



**Universidade Federal do ABC**



**PET RECICLADO PARA CONTATO COM ALIMENTO E A AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO NA PRESENÇA  
DE CONTAMINANTE**

**ÉDER COSTA OLIVEIRA**

**ORIENTADOR:  
PROFA. DRA. SANDRA ANDREA CRUZ**

**SANTO ANDRÉ  
2014**





**Universidade Federal do ABC**



**PET RECICLADO PARA CONTATO COM ALIMENTO E A AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO NA PRESENÇA  
DE CONTAMINANTES**

**ÉDER COSTA OLIVEIRA**

**TESE APRESENTADA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA A  
OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM NANOCIÊNCIAS E  
MATERIAIS AVANÇADOS.**

**ORIENTADOR:  
PROFA. DRA. SANDRA ANDREA CRUZ**

**SANTO ANDRÉ  
2014**





## **DEDICATÓRIA**

Aos meus pais Jair e Idelma, Senhor e Senhora de exemplos, dedicação e trabalho. À minha irmã Ana Paula e às minhas queridas sobrinhas Annelisa e Ana Júlia.

## AGRADECIMENTOS

*O desenvolvimento desse trabalho só foi possível graças à ajuda, contribuição, apoio e incentivo de várias pessoas e instituições.*

*Agradeço à minha orientadora, Professora Dra Sandra Andrea Cruz, em vários aspectos; no aceite para minha orientação desde a dissertação do Mestrado ao Doutorado, pela agradável convivência e claro, pela incansável paciência.*

*Aos queridos amigos do Grupo de Pesquisa e Reciclagem de Polímeros (GPRPol). Pamela, Paulo, Lays, Juliana, Aline e Fabíula que, sem a ajuda e amizade teriam tornado o desenvolvimento desse trabalho mais árduo e as participações de congressos menos vibrantes.*

*Ao Junin pelo companheirismo nas horas boas e ruins.*

*À UFABC e a CAPES pelo auxílio financeiro prestado.*

*Ao CNPq pela bolsa de doutorado Sandwich concedida.*

*À Profa Dra Cristina Nerín em permitir meu acesso por um ano no Grupo Universitário de Investigação Analítica (GUIA) da Universidade de Zaragoza na Espanha. Pela importante contribuição na minha formação acadêmica, orientação e divulgação dos trabalhos.*

*Aos queridos amigos que conquistei durante a minha jornada na Unizar os quais me auxiliaram constantemente no decorrer das atividades experimentais. Pilar, Marga, Jesus Salafranca, Martita, Isa, Paula, Magda, Daniel, Yolanda, Riccardo e o Andrea. Agradecimento muito especial para a Juliana Felix, que muito bem me recebeu na minha chegada a Zaragoza, durante minhas atividades iniciais e também pela amizade, apoio e agradável convivência. Ao Milton pela incansável paciência, instruções e constante ajuda no laboratório. Ao querido amigo Davison Pezo, só tenho também a agradecer pela ajuda com as membranas, excelente convívio, caipirinhas e churrascos.*

*À Mossi & Ghisolfi pelo fornecimento das amostras.*

*Ao professor Mário Bica do Instituto de Física da Unicamp pelas contribuições no desenvolvimento da parte inicial do trabalho iniciado no Mestrado.*

*À Márcia do Instituto de Química da Unicamp pela ajuda nas análises de infravermelho.*

*Ao Ângelo Gobbi do Laboratório de Microfabricação do (LMF) do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) em Campinas, pelos valiosos ensinamentos nos processos de deposição a plasma e a Maria Helena na ajuda nos ensaios de Perfilometria.*

*Ao professor Eduardo Granado em disponibilizar o Raman e ao seu aluno Ulisses em ajudar na operação deste equipamento no Instituto de Física Quântica da Unicamp.*

*À empresa Rhodia pelo fornecimento do espaço para instalação do reator e ao Aires pela ajuda durante o processo de contaminação.*

*Aos técnicos Arnaldo, Vanderlei, Rogério e a Lilian pela ajuda no Laboratório Didático da UFABC.*

*Ao Dalcin pela ajuda com o equipamento de Pós-Condensação.*

*À Juliana Lima nas análises de MEV.*

*À Lays pela ajuda nas análises e discussões das análises térmicas.*

*À Central Multiusuário da UFABC.*



# **PET RECICLADO PARA CONTATO COM ALIMENTO E A AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO NA PRESENÇA DE CONTAMINANTES**

**Éder Costa Oliveira**

## **RESUMO**

Atualmente, o uso do poli (tereftalato de etileno) (PET) no segmento de embalagens vem gerando graves problemas ambientais devido ao seu descarte inadequado e ao aumento na sua participação na composição dos resíduos sólidos urbanos. Este problema é o emprego da reciclagem desse material. Apesar da reciclagem deste polímero estar se consolidando no Brasil, o uso de polímeros reciclados para contato com alimento é restringido pelas agências reguladoras que impõem exigências para assegurar a saúde do consumidor. Por esse motivo, as agências recomendam o emprego de tecnologias capazes de demonstrar a descontaminação do material reciclado e/ou o impedimento da migração de substâncias tóxicas. Assim, neste trabalho foi investigado o uso de PET reciclado para contato alimentício. Com esse intuito, a tese foi dividida em três estudos principais. O primeiro consistiu em expor o polímero à contaminação forçada, conforme recomendam as agências reguladoras. Posteriormente as amostras foram submetidas aos processos de reciclagem e repolimerização sendo avaliada a descontaminação em cada etapa por meio de ensaios de extração dos contaminantes usando simulantes de alimento. Foram utilizadas as técnicas de microextração em fase sólida e fase líquida com membrana porosa para pré-concentração dos contaminantes, os quais foram posteriormente analisados por cromatografia gasosa. Por meio das quantificações dos contaminantes após os ensaios de extração foi possível verificar 90% de eficiência na descontaminação após extrusão e 100% após repolimerização para maioria dos contaminantes. No segundo estudo foi avaliada as propriedades de barreira de filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) depositados na superfície de PET contaminado. Foi verificado após ensaios de migração em simulantes de alimento que os filmes de a-C:H atuaram como propriedade de barreira. No entanto, a superfície de algumas amostras dos filmes de a-C:H foi comprometida pela

formação de microtrincas. Por fim, foi investigada a influência dos contaminantes bem como da reciclagem e repolimerização nos processos degradativos do PET. Por meio das análises de índice de fluidez e viscosidade intrínseca foi possível verificar a redução da massa molar e por meio das análises de termogravimetria diminuição nos valores da temperatura do início de perda de massa nas amostras de PET contaminadas e contaminadas/reprocessadas. Mostrando que a presença de contaminantes residuais promoveu a degradação do polímero após contaminação a qual foi mais acentuada após contaminação/extrusão. Ainda, os resultados das análises após processo de repolimerização mostraram que a repolimerização promoveu aumento da massa molar e melhorias nas propriedades térmicas.

Palavras-chave: PET, reciclagem, barreira funcional, migração, degradação.

# **RECYCLED PET FOR FOOD CONTACT AND EVALUATION OF DEGRADATION IN THE PRESENCE CONTAMINANTS**

**Éder Costa Oliveira**

## **ABSTRACT**

Nowadays, the use of poly (ethylene terephthalate) (PET) in the packaging market has been causing environmental impacts due improper disposal and increased participation in the composition of municipal solid waste. One of the alternatives to reduce this environmental impact is the use of recycled PET for food packaging applications. However, the use of recycled polymers in contact with food must comply with certain requirements according to legislation. Among the requirements, the recycled material must not contain toxic substances that can migrate from the packaging into food and affect the consumers' health. Thus, these legislations recommend the use of technologies to demonstrate decontamination of recycled material and / or prevention of migration of toxic substances to the health of the consumer. In order to investigate the use of recycled PET for food contact, this work has been segmented into three main studies. Firstly, the polymer was contaminated as recommended by legislation to simulate the worst case of misuse of PET packaging post consumer. Then, the contaminated PET samples were recycled and repolymerized and the decontamination efficiency of the recycling process were performed using different food simulants. Hollow fiber liquid phase microextraction and solid phase microextraction methods were used for pre-concentration of contaminants. Analysis by gas chromatography were carried out. The results of the extractability studies indicated 90% efficiency in decontamination after extrusion and 100% after repolymerization. In the second study, the contaminated PET samples were coated with amorphous carbon hydrogenated thin films (a-C:H) by plasma deposition to evaluate as a functional barrier. Then barrier properties were also evaluated using migration tests. The results showed that a-C:H films have good barrier properties for most of the evaluated compounds. However, the presence of a network of cracks some samples of a-C:H along the surface were verified. Finally,

the influence of contamination on the degradation of the polymer was investigated. Through the melt flow index and intrinsic viscosity analyzes it was possible to check the reduction in molecular weight and decrease in the values of the weight loss by thermogravimetric analysis of contaminated and contaminated/reprocessed PET samples. Showing that the presence of residual contaminants has promoted the degradation of the polymer after contamination which was more pronounced after contamination/extrusion. Furthermore, after repolymerization process caused increased molar mass and improvements in thermal properties.

Keywords: PET, recycling, functional barrier, migration, degradation.

## Sumário

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>26</b>
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>29</b>
2.1. Panorama da indústria de polímeros e o setor de embalagens	30
2.1.1. Aspectos gerais sobre embalagens	32
2.1.2. Os resíduos sólidos urbanos	34
2.2. Interações embalagem alimento	36
2.2.1. Mecanismos de migração	39
2.2.2. Fatores que influenciam na migração	43
2.3. Legislações sobre o uso de embalagens plásticas para contato direto com alimento	44
2.4. Poli(tereftalato de etileno) reciclado para contato alimentício	48
2.4.1. Tecnologias para viabilizar o uso de polímero reciclado para alimento	52
2.4.1.1. Processo de reciclagem	53
2.4.1.2. Barreiras funcionais	56
2.4.1.2.1. Filmes de a-C:H	58
2.5. Métodos analíticos para avaliação de tecnologias de descontaminação do polímero e barreiras funcionais	64
2.5.1. Microextração na Fase Sólida	66
2.5.2. Extração Líquida por Membrana Porosa	69
2.6. Degradação Polimérica	72
2.6.1. Degradação do PET	73
2.6.1.1. Pós Condensação no Estado Sólido	79
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>81</b>
3.1. Delineamento do trabalho	81
3.2. MATERIAIS	86
3.3. MÉTODOS	87
3.3.1. Etapa A: Avaliação dos processos de reciclagem e SSP na descontaminação do polímero	87
3.3.1.1. Processo de contaminação	87
3.3.1.2. Recuperação e reprocessamento do PET contaminado	90
3.3.1.3. Processo de SSP	91
3.3.1.4. Extração dos contaminantes	91
3.3.1.5. Procedimentos analíticos	94
3.3.2. Etapa B: Avaliação das propriedades de barreira e envelhecimento acelerado dos filmes finos de a-C:H depositado por PECVD em PET	100

3.3.2.1.	Processos de deposição de filmes finos de DLCH e PLCH-----	100
3.3.2.1.1.	Análises das espessuras dos filmes de a-C:H por perfilometria -----	102
3.3.2.1.2.	Análises das estruturas químicas dos filmes de a-C:H por IRRAS e Raman-----	103
3.3.2.2.	Avaliação das propriedades de barreira dos filmes DLCH e PLCH aos contaminantes-----	104
3.3.2.3.	Avaliação do desempenho dos filmes de a-C:H frente o envelhecimento acelerado -----	108
3.3.2.3.1.	Teste de adesão-----	109
3.3.2.3.2.	Ângulo de contato-----	109
3.3.2.3.3.	Microscopia eletrônica de varredura -----	110
3.3.3.	Etapa C: Avaliação dos processos degradativos-----	110
3.3.3.1.	Índice de Fluidez-----	111
3.3.3.2.	Viscosidade Intrínseca -----	111
3.3.3.3.	Análise termogravimétrica -----	113

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÕES----- 113**

### **4.1. Etapa A: Avaliação dos processos de reciclagem e SSP na descontaminação do polímero -----113**

4.1.1.	Seleções do solvente para microextração por HF-LPME -----	114
4.1.2.	Avaliação das características analíticas dos métodos SPME-CG-MS, GC-MS, GC-FID, GC-ECD -----	118
4.1.3.	Migrações após reprocessamento e repolimerização por SSP do PETc-----	125

### **4.2. Etapa B Avaliação das propriedades de barreira e envelhecimento acelerado dos filmes finos de a-C:H depositado por PECVD em PET -----142**

4.2.1.	Análises de espessura-----	143
4.2.2.	Análises estruturais-----	145
4.2.3.	Envelhecimento acelerado-----	148
4.2.3.1.	Teste da fita adesiva-----	148
4.2.3.2.	Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura -----	157
4.2.3.3.	Análises por ângulo de contato -----	162
4.2.4.	Avaliação das propriedades de barreira dos filmes a-C:H-----	168

### **4.3. Etapa C: Avaliação dos processos degradativos na presença de contaminantes -----191**

4.3.1.	Índice de fluidez-----	191
4.3.2.	Viscosidade intrínseca -----	194
4.3.3.	Termogravimetria-----	195

