,09E+03	1,11E+03
421	8,28E+02	8,52E+02	8,53E+02	8,84E+02
628	6,43E+02	6,65E+02	6,59E+02	7,01E+02

ANEXO C – TERMOGRAMAS DAS AMOSTRAS PELBD1 E PELBD2 RELATIVOS À Tm2 (DSC)

Figura 46: Termogramas das amostras PELBD1 por exposição natural – Tm2

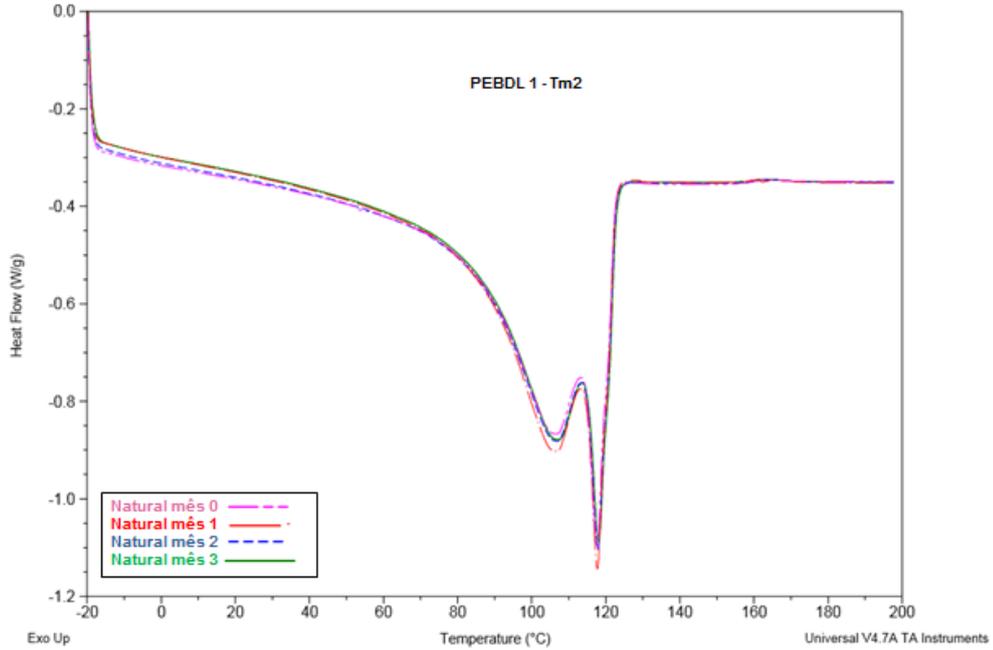


Figura 47: Termogramas das amostras PELBD1 por exposição acelerada – Tm2

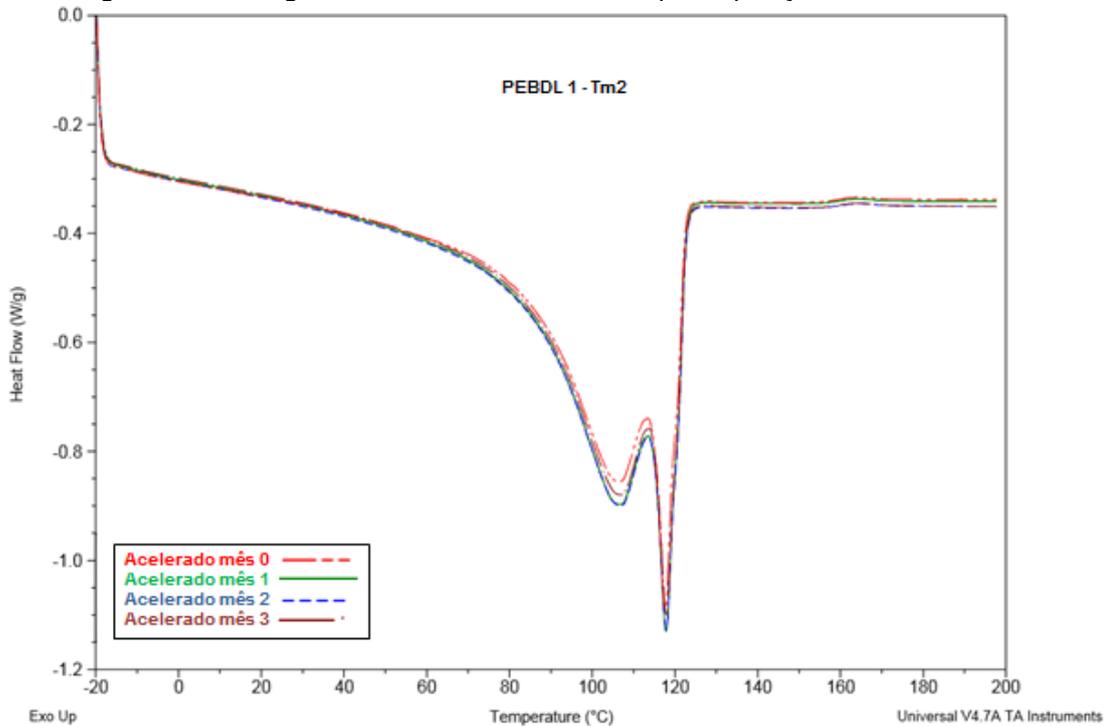


Figura 48: Termogramas das amostras PELBD2 por exposição natural – Tm2

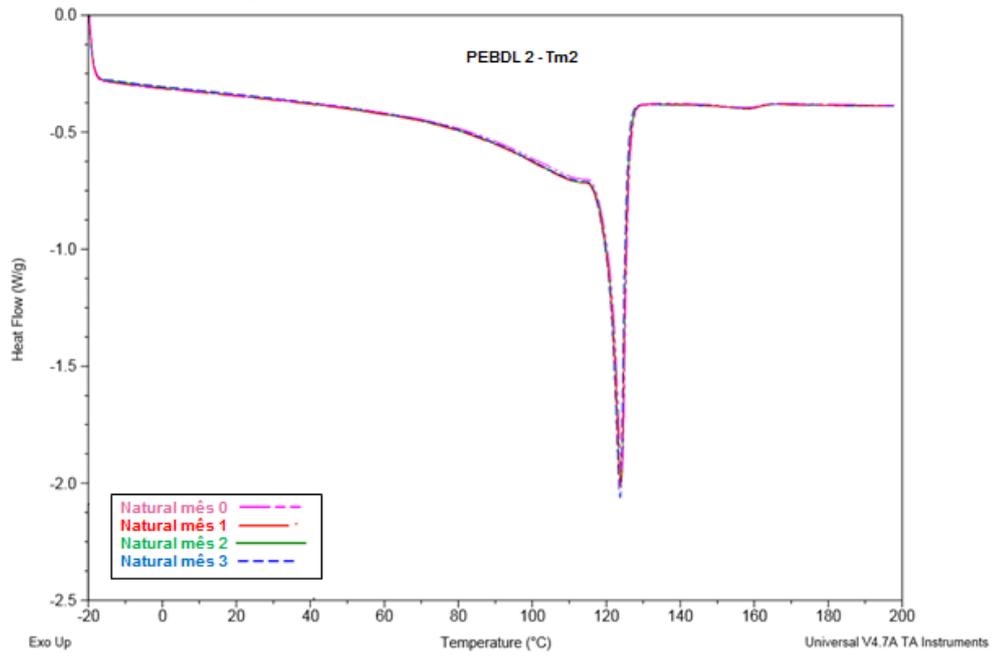


Figura 49: Termogramas das amostras PELBD2 por exposição acelerada – Tm2