## **5. CONCLUSÕES ----- 200**

## **6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ----- 203**

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Simulantes de alimentos para ensaios de migração segundo o regulamento europeu (UE) nº 10/2011. ....	46
Tabela 2- Condições de tempo de temperatura dos ensaios de migração segundo o regulamento europeu nº 10/2011 <sup>9</sup> .....	47
Tabela 3- Contaminantes e propriedades físico-químicas utilizados para simular o pior caso de contaminação de polímeros. ....	51
Tabela 4 - Nomenclatura adotada para descrição das amostras.....	82
Tabela 5 - Contaminantes estipulados pela FDA para o processo de contaminação forçada. ....	89
Tabela 6 - Classificação dos alimentos/simulantes e condições empregados para realização dos ensaios de extração. ....	92
Tabela 7 – Parâmetros de deposição para a síntese de filmes de a-C:H por PECVD. ....	101
Tabela 8 - Condições de tempo e temperatura para o ensaio de envelhecimento acelerado. ....	108
Tabela 9 - Parâmetros analíticos para cada contaminante na presença dos solventes orgânicos obtidos por CG-FID e CG-ECD.....	114
Tabela 10 - Propriedades físico-químicas (25°C) dos solventes orgânicos avaliados para HF-LPME.....	116
Tabela 11 - Parâmetros analíticos obtidos após microextração usando éter dibutílico através da HF-LPME seguidos das análises por CG-FID/ECD. As concentrações estão expressas em µg de contaminante por Kg de simulante alimentício. * significa que o contaminante não foi avaliado. ....	120
Tabela 12 - Parâmetros analíticos obtidos após o método de pré-concentração por SPME-CG-MS. As concentrações estão expressas em µg de contaminante por Kg de simulante alimentício * significa que o contaminante não foi avaliado.....	121
Tabela 13 - Parâmetros analíticos do método GC-MS/ECD utilizados para quantificação dos contaminantes no simulante isooctano. ....	122

Tabela 14 - Resultados dos ensaios de migração das amostras de PET na condição de ensaio 10 dias a 40°C para simulantes aquosos e 2 dias a 20°C para simulante não aquoso. As concentrações estão expressas em µg de contaminante por quilograma, de simulante de alimento (µg/Kg) ± o desvio padrão. \* significa valores abaixo do LD. .... 126

Tabela 15 - Resultados dos ensaios de migração das amostras de PET na condição de ensaio 2 horas a 70°C para todos os simulantes. As concentrações estão expressas em µg de contaminante por quilograma de simulante de alimento (µg/Kg) ± o desvio padrão. \* significa valores abaixo do LD. .... 127

Tabela 16 - Porcentagem de descontaminação após as etapas de contaminação e extrusão (PETcr) e SSP (PETp) em diferentes condições de tempo e temperatura ..... 140

Tabela 17 - Valores médios de espessuras estabelecidos para cada condição em relação aos tempos de deposição por PECVD. .... 144

Tabela 18 - Resultados dos níveis de adesão entre os filmes de a-C:H e PETp após ensaios de envelhecimento acelerado usando diferentes condições de tempo, temperatura e líquidos simulantes de alimento. Nível 1-boa adesão. Nível 2-adesão regular. Nível 3-pobre adesão. .... 155

Tabela 19 - Valores médios de ângulo de contato, com seus respectivos desvios padrão, para amostras de PET previamente tratadas com plasma oxigênio por 2,5 minutos e recobertas com filmes DLCH e PLCH com espessuras de 100, 250 e 500 nm. .... 162

Tabela 20 - Valores médios com os respectivos desvios padrão (±DP) de (η), em dL/g, e Mn, em g/mol, para as amostras de PET, PETc, PETcr, PETr, PETp e PETncp. .... 194

Tabela 21 - Temperaturas de início de perda de massa (Ti), temperatura de velocidade máxima de perda de massa (Tmáx) e a diferença entre o valor de Ti e Tmax (ΔT) obtidos a partir dos termogramas de TGA. .... 198



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produção mundial de polímeros por país e região, em 2012. NAFTA (Tratado Americano de Livre Comércio). CEI (Comunidade dos Estados Independentes). ....	30
Figura 2– Principais setores consumidores de transformados plásticos no Brasil. ....	31
Figura 3 - Participação de diferentes tipos de materiais utilizados para produção de embalagens. ....	33
Figura 4 - (a) Composição mássica dos RSUs em sistemas de coleta seletiva no Brasil, em 2012. (b) Composição mássica dos polímeros mais coletados no mesmo período. ....	35
Figura 5- Esquema das possíveis interações entre ambiente, embalagem e alimento.(Adaptado).....	37
Figura 6 - Esquema do processo de migração em um sistema polímero e alimento. ....	41
Figura 7- Síntese do PET via ácido tereftálico.....	49
Figura 8 - Ilustração de embalagens multicamadas. (a) Embalagem tricamadas intercaladas por polímero virgem/reciclado/virgem. (b) Embalagem bicamada compostas por polímero virgem e reciclado.....	57
Figura 9 - Representação esquemática de um sistema PECVD <sup>89</sup> .....	59
Figura 10 - Esquema para geração de plasma utilizando microondas para formação de filmes tipo DLC (Adaptado). ....	61
Figura 11 - Configuração do sistema de HF-LPME proposto por Vora-Adisak e Varanusupakul para microextração de THMs em água.....	71
Figura 12 - Reação de hidrólise de PET. ....	74
Figura 13 -Processo auto-catalítico na degradação do PVC.....	75
Figura 14 - Reação de degradação do PVAc com formação de duplas ligações e ácido acético. ....	75

Figura 15 - Mecanismo da quebra da ligação C-O em PET, com a formação de um estado de transição com um anel de seis membros. ....	76
Figura 16 - Reação de degradação do PET por fotólise, mostrando a formação de radicais livres pela quebra da ligação C-H. ....	76
Figura 17 - Reações de transesterificação (a) e esterificação (b) do PET. ....	79
Figura 18 - Fluxograma da Etapa A desenvolvida para avaliação da descontaminação de amostras PET por meio dos processos convencionais de reciclagem e SSP. ....	83
Figura 19 - Fluxograma experimental da Etapa B para avaliação das propriedades de barreira de filmes de a-C:H depositados por PECVD na superfície de PETc e ensaios de envelhecimento acelerado. ....	84
Figura 20 - Fluxograma da Etapa C desenvolvida para avaliação da degradação decorrente da contaminação do PET. ....	85
Figura 21 - Sistema utilizado para contaminação das amostras de PET <i>flake</i> . ....	88
Figura 22 - Lavadora utilizada para lavagem da amostra de PETc. ....	90
Figura 23- Fluxograma das etapas de reprocessamento e análises de extração das amostras poliméricas de PET. ....	93
Figura 24 - Aparato experimental do sistema semi-automatizado para HF-LPME. ....	95
Figura 25 - Fluxograma dos procedimentos analíticos utilizados para determinação da concentração dos contaminantes liberados das amostras poliméricas para os simulantes alimentícios. ....	99
Figura 26 - Sistema de PECVD utilizado para a deposição dos filmes de a-C:H nos substratos de PETc. ....	101
Figura 27 - Modos de simetria (a) $E_{2g}$ e (b) $A_{1g}$ . ....	104
Figura 28 - Célula de migração utilizada para ensaios de migração em PETc recobertos com filmes DLCH e PLCH. ....	105
Figura 29 - Imagens dos equipamentos utilizados nos ensaios de migração usando as células de migração e estufa para controle do tempo e temperatura das condições avaliadas. ....	106

Figura 30 - Fluxograma referente aos experimentos para análises das propriedades de barreira dos filmes de a-C:H. ....	107
Figura 31 - Ângulo formado entre uma gota de água destilada e a superfície de um material polimérico. ....	110
Figura 32 - Fatores de concentração de cada contaminante usando diferentes solventes orgânicos após HF-LPME. ....	117
Figura 33 – Média das concentrações, µg de tolueno por Kg de simulante, em 10 % etanol (a), 3% ácido acético (b) e isooctano (c) após ensaios de migração realizados nas diferentes condições de tempo e temperatura. ....	129
Figura 34 - Média das concentrações, µg de benzofenona por Kg de simulante, em 10% etanol (a), 3% ácido acético (b) e isooctano (c) após ensaios de migração realizados nas diferentes condições de tempo e temperatura. ....	131
Figura 35 - Média das concentrações, µg de tetracosano por Kg de simulante, em 10 % etanol (a), 3% ácido acético (b) e isooctano (c) após ensaios de migração realizados nas diferentes condições de tempo e temperatura. ....	133
Figura 36 - Média das concentrações, µg de clorofórmio por Kg de simulante, em 10% etanol (a), 3% ácido acético (b) e isooctano (c) após ensaios de migração realizados nas diferentes condições de tempo e temperatura. ....	135
Figura 37 - Cromatograma obtido pelo método SPME-CG-MS das amostras de PETc, PETcr e PETp e PET. Os picos destacados são referentes ao contaminante tolueno que migrou para o simulante etanol a 10% na condição 10 dias a 40 °C. ....	137
Figura 38 - Cromatograma obtido pelo método CG-FID após HF-LPME das amostras de PETc, PETcr, PETp e PET. Os picos destacados são referentes aos contaminantes benzofenona e tetracosano que migraram para o simulante ácido acético a 3% na condição 2 horas a 70 °C. ....	138
Figura 39 - Cromatograma obtido pelo método GC-ECD das amostras de PETc, PETcr, PETp e PET. O pico destacado é referente ao contaminante clorofórmio que migrou para o simulante isooctano na condição 2 horas a 70 °C. ....	139
Figura 40 - Taxas de deposição dos filmes de a-C:H em função das Condições 1 e 2 de deposição por PECVD em substrato de silício. ....	143
Figura 41 - Espectros IRRAS obtidos dos filmes de a-C:H com 500 nm de espessura depositados em substrato de silício por PECVD. ....	145

Figura 42 - Espectro Raman realizados nos filmes de a-C:H com 500 nm de espessura depositados em silício.....	147
Figura 43 - Testes da fita adesiva dos filmes DLCH e PLCH depositados em PETp pré-tratados com plasma de oxigênio e recobertos com filmes de a-C:H com espessuras de 100 nm (a e d) 250nm (b e e) e 500 nm (c e f) antes dos ensaios de envelhecimento acelerado.....	149
Figura 44 - Teste da fita adesiva para os filmes de a-C:H depositadas sobre PETp e submetidas ao ensaio de envelhecimento acelerado (Ensaio 1 - 1000 horas a 45 °C) nos diversos simulantes de alimento. Estruturas DLCH e PLCH com espessuras de 100 nm (a e b), 250 nm (c e d) e 500 nm (e e f).....	151
Figura 45 - Teste da fita adesiva para os filmes de a-C:H depositadas sobre PETp e submetidas ao ensaio de envelhecimento acelerado (Ensaio 2 - 450 horas a 55 °C) nos diversos simulantes de alimento. Estruturas DLCH e PLCH com espessuras de 100 nm (a e b), 250 nm (c e d) e 500 nm (e e f).....	152
Figura 46 - Teste da fita adesiva para os filmes de a-C:H depositadas sobre PETp e submetidas ao ensaio de envelhecimento acelerado (Ensaio 3 - 168 horas a 65 °C) nos diversos simulantes de alimento. Estruturas DLCH e PLCH com espessuras de 100 nm (a e b), 250 nm (c e d) e 500 nm (e e f).....	153
Figura 47 - Micrografias de MEV dos filmes DLCH (a) e PLCH (b) com espessuras de 250 nm depositados sobre a superfície de PETp previamente tratados com plasma de oxigênio. ....	158
Figura 48 - Micrografias de MEV realizadas nas superfícies de filmes DLCH e PLCH de 250 nm após ensaios de envelhecimento acelerado na presença dos simulante alimentícios. .	160
Figura 49 - Valores médios de ângulo de contato das amostras de PET recobertas com filmes DLCH e PLCH com espessuras de 100, 250 e 500 nm e submetidas ao ensaio de envelhecimento acelerado na presença dos simulantes alimentícios sob a Condição 1 (1000 horas a 40 °C).....	164
Figura 50 - Incorporação de um grupo hidroxila pela reação entre um radical livre presente na estrutura de filmes de a-C:H com uma molécula de água. ....	165
Figura 51 - Valores médios de ângulo de contato das amostras de PET recobertas com filmes DLCH e PLCH com espessuras de 100, 250 e 500 nm e submetidas ao ensaio de envelhecimento acelerado na presença dos simulantes alimentícios sob a Condição 2 (450 h a 55 °C) .....	166
Figura 52 - Valores médios de ângulo de contato das amostras de PET recobertas com filmes DLCH e PLCH com espessuras de 100, 250 e 500 nm e submetidas ao ensaio de envelhecimento acelerado na presença dos simulantes alimentícios, sob a Condição 3 (168 h a 65 °C). ....	167

Figura 53 - Concentrações de contaminantes, mg de contaminante por Kg de simulante (ppm), após ensaios de migração com simulante de alimento etanol a 10% na condição 2 horas a 70 °C realizados nas amostras de PETc sem recobrimento e PETc recoberto com filmes DLCH e PLCH de espessuras 100, 250 e 500 nm. Barras ausentes significa que o contaminante ficou abaixo do LD. \* Valores abaixo do LQ..... 169

Figura 54 - Concentrações de contaminantes, mg de contaminante por Kg de simulante (ppm), após ensaios de migração com simulante de alimento ácido acético a 3% na condição 2 horas a 70 °C realizados nas amostras de PETc sem recobrimento e PETc recoberto com filmes DLCH e PLCH de espessuras 100, 250 e 500 nm. Barras ausentes significam que o contaminante ficou abaixo do LD..... 171

Figura 55 - Concentrações de contaminantes, mg de contaminante por Kg de simulante (ppm), após ensaios de migração com simulante de alimento isooctano na condição 2 horas a 70 °C realizados nas amostras de PETc sem recobrimento e PETc recoberto com filmes DLCH e PLCH de espessuras 100, 250 e 500 nm. Barras ausentes significam que o contaminante ficou abaixo do LD. .... 173

Figura 56 - Concentrações de contaminantes, mg de contaminante por Kg de simulante (ppm), após ensaios de migração com simulante de alimento etanol a 10% na condição 10 dias a 40 °C realizados nas amostras de PETc sem recobrimento e PETc recoberto com filmes DLCH e PLCH de espessuras 100, 250 e 500 nm. \* Valores abaixo do LQ..... 175

Figura 57 - Concentrações de contaminantes, mg de contaminante por Kg de simulante (ppm), após ensaios de migração com simulante de alimento ácido acético a 3% na condição 10 dias a 40 °C realizados nas amostras de PETc sem recobrimento e PETc recoberto com filmes DLCH e PLCH de espessuras 100, 250 e 500 nm. \* Valores abaixo do LQ..... 177

Figura 58 - Concentrações de contaminantes, mg de contaminante por Kg de simulante, após ensaios de migração com simulante de alimento isooctano na condição 2 dias a 20 °C realizados nas amostras de PETc sem recobrimento e PETc recoberto com filmes DLCH e PLCH de espessuras 100, 250 e 500 nm. Barras ausentes significam que o contaminante ficou abaixo do LD. .... 178

Figura 59 - Eficiência de barreira dos filmes DLCH e PLCH após ensaios de migração na condição 2 horas a 70°C..... 180

Figura 60 - Eficiência da propriedade de barreira dos filmes DLCH e PLCH após ensaios de migração na condição 10 dias a 40°C para simulantes aquosos e 2 dias a 20°C para simulante não aquoso..... 181

Figura 61 - Microscopias de MEV das superfícies das amostras DLCH-100 (a e b), DLCH-500 (c e d), PLCH-100 (e e f) e PLCH-500 (g e h) depositadas na superfície dos substratos de PETc antes dos ensaios de migração. .... 183

Figura 62 - Microscopias de MEV das superfícies das amostras DLCH-100 (a e b), DLCH-500 (c e d), PLCH-100 (e e f) e PLCH-500 (g e h) depositadas na superfície dos substratos de PETc após ensaios de migração em simulante etanol a 10% na condição de 10 dias a 40°C. .... 185

Figura 63 - Microscopias de MEV das superfícies das amostras DLCH-100 (a e b), DLCH-250 (c e d), PLCH-100 (e e f) e PLCH-250 (g e h) depositadas na superfície dos substratos de PETc após ensaios de migração em simulante ácido acético a 3% na condição de 2 horas a 70°C..... 187

Figura 64 - Microscopias de MEV das superfícies das amostras DLCH-100 (a,b), DLCH-500 (c,d), PLCH-100 (e,f) e PLCH-500 (g,h) depositadas na superfície dos substratos de PETc após ensaios de migração em simulante isooctano na condição 2 dias a 20°C. .... 189

Figura 65 - Resultados de índice de fluidez com desvios padrões das amostras de PET, PETc, PETcr, PETr, PETp e PETncp..... 192

Figura 66 - Curvas médias de termogravimetria da porcentagem de perda de massa em função da temperatura para as amostras de PET. .... 197

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIPET: Associação Brasileira da Indústria do PET.

ABIPLAST: Associação Brasileira da Indústria do Plástico.

ABRE: Associação Brasileira de Embalagem.

a-C:H: *amorphous carbon hydrogenated* ou carbono amorfo hidrogenado.

AFM: Atomic Force Microscopy ou Microscópio de Força Atômica.

ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

ASTM: *American Society for Testing and Materials*.

BEHT: tereftalato de bis (2-hidroxietileno).

BPA: Bisfenol A.

Cd: concentração em fase doadora.

CEMPRE: Compromisso Empresarial para a Reciclagem.

CG: Cromatografia Gasosa.

CG-MS: Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massas.

CL: Cromatografia Líquida.

Corg: concentração em fase orgânica.

D: coeficiente de difusão.

DCT: Detector de Condutividade Térmica.

DLCH: *Diamond-Like Hydrogenated Carbon* ou carbono amorfo hidrogenado tipo diamante.

DSC: Differential Scanning Calorimetry ou calorimetria exploratória diferencial.

ECD: *Electron Capture Detector* ou Detector de Captura de Elétrons.

EG: etileno glicol.

FC: fator de concentração.

FDA: *Food and Drugs Administration*.

FID: *Flame Ionization Detector* ou detector de ionização em chama.

FLD: faixa linear dinâmica.

FTIR: *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* ou Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier.

GMC: Grupo Mercado Comum.

HCl: ácido clorídrico.

HDPE: polietileno de alta densidade.

HF-LPME: *Hollow Fiber Liquid Phase Microextraction* ou Extração Líquida em Membrana Porosa.

HS-SPME: *Headspace-Solid Phase Microextraction* ou microextração em fase sólida por espaço-cabeça.

IF: Índice de Fluidez.

IRRAS: *Infrared Refletion Absorption Spectyroscopy* ou Espectroscopia de Reflexão-Absorção no Infravermelho

$K_{org/d}$ : coeficiente de partiçãodo analito entre as fase doadora (aquosa) e aceptora (orgânica).

LD: limite de detecção.

LQ: limite de quantificação.

Mercosul: Mercado Comum do Sul.

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura.



Mn: massas molares médias.

NaOH: hidróxido de sódio.

PA: poliacrilato.

PDMS: polidimetilsiloxano.

PEAD: polietileno de alta densidade.

PECVD: *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* ou Deposição Química Assistida por Plasma.

PET: poli(tereftalato de etileno).

PET-PCR: PET pós-consumo reciclado.

PLCH: *Polymer-Like Hydrogenated Carbon* ou carbono amorfo hidrogenado tipo polimérico.

PNRS: Política Nacional de Resíduos Sólidos.

PP: polipropileno.

ppb: parte por bilhão.

ppm: parte por milhão.

PS: poliestireno.

PVAc: poli(acetato de vinila).

PVC: poli(cloreto de vinila).

R: fator de recuperação.

$r^2$ : coeficiente de linearidade.

RDC: Resolução da Diretoria Colegiada

RF: rádio frequência.

RSD: desvio padrão relativo.

RSU: resíduos sólidos urbanos.

sccm: *standard cubic centimeters per minute* ou centímetro cúbico padrão por minuto.

SIM: *Selected Ion Monitoring* ou monitoramento de íon selecionado.

SPME: Solid Phase Microextraction ou Microextração em Fase Sólida.

SSP: *Solid State Polymerization* ou polimerização no estado sólido.

Tg: transição vítrea.

TGA: *Thermal Gravimetric Analysis* ou termogravimetria.

THMs: trihalometanos.

Tm: temperatura de fusão.

TNT: tecido não-tecido.

TPA: ácido tereftálico.

V<sub>d</sub>: volume de fase doadora.

VI : Viscosidade Intrínseca.

V<sub>org</sub>: volume de fase orgânica.

η<sub>rel</sub>: viscosidade relativa.

## 1. INTRODUÇÃO

As crescentes aplicações dos polímeros fazem dessa classe de material um dos mais consumidos no mercado mundial. O poli (tereftalato de etileno) (PET) é um dos polímeros mais utilizados na indústria de embalagens de rápido descarte devido às boas propriedades que esse material oferece, como elevada transparência, resistência ao impacto, baixa densidade e elevada propriedade de barreira a gases<sup>1; 2</sup>. Acompanhando o cenário do crescente desenvolvimento da indústria polimérica está a geração de resíduos sólidos urbanos (RSU) que é um dos problemas mais graves da sociedade atual e vem ocorrendo devido a fatores como o crescimento gradativo e desordenado da população, a acelerada ocupação do território urbano e o crescimento acentuado dos bens de consumo popularizados pelo aumento da produção industrial<sup>3</sup>.

Nesse aspecto, as pesquisas direcionadas a reciclagem se tornam uma ação importante para minimizar a quantidade de resíduos poliméricos. Como apontado por Jefferson e colaboradores<sup>4</sup>, a reciclagem de materiais provenientes de embalagem tem se expandido nas últimas décadas em vários países, graças aos avanços nas tecnologias somado com as ações combinadas da opinião pública, indústrias e governos.

O Brasil está atualmente entre os países que mais reciclam PET. Apesar disso, toneladas ainda continuam sendo descartadas em locais inapropriados, tendo como principal causa a ausência de programas de reciclagem abrangentes e o descarte não racional da população<sup>5; 6</sup>.

Uma grande parcela do PET reciclado no Brasil destina-se a indústria têxtil, porém, a maior parte do consumo de resina PET virgem é utilizada no mercado de embalagens de bebidas carbonatadas e água<sup>7</sup>. Desse modo, é relevante o retorno do PET reciclado à sua aplicação original como importante alternativa que pode contribuir para a diminuição dos resíduos poliméricos nos RSU.

Entretanto, o uso de materiais reciclados para contato direto com alimentos possui algumas restrições regulamentadas pelas agências internacionais tais como a *Food and Drug Administration* (FDA)<sup>8</sup> nos Estados Unidos, Diretivas na Comunidade Europeia<sup>9</sup>, bem como, no Brasil, pela Agência Nacional de Vigilância

Sanitária (ANVISA)<sup>10</sup>. Segundo essas agências, a restrição está diretamente relacionada aos eventuais processos de migração de contaminantes do material reciclado para o alimento, devido ao mau uso destas embalagens pelo consumidor como, por exemplo, o armazenamento de pesticidas, produtos de limpeza, solventes, dentre outros. Por outro lado, estas mesmas agências indicam a possibilidade da utilização de material reciclado desde que a autoridade sanitária competente autorize. Com o advento de novas tecnologias, que comprovem a descontaminação e/ou impedimento da migração, é possível tornar viável o uso desse tipo de material para aplicações na indústria de embalagens alimentícias.

No entanto, o processo de reciclagem do polímero induz, inevitavelmente, a redução da sua massa molar, o que pode prejudicar o processo de fabricação de uma nova embalagem, geralmente obtida por injeção-sopro. Contudo, é possível aumentar a massa molar do PET reciclado por meio da técnica de polimerização no estado sólido, comumente conhecido por *Solid State Polymerization* (SSP). Essa técnica consiste em submeter o polímero a uma temperatura entre a transição vítrea ( $T_g$ ) e o ponto de fusão ( $T_m$ ), por determinados períodos de tempo e sob condições de pressão e atmosfera de gás inerte<sup>11</sup>. Nestas condições, os finais de cadeia carboxílicos e hidroxílicos podem reagir favorecendo o crescimento da cadeia polimérica e, conseqüentemente, aumentando a sua massa molar. O processo de SSP pode também auxiliar na descontaminação da resina, visto que o material é novamente aquecido e repolimerizado<sup>12</sup>.

Em conjunto ao processo de SSP, o uso de PET reciclado para contato com alimento pode ser viabilizado utilizando-se barreiras funcionais, as quais são definidas como camadas protetoras que reduzem ou impedem o contato entre o meio externo e o produto em seu interior<sup>13</sup>. Ou seja, possuem a capacidade de impedir ou evitar a permeação de gases e a migração de possíveis contaminantes da embalagem para o alimento a um nível de exposição tolerável para o consumo de substâncias de toxicidade conhecida.

No caso da utilização de polímero pós-consumo para embalagens alimentícias, a FDA recomenda a realização de ensaios de migração específicos. Nesse tipo de análise, é realizada a simulação do mau uso da embalagem pelo consumidor. Para isso, a resina polimérica é contaminada com uma série de produtos químicos tóxicos sob determinadas condições de tempo e temperatura. O

polímero contaminado é colocado em contato com uma solução contendo substâncias que simulam gêneros alimentícios. Em seguida, são realizadas análises quantitativas no líquido simulante de alimentos e calculada a quantidade de contaminantes que foi capaz de migrar do polímero para a solução<sup>8; 14</sup>.

Para conseguir melhorar as propriedades de barreira de polímeros, seja para impedir a migração de impurezas provenientes do material reciclado para o alimento ou para reduzir a permeação de gás, pode ser realizado o recobrimento superficial do polímero com filmes finos. Uma das técnicas para esse tipo de deposição é denominada Deposição Química Assistida por Plasma ou *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* (PECVD). Um dos filmes que podem ser obtidos pelo processo PECVD são filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H), que vem sendo pesquisado em embalagens PET, podendo atuar como uma barreira à contaminantes e gases<sup>15; 16; 17</sup>. Tais filmes apresentam estruturas químicas que podem variar desde um polímero orgânico, conhecido como *polymer-like hydrogenated carbon* (PLCH) até a de um material com propriedades similares as do diamante, *diamond-like hydrogenated carbon* (DLCH). A formação dessas estruturas são altamente dependentes dos parâmetros de deposição empregados durante o processo.

Entretanto, algumas aplicações dos filmes de a:C-H estão limitadas pela presença de microdefeitos e pela baixa aderência a substratos poliméricos o que pode comprometer a sua aplicação como camada protetora<sup>18; 19</sup>. Diante dessas limitações, é necessário realizar um tratamento prévio na superfície do material. Tal processo é conhecido como corrosão por plasma ou plasma *etching*, o qual consiste na remoção superficial do material bombardeando com íons ou espécies químicas energéticas. Ainda, pode ocorrer a incorporação superficial de grupos funcionais contendo espécies que variam de acordo com o gás utilizado<sup>20</sup>.

Apesar de alguns trabalhos realizados a respeito da utilização de filmes de a-C:H como camada protetora<sup>15; 19; 21; 22</sup> não há na literatura nenhum estudo que relacione o tipo de estrutura dos filmes DLCH e PLCH com as propriedades de barreira a contaminantes.

Considerando as pesquisas referentes à degradação de PET, há diversos trabalhos relatando esse tipo de estudo, principalmente a degradação em relação ao reprocessamento<sup>23; 24; 25; 26</sup>. Por outro lado, a avaliação da degradação do PET na presença de contaminantes também não é reportada.

Assim, o objetivo principal desse trabalho foi investigar a viabilidade da utilização de PET reciclado para contanto alimentício em dois aspectos, por meio do emprego de barreiras funcionais compostas por filmes de a-C:H depositados na superfície do polímero e pelo processo de reciclagem e repolimerização por SSP. Também foi objeto de estudo verificar a influência da presença de contaminantes na degradação do polímero quando o mesmo é submetido aos processos de reciclagem.

## **2. REVISÃO DA LITERATURA**

Neste tópico foram abordados os assuntos mais relevantes ao desenvolvimento deste trabalho, os quais serão divididos em seis itens principais. Inicialmente será apresentado um panorama da indústria de polímeros, em especial a indústria de embalagens e o impacto causado ao meio ambiente com a geração dos resíduos sólidos urbanos. O segundo item, tratará das interações entre as embalagens e os alimentos, sob a óptica da migração, ao passo que o item três discutirá questões relacionadas à legislação para o emprego de polímero reciclado para contato com alimentos. O uso de PET reciclado para contato alimentício e as tecnologias para viabilizar sua utilização será discutido no quarto item enquanto o quinto abordará as metodologias analíticas utilizadas para avaliar a eficiência de limpeza do PET. Por fim, o item seis será dedicado ao estudo dos processos degradativos do PET decorrentes da contaminação, nas etapas de extrusão e pós-condensação no estado sólido, bem como o efeito acumulativo destes processos.

## 2.1. Panorama da indústria de polímeros e o setor de embalagens

"É um mundo livre de traças e ferrugem, cheio de cor, um mundo em grande parte construído de materiais sintéticos feitos a partir de um universo de substâncias..., um mundo em que o homem, como um mágico, faz o que ele quer para quase todas suas necessidades". Esse trecho extraído dos trabalhos de Yarsley e Couzens, em 1945<sup>27</sup>, descreve os materiais poliméricos e a sua importância para a sociedade. Nessa citação, os autores já previam as diferentes aplicações, benefícios e inovações que essa classe de materiais, popularmente conhecidos como plásticos, promoveriam para o futuro da sociedade. Atualmente, alguns autores consideram que a sociedade moderna está vivendo a "Idade do Plástico"<sup>28</sup>. De fato, a importância dos polímeros, reside nos mesmos apresentarem baixo custo, leveza, resistência a corrosão, isolamento térmico e elétrico, dentre outras propriedades, que proporcionam a confecção de uma vasta gama de produtos que trazem benefícios tecnológicos e sociais<sup>4</sup>.

Dados mais recentes mostraram que a produção global de polímeros atingiu, em 2012, 288 milhões de toneladas. A Ásia, especialmente a China, vem ocupando posição de destaque, representando aproximadamente 24% desta produção. A Figura 1 apresenta a produção mundial de polímeros, por país e região, segundo as últimas pesquisas realizadas pela *Plastic Europe*<sup>29</sup>.

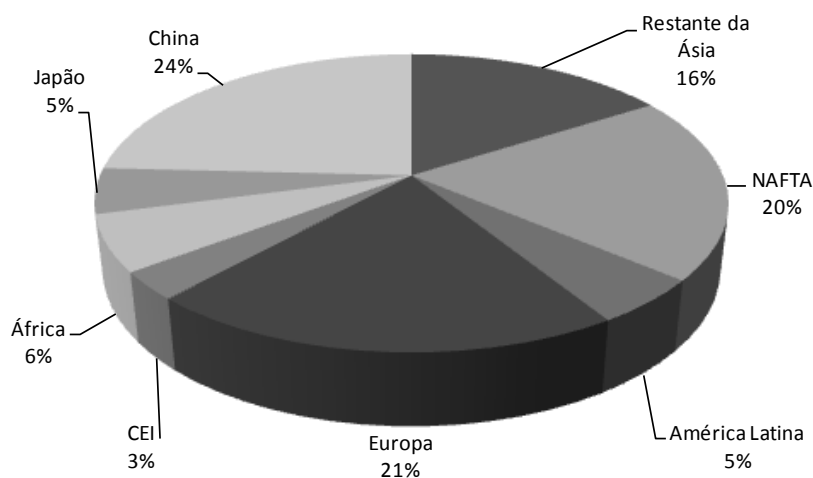


Figura 1 - Produção mundial de polímeros por país e região, em 2012. NAFTA (Tratado Americano de Livre Comércio). CEI (Comunidade dos Estados Independentes).

Devido à variedade de aplicações, o consumo de materiais termoplásticos vem crescendo gradativamente. Uma análise em diferentes países europeus aponta que as resinas mais utilizadas são o polietileno de baixa densidade (PEBD), o polipropileno (PP), o poli(cloreto de vinila) (PVC), o polietileno de alta densidade (PEAD), o PET e o poliestireno (PS). Os maiores setores usuários são o de embalagens (39,4%) e da construção civil (20,3%), seguidos, em menor proporção pelo automotivo (8,2%) e eletrônico (5,5%)<sup>29</sup>.

Em âmbito nacional, segundo os últimos dados da Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST)<sup>30</sup> a produção atingiu 6,7 milhões de toneladas, em 2013. Apesar deste crescimento, que representa menos de 4% da produção mundial, o país importou aproximadamente 12% de produtos poliméricos. Com relação à segmentação do mercado de polímeros, estes materiais encontram-se cada vez mais presentes em praticamente todos os tipos de produtos, sendo que a maior parcela destina-se a indústria alimentícia e construção civil. A Figura 2 apresenta a segmentação do mercado plástico no ano de 2009<sup>31</sup>.

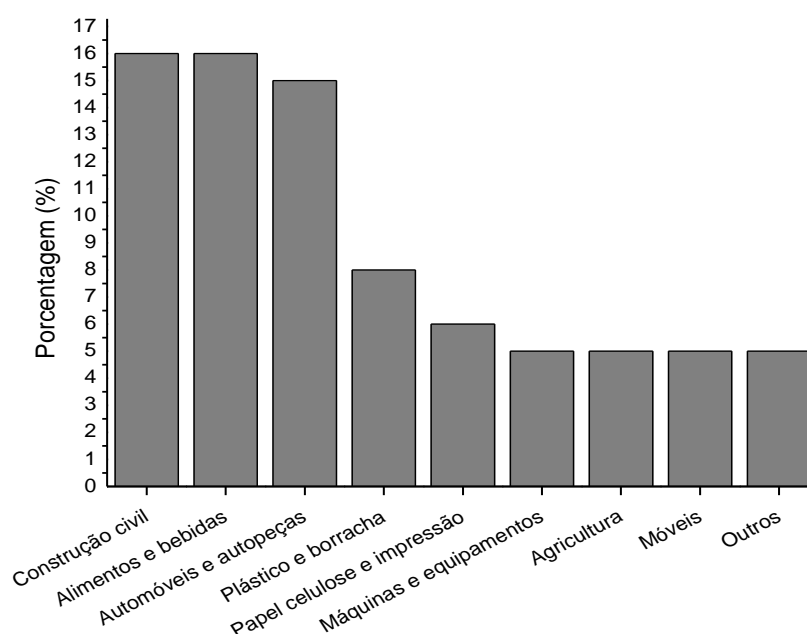


Figura 2– Principais setores consumidores de transformados plásticos no Brasil.

São vários os exemplos da utilização de materiais poliméricos em diversos segmentos. Na construção civil devido à facilidade em variar suas características



mecânicas e dependendo do processo e da formulação, o material pode ser rígido para fabricação de tubos, conexões e esquadrias de janelas e pode ser também flexível, utilizado na fabricação de mangueiras diversas. Também são utilizados em isolamentos acústicos e térmicas para construção de lajes para casas e edifícios. Na indústria alimentícia, os polímeros também proporcionam várias vantagens como propriedades de barreira a gases, baixa densidade, transparência e maior resistência a impactos.

### **2.1.1. Aspectos gerais sobre embalagens**

O uso da embalagem surgiu há mais de 10 mil anos com o propósito de conter os bens necessários à sobrevivência, especialmente a água. Em meados do século XX, com a transição da vida rural para a urbana houve a necessidade do transporte, armazenamento e conservação dos alimentos durante períodos de tempos mais longos, o que levou a uma revolução tecnológica neste setor<sup>32</sup>.

Selke citado por Magrini e colaboradores<sup>33</sup> discute algumas questões relacionadas ao uso e funções das embalagens. Primeiramente, embalagens são necessárias para o acondicionamento, distribuição e uso da maior parte dos produtos, pois tem a função fundamental de proteção além de permitir o transporte e manter a qualidade do produto entre o local de produção e o momento de consumo. Um exemplo da sua importância pode ser observado durante a comercialização de bebidas em geral, já que o líquido requer o acondicionamento em vasilhame capaz de mantê-lo íntegro e saudável durante toda a etapa de transporte até o consumidor. Da mesma forma, produtos complexos, como computadores ou geladeiras, também requerem embalagens adequadas para que possam chegar ao destino em perfeitas condições de uso. A embalagem também tem a função de proteger as pessoas e o meio ambiente, quando envolve produtos tóxicos e perigosos. Assim, as mesmas abrangem segmentos de fármacos, higiene, produtos de limpeza, produtos químicos, alimentícios, dentre outros. Diversos tipos de materiais, naturais ou sintéticos,

podem ser utilizados para embalagens como, por exemplo, vidros, metais, polímeros, madeira, papeis, cerâmicos, têxteis, dentre outros<sup>34</sup>.

Como observado no panorama do mercado mundial, o setor de embalagens poliméricas é um dos mais representativos. Pesquisas mostram que esse setor responde por cerca de 40% da demanda de todo material polimérico produzido no planeta<sup>29</sup>. No Brasil, segundo estudos divulgados pela Associação Brasileira de Embalagem (ABRE)<sup>34</sup>, os plásticos são utilizados como fonte de matéria prima para a confecção de embalagens em cerca de 30% dos casos, como indicado na Figura 3.

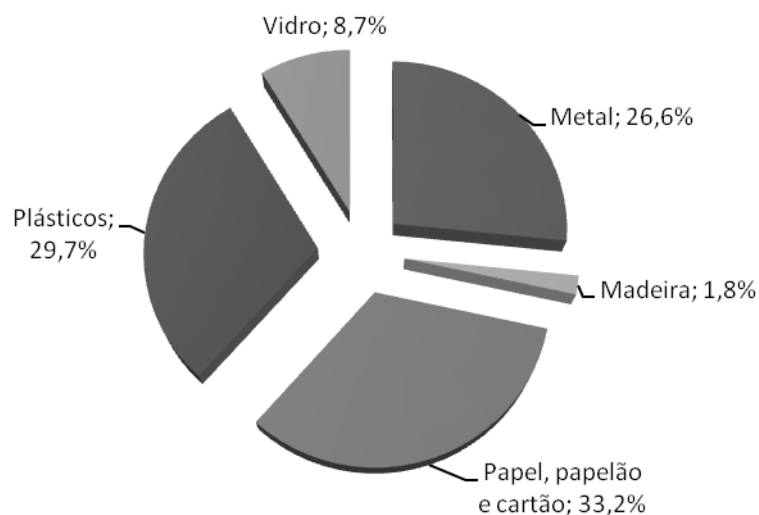


Figura 3 - Participação de diferentes tipos de materiais utilizados para produção de embalagens.

Para a seleção do material que será utilizado na confecção de embalagens, leva-se em consideração alguns fatores, tais como custo, atração do consumidor pelo formato da embalagem, identificação do conteúdo, inviolabilidade, resistência mecânica e propriedades de barreira a gases, solventes, odores, umidade, microorganismos além de resistência química e

inércia<sup>35</sup>. Razão pela qual os polímeros representam elevada parcela na produção de itens de embalagens, principalmente para alimentos.

### **2.1.2. Os resíduos sólidos urbanos**

Os RSU são provenientes das atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, dentre outras<sup>36</sup>. Geralmente é composto por matéria orgânica degradável como restos de comida, papel, de material não degradável orgânico e matéria inorgânica não degradável, tais como vidros e metais<sup>37</sup>. Em escala global, estima-se que cerca de 1,3 bilhões de toneladas de RSU são gerados anualmente, com tendência de dobrar esse volume até 2015<sup>38</sup>. Somente nos Estados Unidos foi gerado em 2012 cerca de 251 milhões de toneladas de resíduos<sup>38</sup>. Neste mesmo ano, no Brasil, foram gerados 76 milhões de toneladas de RSU sendo que apenas 58,3% apresentaram destinação final adequada em aterros sanitários<sup>39</sup>.

A irregular disposição dos RSU como, por exemplo, em ruas, rios, terrenos vazios pode resultar em problemas ambientais e de saúde pública como o assoreamento dos rios, contaminação do solo, entupimento de bueiros com consequente aumento de enchentes e proliferação de vetores de doenças<sup>40</sup>. No sentido de reduzir esses impactos ambientais foi criado a Lei Federal 12.305/2010, que estabelece a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) cujo principal objetivo é implantar no país uma política de destinação final ambientalmente adequada de resíduos e rejeitos<sup>39</sup>. Apesar das disposições dessa Lei, a gestão de resíduos sólidos no Brasil ainda se mostra deficitária e carece de adequação. Segundo o Panorama dos Resíduos Sólidos<sup>39</sup>, o Brasil registrou, em 2013, a presença de lixões em todos os Estados e cerca de 60% dos municípios brasileiros ainda encaminham seus resíduos para locais inadequados. Este quadro se deve às dificuldades enfrentadas pelos gestores municipais responsáveis por retirar e dar um destino final ambientalmente e sanitariamente adequado aos resíduos. Estas dificuldades devem-se a limitação financeira devida a orçamentos mal elaborados, tarifas desatualizadas, arrecadação

insuficiente, inexistência de linhas de crédito, falta de capacitação técnica e profissional em todos os níveis de formação e descontinuidade política e administrativa<sup>41</sup>.

Normalmente, a composição dos RSUs é subdividida em cinco tipos de resíduos: matéria orgânica, vidros, metais, plásticos e papéis. Segundo um estudo realizado pelo Compromisso Empresarial para a Reciclagem (CEMPRE)<sup>42</sup> sobre a composição média da coleta seletiva realizada em 2012, os resíduos plásticos, no Brasil, estão em torno de 15% em massa (Figura 4a).

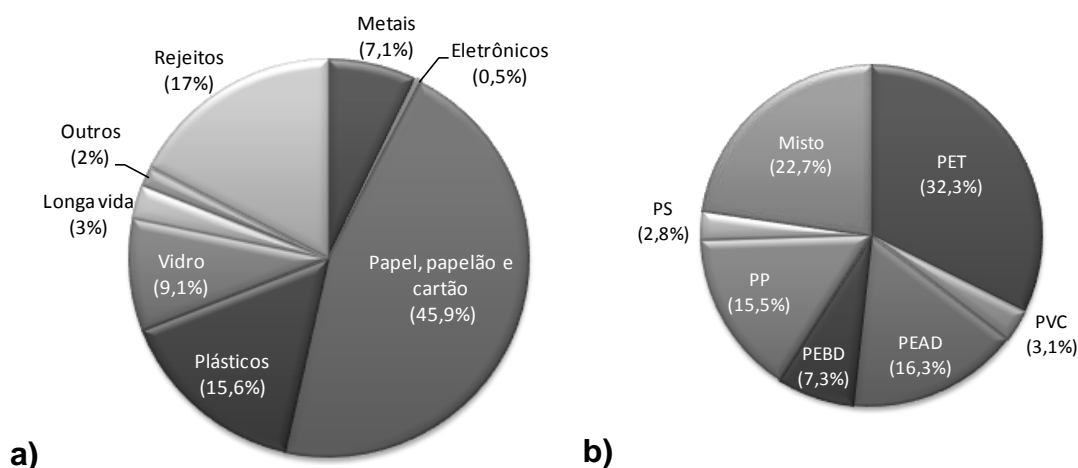


Figura 4 - (a) Composição mássica dos RSUs em sistemas de coleta seletiva no Brasil, em 2012. (b) Composição mássica dos polímeros mais coletados no mesmo período.

Como apresentado na Figura 4a, os polímeros representam importante fração nos RSUs destacando-se aqueles mais utilizados na confecção de embalagens como, por exemplo, o PET que representa cerca de 32 % de descarte nos municípios que apresentam coleta seletiva (Figura 4b).

Como anteriormente destacado, quase 40 % da produção de polímeros são destinados à confecção de itens de embalagem. Depois de uma vida útil relativamente curta, grande parte são descartados inadequadamente. Leis de vários países europeus e asiáticos exigem que os resíduos de embalagens poliméricas gerados a partir de uso domésticos devem ser reprocessados e reutilizados<sup>43</sup>. Para que isso ocorra, é necessário que haja uma política de gestão de resíduos, ou seja, um sistema de coleta seletiva e de reciclagem eficientes.

Como destacado no trabalho de Lazarevic e colaboradores<sup>44</sup> sobre sistemas de gestão de resíduos poliméricos, a análise de 77 cenários europeus foi realizada selecionando e classificando quatro categorias; a reciclagem mecânica, incineração, disposição em aterros e reciclagem química. A conclusão do estudo foi que a reciclagem mecânica é a melhor opção devido ao menor impacto ambiental.

Outra alternativa que pode reduzir o impacto ambiental causado pelas embalagens alimentícias poliméricas é usar o material reciclado para mesma finalidade. No entanto, a aplicação de polímero reciclado para confecção de novas embalagens alimentícias e outras aplicações sanitárias, tais como para fármacos e cosméticos, é restringida. Isto porque, a mesma pode apresentar problemas de contaminação como, por exemplo, com substâncias químicas residuais presentes na resina reciclada decorrente do emprego da embalagem para armazenar materiais diferentes daqueles para os quais foi inicialmente destinados.

## **2.2. Interações embalagem alimento**

Apesar das inúmeras vantagens, os materiais poliméricos também apresentam limitações, uma vez que são susceptíveis a ação de fatores químicos, físicos e microbiológicos, os quais podem prejudicar as propriedades organolépticas dos alimentos. Isso porque a embalagem polimérica pode interagir tanto com o alimento acondicionado, quanto com o meio ambiente por meio de mecanismos de transferências de massas, como representado na Figura 5<sup>45</sup>.

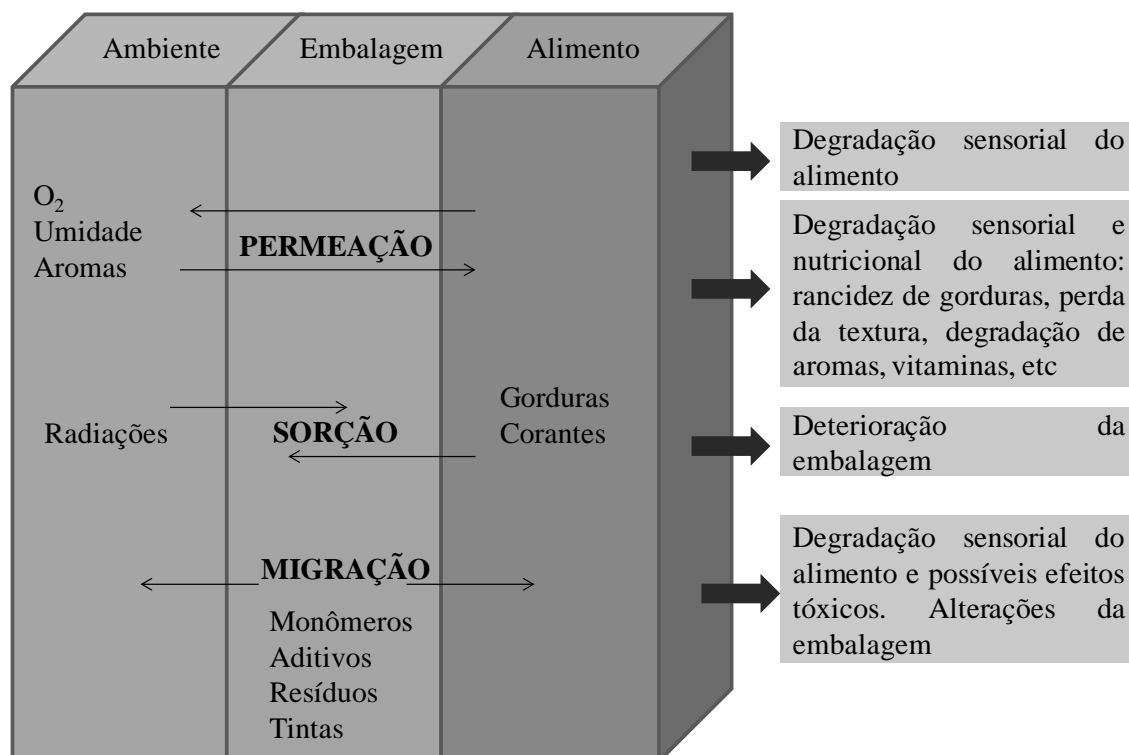


Figura 5- Esquema das possíveis interações entre ambiente, embalagem e alimento.(Adaptado).

As diferentes interações, ilustradas na Figura 5, apresentam elevada importância devido à incidência na qualidade e segurança do alimento. Por isso, é importante conhecer tais fenômenos a fim de reduzir e/ou controlar estes processos, permitindo assim manter a qualidade do produto embalado durante o período de comercialização.

A permeação é um fenômeno físico-químico de transferência de matéria e energia através do material que constitui a embalagem. Esse fenômeno pode ocorrer em ambos sentidos (do meio ambiente ao alimento ou do alimento ao meio ambiente), principalmente com gases, umidade e aromas. Um exemplo de permeação é a passagem de oxigênio do ambiente ao alimento que pode provocar reações de oxidação de gorduras e degradação de vitaminas<sup>45</sup>. A permeabilidade a gases e moléculas de baixa massa molar depende da estrutura química, do grau de cristalinidade, do tamanho e da massa molar do polímero, além da temperatura, concentração dentre outras características físico-químicas do permeante.

Por outro lado, a sorção consiste na transferência de substâncias a partir do ambiente ou do alimento para a embalagem onde ficam retidos. Engloba fenômenos de diferentes naturezas como adsorção que ocorre na superfície e absorção que ocorre no interior da embalagem. Por meio desse fenômeno, gorduras e aromas presentes no alimento podem ser transferidos para a matriz polimérica e provocar alteração nas propriedades da embalagem.

A migração geralmente é definida pela transferência de massa da embalagem para o alimento, e pode ocorrer durante o período de preparação e armazenamento<sup>45</sup>. Dessa forma a migração de substâncias pode gerar diferentes tipos de consequências na embalagem, como a alteração das suas características físico-químicas e mecânicas. Ainda, estas mudanças podem ocorrer no produto acondicionado alterando a sua composição e, portanto, as características organolépticas e a qualidade e a aceitação comercial<sup>46</sup>.

Tendo em vista a importância da migração de substâncias em polímeros e o tema do presente trabalho, será realizada uma análise dos fundamentos e características básicas dos fenômenos de migração nos materiais poliméricos.

Os polímeros fabricados para o segmento de embalagens são constituídos por moléculas de elevada massa molar, geralmente inertes e com solubilidade limitada tanto em substâncias de natureza lipofílica como hidrofílica. Assim, os componentes presentes na matriz polimérica, que podem migrar da embalagem para o alimento, apresentam baixa massa molar. Basicamente são monômeros, oligômeros ou coadjuvantes da polimerização como catalisadores, aceleradores e inibidores de reações. Ou ainda, aditivos ou substâncias adicionadas para facilitar o processamento ou modificar as características do material. Em outros casos, as substâncias migrantes são de caráter tóxico para o organismo humano e podem fazer o produto inadequado para o consumo. Assim, o estudo da migração vem sendo realizado com especial atenção na avaliação do polímero para contato alimentício<sup>47; 48; 49</sup>.

A embalagem PET, por exemplo, pode conter baixos níveis de monômero residual e oligômeros de baixa massa molar que são formados durante o processo de polimerização da resina e durante a fusão, além de aditivos e resíduos relacionados ao processo de conversão e compostos de degradação. Nasser e colaboradores<sup>50</sup> realizaram uma abordagem sobre oligômeros presentes em embalagens PET para água mineral e suco de frutas e verificou a presença

entre 300-400 mg/100 g de um determinado oligômero conhecido como trímero cíclico. Evandri e colaboradores<sup>51</sup> verificaram o efeito toxicológico de substâncias químicas que migraram para água mineral acondicionada em garrafas PET sob diferentes condições de armazenamento. Os resultados revelaram que as substâncias químicas migradas induziram a modificações citogenéticas, independentemente das condições de estocagem, as quais foram evidenciadas após oito semanas de armazenamento e portanto, dentro do prazo de validade do produto. Midio e Martins<sup>52</sup> relataram que o ácido tereftálico e seu éster dimetílico possuem potencial genotóxico além de serem moderadamente irritantes para os tecidos epiteliais e de estarem relacionados com a formação de cálculos renais. Outro exemplo de substância que vem sendo estudada com potencial migração para alimentos é o Bisfenol A (BPA)<sup>53; 54; 55; 56</sup>. Seu efeito de disruptor endócrino, ou seja, que apresenta propriedades similares aos hormônios, pode causar riscos à saúde humana com atividade carcinogênica e mutagênica. A liberação de BPA no alimento pode ocorrer principalmente em altas temperaturas quando o plástico é aquecido, por exemplo, em microondas

### **2.2.1. Mecanismos de migração**

Como descrito anteriormente, a migração de componentes, aditivos e resíduos presentes em materiais poliméricos da embalagem para o alimento é um fenômeno de transferência de massa. Quando o alimento e embalagem estão em contato se estabelece um sistema que abrange quatro fases. O meio ambiente externo (AE), o alimento embalado (AE) e a própria embalagem (EM) que compreende por sua vez a sua atmosfera interna (AI). Cada fase é constituída por diversos componentes como o oxigênio, compostos voláteis, monômeros, dentre outros, os quais podem apresentar relativa mobilidade. Enquanto que o próprio polímero, pode ser considerado de menor mobilidade. Os compostos móveis são transferidos desde a fase original a outras até que alcance um equilíbrio das fases, ou seja, o potencial químico ( $\mu_i$ ) será igual, conforme apresentado na Equação 1<sup>45</sup>.



$$\mu_i(\text{AE}) = \mu_i(\text{AE}) = \mu_i(\text{EM}) = \mu_i(\text{AI}) \quad \text{Eq. (1)}$$

Na prática o equilíbrio se expressa em concentrações (C) ou pressões (P) segundo as fases envolvidas no processo. Quando se refere à fase gasosa, como o meio ambiente e a atmosfera interna, o equilíbrio pode ser medido por isotermas de absorção. Dependendo do perfil, a isoterma pode ser descrita por diferentes equações, assim, para gases e vapores as baixas pressões parciais de vapor podem ser descritas pela lei de Henry<sup>45</sup> como mostra a Equação 2.

$$c_i = S_i \cdot P_i \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde, S é o coeficiente de solubilidade da substância i considerada dependente apenas da temperatura para um sistema soluto/substrato. Quando se estabelece o equilíbrio entre as fases, o coeficiente de partição (K) descreve a distribuição do soluto entre estas, por exemplo, entre a embalagem polimérica (EM) e o alimento embalado (AE) (Equação 3).

$$K_i = c^{\text{EM}} / c_i^{\text{AE}} \quad \text{Eq. (3)}$$

A cinética de transporte definirá a duração do processo de migração. Assume-se que as fases gasosas e líquidas são homogêneas enquanto agitadas e, que as substâncias se movem lentamente entre os sólidos e os líquidos viscosos. Nesses meios, a cinética segue as leis de Fick para difusão<sup>45</sup>. A primeira lei de Fick que descreve o fluxo de migrante no estado estacionário através de uma unidade de área é expressa pela Equação 4.

$$J_i = \frac{q_i}{A \cdot t} = -D \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad \text{Eq. (4)}$$

Onde, J é o fluxo da substância por unidade de tempo (t) e superfície (A), sendo q a quantidade de substância expressa em massa para um fluido ou em volume para gás permeante. O fluxo é proporcional e oposto ao gradiente de concentração, sendo D o coeficiente de difusão que se considera dependente

apenas da temperatura para um dado sistema. A Equação 4 é válida quando as magnitudes representadas são dependentes do tempo. Quando a concentração varia com o tempo, é válida a segunda lei de Fick, em que o coeficiente de difusão não depende da concentração (Equação 5).

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \right) \quad \text{Eq. (5)}$$

O equilíbrio e a cinética estão presentes em todos os processos de transporte de massa, portanto, são afetados por todos os fatores que incidem os mecanismos de permeação, sorção e difusão. Os mecanismos de migração nos materiais poliméricos tem sido estudados, principalmente em aspectos teóricos<sup>57; 58; 59</sup>. O processo de migração de componentes em embalagens poliméricas pode se desenvolver em três etapas. Difusão do migrante na matriz polimérica, solvatação e/ou dissolução na interface alimento-polímero e, por fim dispersão no alimento, de acordo com o esquema da Figura 6.

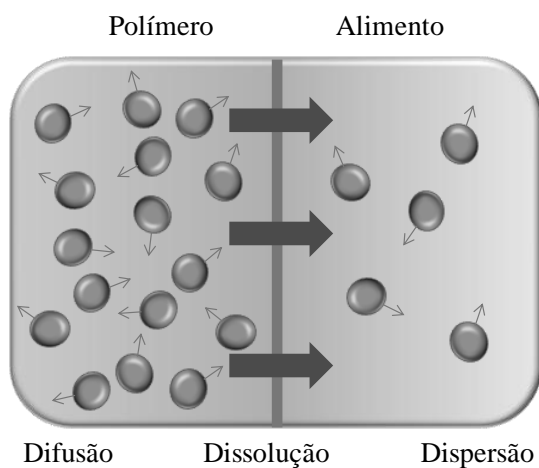


Figura 6 - Esquema do processo de migração em um sistema polímero e alimento.

A seguir, será feita uma breve descrição de cada etapa:

*1ª Etapa: Difusão do migrante:* A primeira etapa ocorre nas regiões amorfas da matriz polimérica. Consiste na transferência de massa através de espaços livres transitórios originados pelos movimentos moleculares aleatórios e naturais (movimentos Brownianos) de fragmentos de cadeias do polímero, que ocorrem na

ausência de forças externas tais como a agitação. Esse modo de transporte molecular obedece, na maioria dos casos, as leis de Fick para difusão (Equações 4 e 5), segundo as quais se produz um fluxo de migrante em direção contrária a diferença de concentração ao longo da espessura do polímero. O tipo de alimento armazenado pode alterar as propriedades de barreira do polímero. Tais alterações são decorrentes do coeficiente de difusão molecular do migrante na matriz. Consequentemente, a velocidade de migração até o alimento se altera. Por exemplo, a migração de n-heptano através de poliolefinas pode promover o efeito plastificante e aumento da mobilidade das cadeias poliméricas e, portanto, do coeficiente de migração dos migrantes. Para avaliar a capacidade das moléculas para difundir no emaranhado polimérico foram propostos três modelos para descrever a migração dos compostos de baixa massa molar<sup>45</sup>.

Modelo 1 – Não há migração: Quando moléculas apresentam reduzida velocidade de difusão no interior do polímero até a superfície e se transferem ao alimento unicamente os compostos situados na superfície de contato com o produto, mediante mecanismo de dissolução.

Modelo 2 - Migração independente e não controlada pelo alimento: Se caracteriza pela transferência de material desde o interior da matriz polimérica até a superfície de contato. O coeficiente de difusão tem um valor finito, constante e independente do tempo e do produto que está em contato. A esse modelo se ajustam as moléculas pequenas e voláteis como, monômeros (cloreto de vinila) e subprodutos de degradação (formaldeído, acetaldeído).

Modelo 3- Migração dependente do alimento: Esse tipo de migração ocorre quando alimentos interagem com o polímero alterando a sua estrutura física e a disposição molecular da superfície, ocasionando entumescimento progressivo da resina e sistema multifásico heterogêneo. Essas características são devido ao coeficiente de difusão não permanecer constante e aumentar com o tempo. A maioria dos aditivos presentes em poliolefinas e poliestirenos seguem esse modelo quando estão em contato com fluidos ou substâncias de natureza graxa.

*2ª Etapa: Solvatação ou dissolução na interface alimento-embalagem:* Na segunda etapa que se desenvolve na interface entre polímero e alimento, ocorre a solvatação ou dissolução dos migrantes no alimento, produzindo-se um equilíbrio químico. Termodinamicamente, o equilíbrio entre as fases se estabelece quando o potencial químico ( $\mu$ ) das substâncias presentes no polímero e no alimento são

iguais. O equilíbrio termodinâmico pode ser expresso por meio das concentrações de cada soluto nas diferentes fases, de acordo com a constante de partição ( $K$ ) da Equação 3. Quando  $K$  apresenta um valor elevado ( $K \gg 1$ ), a concentração da substância no polímero é superior à concentração no alimento, ou seja, haverá um nível reduzido de migração desde o polímero ao alimento porque a mesma ocorrerá de forma muito lenta. Caso  $K$  seja muito reduzido ( $K \ll 1$ ), a concentração da substância no polímero é inferior a concentração no alimento o que resulta um processo de fácil e contínua migração no mesmo.

*3ª Etapa: Dispersão no alimento:* A terceira e última etapa representa a dispersão do migrante no alimento. Se o alimento for sólido ou um líquido de elevada viscosidade, o migrante difunde-se no alimento de acordo com as mesmas leis da primeira etapa. Dado que os coeficientes de difusão nos polímeros são significativamente maiores que nos alimentos, essa etapa não interfere no equilíbrio do sistema e na cinética. No caso de alimentos líquidos e com agitação contínua, não se considera esta etapa e supõem-se que o migrante está dissolvido de forma homogênea no alimento.

### **2.2.2. Fatores que influenciam na migração**

Um dos fatores que afetam a migração de substâncias é a composição química e a estrutura do polímero. Por exemplo, um polímero não polar, lipofílico absorverá preferencialmente substâncias orgânicas apolares, enquanto um polímero hidrofílico, absorverá água e compostos polares. A composição química também afeta a estrutura. A densidade, os substituintes volumosos e as irregularidades das cadeias (copolímeros, tenacidade, ramificações) limita a cristalinidade do material reduzindo assim a densidade e aumentando o volume livre. As regiões cristalinas geralmente apresentam menor permeabilidade e atuam como nós entre os segmentos de cadeias de forma a reduzir os movimentos moleculares. Portanto, quanto maior a cristalinidade menor será a sorção e mais lenta o processo de difusão. Já os substituintes volumosos aumentam a capacidade de sorção, porém restringem a rotação de segmentos e

consequentemente a difusão é mais lenta<sup>45</sup>. Em relação às substâncias migrantes, como tratado anteriormente, a composição química está relacionada com a compatibilidade do polímero e, portanto, com a difusão. Razão pela qual moléculas diferentes como, por exemplo, plastificantes e antioxidantes se comportam de forma diferente no mesmo polímero. O tamanho, a polaridade e a forma das moléculas são também fatores que afetam a transferência de massa. Quanto mais rígida a estrutura molecular polimérica mais difícil é o movimento e, portanto, se restringe a difusão. Junto a natureza do polímero e do migrante há de se considerar o alimento ou a fase de contato que o condiciona ao coeficiente de partição. Assim, como mencionado, quando o K é elevado, a concentração do migrante no polímero é muito superior a concentração no alimento, ou seja, o migrante tem maior afinidade química com o polímero e, portanto, o transporte do migrante, do polímero, para o alimento será muito lento.

Em vista desses possíveis mecanismos, bem como dos riscos de migração de substâncias tóxicas da embalagem para o alimento, os órgãos de regulamentação adotam normas para o uso seguro de componentes de materiais de embalagem plástica.

### **2.3. Legislações sobre o uso de embalagens plásticas para contato direto com alimento**

O controle sobre materiais de embalagens para contato com alimentos tem sido estabelecido por legislações nacionais e internacionais, por meio de regulamentos que limitam a concentração das substâncias que irão compor as embalagens<sup>8; 9; 10</sup>. Assim, as legislações dos Estados Unidos, Europa, América Latina dentre outros países e regiões, estabelecem a avaliação da migração mediante ensaios que verificam as substâncias potencialmente tóxicas à saúde do consumidor. Basicamente, um ensaio de migração consiste na quantificação das substâncias que se transferem ao colocar em contato uma quantidade conhecida do material da embalagem com o alimento, em condições de tempo e temperaturas pré-determinadas. A segurança de uma embalagem alimentícia é

então estabelecida pelos valores de concentração calculados experimentalmente e comparados com limites de migração global e limites de migração específica estabelecidas pelas legislações<sup>60; 61</sup>. Cabe ressaltar que a migração global ou total se refere a quantidade total de componentes de material da embalagem que são transferidos ao alimento, sejam eles conhecidos ou não, nas condições de preparação e armazenamento. Assim, essa definição engloba todos os compostos que são transferidos ao alimento. A migração específica representa a quantidade de uma substância identificável que é transferida ao alimento. Independente do tipo de migração, ela não ocorre de forma similar em todos os materiais de embalagem em contato com alimento.

Devido à complexidade dos produtos alimentícios, os ensaios de migração são realizados com substâncias de composição química simples. Estas são denominadas simulantes de alimento, que se caracterizam por apresentar um poder extrativo similar a dos alimentos reais, simplificando e padronizando assim os métodos de identificação e quantificação. Os simulantes de alimentos utilizados, bem como as condições de ensaio, variam conforme a legislação vigente de cada país.

Na década de 70, os países membros da União Europeia estabeleceram diretivas sobre materiais e artigos destinados a entrar em contato com alimentos. A Diretiva 90/128/EEC<sup>62</sup> revogada pela número 10/2011<sup>9</sup> foi uma das mais importantes, uma vez que estabeleceu a lista de monômeros e outras substâncias de partida que podem ser usadas para contato com alimento, as quais compõem as chamadas listas positivas. Estas listas tem por princípio a obrigatoriedade de aprovação para as substâncias utilizadas em materiais específicos. Desta maneira, qualquer substância que não conste na lista positiva tem seu uso vetado, a menos que a aplicação seja acompanhada de documentação específica fornecendo a relação entre os riscos e benefícios a serem avaliados. Ao longo do tempo a União Europeia vem publicando e reformulando diversas diretivas visando ampliar o controle e verificação de métodos para avaliação dos contaminantes que migram da embalagem para o alimento. Com relação aos aspectos de metodologias para avaliação prática nos ensaios de migração, o regulamento da Comissão Europeia nº 10/2011<sup>9</sup> estabelece condições de tempos, temperaturas e simulantes alimentícios conforme mostram as Tabela 1e 2.

Tabela 1- Simulantes de alimentos para ensaios de migração segundo o regulamento europeu (UE) nº 10/2011.

<b>Tipo de alimento</b>	<b>Simulante</b>	<b>Abreviação</b>
Alimentos alcoólicos	Etanol a 10 % (v/v) em água destilada	Simulante A
Alimentos aquosos cujo pH seja inferior a 4,5	Ácido acético 3% (m/v) em água destilada	Simulante B
Alimentos alcoólicos com teor até 20%	Etanol 20% (v/v) em água destilada	Simulante C
Alimentos alcoólicos com teor até 50%	Etanol 50% (v/v) em água destilada	Simulante D1
Alimentos gordurosos	Azeite de oliva	Simulante D2

Tabela 2- Condições de tempo de temperatura dos ensaios de migração segundo o regulamento europeu nº 10/2011.

<b>Tempo de contato (t)</b>	<b>Duração do ensaio</b>
$t \leq 5 \text{ min}$	5 min
$5 \text{ min} < t \leq 0,5 \text{ h}$	0,5 hora
$0,5 \text{ h} < t \leq 1 \text{ h}$	1 hora
$1 \text{ h} < t \leq 2 \text{ h}$	2 horas
$2 \text{ h} < t \leq 6 \text{ h}$	6 horas
$6 \text{ h} < t \leq 24 \text{ h}$	24 horas
$1 \text{ dia} < t \leq 3 \text{ dias}$	3 dias
$3 \text{ dias} < t \leq 30 \text{ dias}$	10 dias
<b>Temperatura de contato (T)</b>	<b>Temperatura de ensaio</b>
$T \leq 5 \text{ °C}$	5 °C
$5 \text{ °C} < T \leq 20 \text{ °C}$	20 °C
$20 \text{ °C} < T \leq 40 \text{ °C}$	40 °C
$40 \text{ °C} < T \leq 70 \text{ °C}$	70 °C
$70 \text{ °C} < T \leq 100 \text{ °C}$	100 °C
$100 \text{ °C} < T \leq 121 \text{ °C}$	121 °C
$121 \text{ °C} < T \leq 130 \text{ °C}$	130 °C
$130 \text{ °C} < T \leq 150 \text{ °C}$	150 °C
$150 \text{ °C} < T < 175 \text{ °C}$	175 °C
$T > 175 \text{ °C}$	Ajustar a temperatura real de contato com o alimento

O emprego de simulantes graxos como descritos na Tabela 1 vem apresentando dificuldades analíticas para correta quantificação dos analitos que migram para os mesmos. Por isso, a Diretiva 97/48/CE<sup>63</sup> inclui simulantes alternativos para ensaios de migração global e específica. Assim, é admitido o uso de solução 95% de etanol ou isooctano.

Nos Estados Unidos, a FDA é responsável pela regulamentação do uso de materiais para contato alimentício. De acordo com a FDA, os procedimentos de autorização eram realizados por cartas de não objeção. Tais documentos tratavam caso a caso das petições do uso de material reciclado que



apresentassem reduzido potencial de migração de tal modo a não oferecer risco a saúde do consumidor. No entanto, esse procedimento foi modificado com a adoção do limiar de regulamentação (*threshold of regulation*)<sup>64</sup> o qual considerou pela primeira vez o possível uso de polímeros reciclados em embalagens alimentícias. Nessa concepção, a FDA estipula a exposição do consumidor aos componentes de embalagens por meio de ensaios de migração de substâncias a simulantes de alimento. No entendimento da FDA, os resultados de migração bem como das informações sobre a utilização das embalagens fornecem dados mais realísticos sobre a ingestão de substâncias tóxicas.

No Mercado Comum do Sul (Mercosul), constituído pelo Brasil, Argentina, Paraguai, Uruguai e Venezuela a harmonização das legislações relacionadas com materiais de embalagem para contato com alimentos tem sido coordenada pelo Grupo Mercado Comum (GMC). A legislação apenas permite o uso de substâncias descritas nas listas positivas de materiais básicos (polímeros e resinas) e aditivos. Nestas listas estão especificadas restrições como limites de composição, limites de migração global e específica detectada em simulantes de alimentos e restrições de uso quando a substância é aprovada para contato com apenas algumas classes de alimentos, ou para determinados tipos de materiais de embalagem. A legislação também estabelece que os materiais de embalagem não devem modificar as características sensoriais dos produtos alimentícios<sup>65</sup>. O Brasil, bem como os demais países membros do Mercosul, vem apresentando dificuldades para a harmonização, já bem conhecidas pelos países membros da União Europeia. Por esta razão, tem se baseado da experiência desses países, no sentido de se posicionar da melhor maneira possível de acordo com as propostas oferecidas por ambos os mercados, para facilitar as relações internacionais de interesses comuns<sup>66</sup>.

#### **2.4. Poli(tereftalato de etileno) reciclado para contato alimentício**

O PET foi descoberto e patenteado por Jonh Whinfield e James Tennant Dickson, em 1953. O polímero foi primeiramente comercializado como fibra têxtil e

pouco tempo depois na forma de filme. Em 1961, a *Goodyear* começou a utilizar o PET para a fabricação de reforços de pneus e, no final da década de 60 e início da década de 70, houve o desenvolvimento deste polímero para termoformagem, recobrimentos e garrafas.

O PET geralmente é produzido por reações de pré-polimerização e policondensação<sup>25</sup>. Na pré-polimerização o poliéster pode ser fabricado por duas rotas distintas. A primeira é conhecida como esterificação direta, que consiste na reação entre ácido tereftálico (TPA) e o etileno glicol (EG), formando o oligômero tereftalato de bis (2-hidroxietileno) (BHET), com liberação de água. Em seguida o BHET é policondensado por aquecimento, sob pressão reduzida e presença de catalisadores, normalmente a 280 °C, para formação do PET. A Figura 7 apresenta as etapas das reações de polimerização deste polímero.

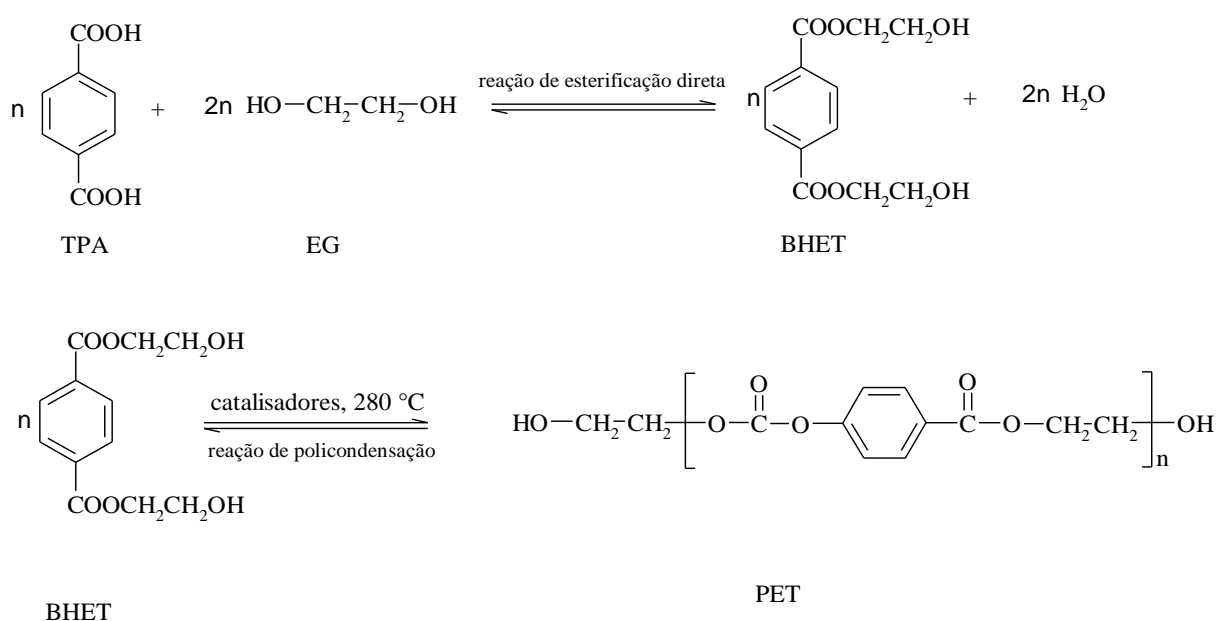


Figura 7- Síntese do PET via ácido tereftálico.

O PET é um dos termoplásticos muito utilizado para confecção de diferentes tipos de produtos como, por exemplo, filmes fotográficos, indústria automotiva, brinquedos e principalmente embalagens para alimentos<sup>67</sup>. No Brasil, estima-se que o consumo de PET atingiu 572 mil toneladas em 2011 sendo que, 90% da aplicação da resina foram utilizados para a produção de embalagens para

bebidas e alimentos tais como garrafas de refrigerantes, óleo comestível e água além de bandejas de frutas, legumes e ovos<sup>67; 68</sup>. As boas propriedades mecânicas como a alta resistência ao impacto, transparência, facilidade de processamento e baixo custo de produção justificam a ampla utilização desse polímero<sup>69; 70</sup>.

Como anteriormente destacado, a elevada taxa de utilização deste polímero somado ao seu longo tempo de degradação, contribuem para diversos problemas ambientais. A reciclagem vem sendo considerada uma solução para minimizar esse impacto ambiental. Segundo os últimos estudos da Associação Brasileira da Indústria do PET (ABIPET), o PET apresentou quase 59% de reciclagem no Brasil, em 2012<sup>6</sup>. A quase totalidade do PET reciclado vem sendo utilizado para aplicações na indústria na fabricação de fios para tecelagem, forrações, tapetes, carpetes e mantas de TNT (tecido não tecido). Outra parte é destinada a fabricação de cordas, cerdas de vassouras e escovas<sup>6</sup>. Além do amplo mercado consumidor de PET reciclado, o uso de PET pós-consumo pode ser aplicado para a fabricação de novas embalagens de alimentos e bebidas, desde que a autoridade competente autorize. Esse cenário vem ampliando ainda mais o mercado consumidor deste material.

No Brasil as portarias e resoluções para cada tipo de material destinado a fabricação de embalagens são encontrados no endereço eletrônico da ANVISA do Ministério da Saúde. A Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) nº 20/2008, decorrente de harmonização no Mercosul, permite o uso de embalagens fabricadas a partir de proporções variáveis de PET virgem (grau alimentício) e de PET pós-consumo reciclado (PET-PCR) descontaminado (grau alimentício) para contato com alimentos<sup>10</sup>. A descontaminação deve ser feita por meio de uma tecnologia com alta eficiência de limpeza e deve ser demonstrada submetendo-a a um procedimento de validação normalizado. Tal procedimento é conhecido como “teste desafio” ou “*Challenge Test*”, e já é estabelecido pela FDA<sup>8</sup>. Neste teste é utilizado um modelo de substâncias (*surrogates*) para simular a contaminação artificial e forçada do polímero por meio da mistura de contaminantes (*cocktail*) os quais estão apresentados na Tabela 3. Esta exposição simula o uso indevido do consumidor de garrafas PET para o armazenamento de produtos tóxicos como solventes, pesticidas, dentre outros.

Após a contaminação forçada a eficiência do processo utilizado para a sua descontaminação é avaliado.

Tabela 3- Contaminantes e propriedades físico-químicas utilizados para simular o pior caso de contaminação de polímeros.

<b>Contaminantes</b>	<b>Características</b>
Clorofórmio, Clorobenzeno, 1,1,1 Tricloroetano, Dietil cetona	Volátil Polar
Tolueno	Volátil não polar.
Benzofenona Salicilato de metila	Não volátil e polar.
Tetracosano Lindano Estereato de metila 1-Fenildecano 2,4,6 Tricloroanisol 2-Etil-hexanoato de cobre	Não volátil e não polar

A composição química do *cocktail* tenta abranger todas as possíveis má utilizações da embalagem pós-consumo. Por exemplo, o clorofórmio e tolueno são componentes usados em solventes de limpeza, benzofenona é um substituto adequado para inseticidas não-voláteis e polares tais como o diazol. Por outro lado, tetracosano representa hidrocarbonetos de cadeia longa que compreende óleos de motores. O sal de metal pesado 2-etil-hexanoato de cobre representa sais tóxicos comumente empregados em herbicidas. No caso do PET, a FDA não recomenda o seu uso no teste de contaminação uma vez que a migração de metais pesados nunca foi observada neste tipo de polímero. A FDA acredita que esses sais podem ser facilmente removidos apenas com a lavagem do PET uma vez que ficam apenas adsorvidos à superfície do polímero<sup>8</sup>.

No *Challenge Test*, para simular o pior caso de contaminação, a FDA recomenda o contato da embalagem com contaminantes que representem pelo menos uma característica físico-química apresentada na Tabela 3. Assim, o polímero deve ser exposto por duas semanas, a 40 °C, sob agitação periódica. Após esse período, a resina é submetida a ensaios de migração usando os simulantes de alimento em condições de tempo e temperatura determinados pelas legislações, conforme anteriormente discutido.

Ainda, nos procedimentos de validação normalizados deve ser verificado o cumprimento do limite de concentração de contaminantes no PET-PCR de 220 parte por bilhão (ppb), ou seja, 220 µg de contaminante por Kg de PET, ou do limite de migração específica de 10 ppb que corresponde a 10µg de contaminante por Kg de simulante de alimento. Esses dois limites derivam da concentração máxima de contaminantes admitidos na dieta humana de 0,5 ppb (µg/Kg de alimento) estabelecidos pelo FDA<sup>8</sup>.

Na legislação europeia é estabelecido um limite de migração global que não exceda 10 mg/dm<sup>2</sup> de superfície de material. No entanto, esse limite pode ser de 60 mg de substâncias migrantes dissolvidos por Kg de simulante de alimento, nos casos em que a embalagem apresente volume superior a 0,5 L e inferior a 10 L. Também, nas embalagens que apresentem geometrias nas quais é impossível calcular a superfície de contato com o alimento, a relação desses valores parte da suposição de que 1 Kg de alimento esteja em contato com um cubo de 1 dm de lado com volume de 1 dm<sup>3</sup> e uma área superficial de 6 dm<sup>2</sup>. Se de cada lado se permite a migração de 10 mg ao conteúdo, então ocorre a migração de 60 mg e, portanto, estabeleceu-se o limite de migração de 60 mg de contaminante por Kg de simulante alimentício<sup>9</sup>.

#### **2.4.1. Tecnologias para viabilizar o uso de polímero reciclado para alimento**

Para a aceitação por parte das autoridades do uso de PET pós-consumo para contato direto com alimentos, devem ser empregadas tecnologias que reduzam os níveis de contaminação para valores aceitáveis e permitidos pelas

agências reguladoras. Neste sentido, os processos de reciclagem, super limpeza e barreiras funcionais tem sido investigados e serão descritos a seguir.

#### **2.4.1.1. Processo de reciclagem**

A reciclagem visando o contato com alimentos pode ocorrer por meio da reciclagem mecânica ou por meio da reciclagem química. No Brasil a reciclagem mecânica comumente é a mais difundida e é viabilizada por processos de extrusão, combinado em alguns casos com outros processos como injeção, moldagem por compressão, além de outros, para a confecção do produto final. Há três tipos de reciclagem mecânica designadas como reciclagem primária, secundária e terciária.

A reciclagem primária corresponde ao reprocesso do material de descarte ou *scrap* gerado durante processo de transformação industrial. Nesse tipo de reciclagem os refugos limpos e pouco degradados são moídos e misturados com resina virgem<sup>48; 71</sup>. O polímero produzido, normalmente apresenta características físico-químicas bastante similares à resina virgem.

A reciclagem mecânica secundária consiste no reprocessamento de plásticos pós-consumo. As operações de reciclagem secundária iniciam-se pela recuperação de resinas que interessam industrialmente a partir dos RSU ou por sistemas de coleta alternativa realizadas por empresas dedicadas a essa tarefa. Em seguida, o polímero é moído ou cortado, lavado, seco e reprocessado por extrusão<sup>71</sup>. As aplicações são normalmente para produtos não sanitários como anteriormente discutido. Para aquelas de grau alimentício, as etapas do processo de reciclagem e produção de resinas descontaminadas, com propriedades adequadas para confecção de embalagens alimentícias, vem sendo investigadas. No caso do PET, pode-se citar, por exemplo, a tecnologia *superclean*, *flake-to-resin*, e *bottle-to-bottle*.

A tecnologia *superclean*, consiste em submeter o polímero a muitas etapas de lavagem com produtos químicos não cáusticos, a temperaturas próximas de 260°C sob pressão, para eliminação de substâncias advindas da contaminação do

material durante a etapa de uso e descarte. Após essas etapas, o material é exposto ao vácuo durante períodos de tempo pré-determinados com posterior filtragem. Este tipo de tecnologia tem demonstrado alta eficiência, uma vez que polímeros submetidos a este processo indicaram quantidade de contaminantes abaixo do estipulado pela FDA<sup>48</sup>.

Welle<sup>72</sup> avaliou a eficiência de limpeza de resina PET-PCR por meio da tecnologia conhecida como *flake-to-resin* (FTR), que combina a produção de PET virgem e reciclado, descontaminado via *superclean*, em um único processo. Este é constituído de um reator onde ocorre a esterificação e policondensação para a produção do pré-polímero virgem, que abastece a linha principal do processo. Em uma segunda linha, *flakes* de PET pós-consumo são parcialmente despolimerizados com etileno glicol até atingir um grau de polimerização semelhante a do pré-polímero virgem. A última etapa do processo consiste na união das linhas de produção, onde ocorre a mistura do PET pós-consumo (despolimerizado) com o pré-polímero virgem. Esta tecnologia permite o aumento da viscosidade intrínseca, remoção dos contaminantes pós-consumo e dos subprodutos gerados pela polimerização devido à combinação de alto vácuo, temperatura (acima de 270 °C) e tempo de residência (maior que de 60 minutos). Após a policondensação, a massa polimérica resultante é convertida em *pellets*, que são diretamente utilizados para a confecção de pré-formas.

A tecnologia *bottle-to-bottle*<sup>73</sup> corresponde a uma etapa adicional do processo de reciclagem tradicional. O material é separado, lavado, cortado ou moído e depois encaminhado para a extrusão. A etapa adicional corresponde à passagem por um reator de policondensação, onde ocorre o aumento da viscosidade do PET. Durante a policondensação a resina é submetida a uma temperatura de 270 °C por um período superior a 15 horas em atmosfera inerte ou vácuo. Isto garante a eliminação dos possíveis contaminantes, bem como aumento de massa molar. A empresa Bahia PET utiliza essa tecnologia no Brasil e transforma garrafas usadas de refrigerante, águas e isotônicos em embalagens novas para consumo.

Recentemente a Ambev divulgou nas redes de comunicação o uso de embalagens 100% reciclados de PET-PCR para a confecção de garrafas de refrigerantes de Guaraná Antártica. Aparentemente esse processo é mantido sob sigilo e não há na literatura patente ou divulgações científicas de como é

realizado. Segundo Mancini<sup>74</sup>, a técnica protocolada pela Ambev e aprovada pela ANVISA diz respeito a um procedimento físico, em que uma limpeza muito mais eficiente que a convencional é empregada. O autor ainda destaca que, apesar da divulgação na imprensa de que qualquer garrafa PET pode ser utilizada para uma nova garrafa, somente embalagens de cores verdes e incolores são empregadas. Do contrário ocorreria uma dificuldade na obtenção de garrafas verdes comercializadas pela empresa. Além disso, embalagem de óleos vegetais também não seria utilizada porque ocorreriam dificuldades nos processos de lavagem para retirada de gorduras.

Na reciclagem terciária, também conhecida como química, o polímero é submetido a reações de despolimerização. Os monômeros e outras moléculas de partida são usados para uma nova polimerização. A obtenção do PET repolimerizado apresenta pureza similar aos processos convencionais. No entanto, a reciclagem química em PET pós-consumo para contato alimentício tem recebido menos atenção que a reciclagem mecânica, apesar de ser bem desenvolvida em países como Japão e em alguns da União Europeia<sup>71</sup>.

Muitos processos desenvolvidos para a utilização de material reciclado para contato com alimento foram patenteados. Dentre estes se encontra a patente WO 2008/017843<sup>75</sup> que utiliza a lavagem dos *flakes* de PET com produtos alcalinos e surfactantes para a remoção inicial dos contaminantes. O processamento em extrusora dupla rosca feito sob vácuo após a lavagem garante a remoção adicional dos mesmos. A patente PCT/BR05/000117<sup>76</sup> utiliza atmosfera de ar quente e gás inerte, seguido de extrusão, peletização e cristalização para a descontaminação do PET e adequação do material reciclado para contato com alimento.

Outros estudos como de Krehula e colaboradores<sup>77</sup> destaca a importância da etapa de lavagem no processo de reciclagem de PET. Os autores avaliaram o processo de limpeza de garrafas variando a condição de tempo e temperatura em contato com hidróxido de sódio (NaOH) a 70 e 75 °C por 15 e 30 minutos. Os resultados apresentaram uma baixa degradação e eficiente remoção de elevadas quantidades de contaminantes. Cabe ressaltar que nesse estudo, os autores consideraram os contaminantes como os produtos da degradação do PET durante os processos de lavagem ou reciclagem, os quais podem propiciar a



formação de substâncias potencialmente nocivas à saúde do consumidor e ainda dificultar os processos de reciclagem.

Devlieghere e colaboradores<sup>78</sup> estudaram a reutilização de polímeros em embalagens para contato com alimento avaliando diversos tipos de materiais poliméricos, dentre eles o PET. Foi feita uma contaminação dos polímeros com cloroxilenol e d-limoneno e a descontaminação realizada apenas por processos de lavagem com produtos cáusticos. Nesse estudo, as embalagens contaminadas foram armazenadas com água por 28 dias a 37°C e, após esta etapa, as concentrações dos produtos químicos presentes na água foram determinadas. Os resultados mostraram que o método de limpeza foi eficiente no processo de descontaminação.

Outros estudos mostram que não é possível remover completamente os contaminantes a níveis aceitáveis pelas legislações usando lavagem e/ou reciclagem mecânica. Nos estudos de Dimitrov e colaboradores<sup>79</sup> a quantidade de contaminantes tais como limoneno e fenilclorohexano foram detectadas em simulantes de alimento após a limpeza do PET. Os autores indicaram que esses tipos de contaminantes penetraram profundamente na estrutura do polímero, de tal forma que não foi possível a remoção eficiente por meio do processo avaliado.

#### **2.4.1.2. Barreiras funcionais**

Outro tipo de tecnologia que vem sendo utilizada para viabilizar o uso de polímero reciclado para contato alimentício são as barreiras funcionais. Geralmente são definidas como camadas protetoras que limitam a quantidade de migração de componentes da embalagem para o alimento ou simulante de alimento abaixo dos níveis estabelecidos pelas legislações<sup>80</sup>. Um exemplo de barreira funcional são as embalagens multicamadas, normalmente constituídas de duas a três camadas. As embalagens formadas por dois tipos de materiais são denominadas bicamadas e possuem uma camada interna composta por material virgem, a qual entra em contato somente com o alimento, e uma

camada externa constituída de material reciclado<sup>57</sup>. Há também as embalagens tricamadas, onde a resina reciclada é a fase intermediária entre duas camadas de material virgem, como apresentado na Figura 8.

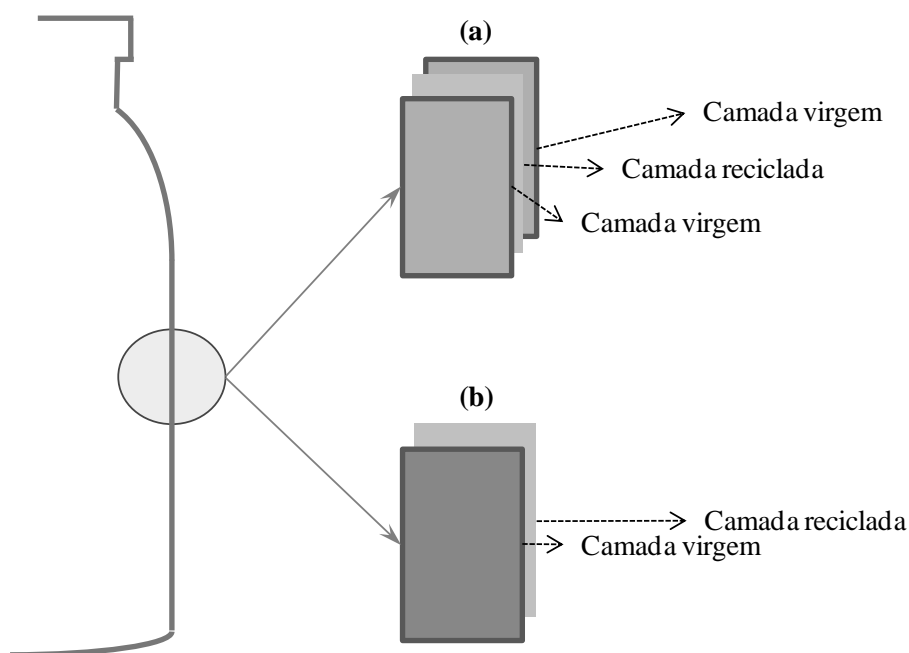


Figura 8 - Ilustração de embalagens multicamadas. (a) Embalagem tricamadas intercaladas por polímero virgem/reciclado/virgem. (b) Embalagem bicamada compostas por polímero virgem e reciclado.

As embalagens multicamadas são confeccionadas por processos de co-extrusão, em que dois ou mais polímeros são extrudados através de uma mesma matriz formando um único filme<sup>81</sup>. Cabe ressaltar que o conceito de barreira funcional não é uma barreira física absoluta. Significa que deve estar relacionada com uma quantidade funcional que depende das características de interação entre alimento e embalagem. Na maior parte dos trabalhos publicados nesse tema, a eficiência de barreira se relaciona com os valores de migração dos contaminantes no alimento<sup>49; 82</sup>, ou seja, será mais ou menos eficiente uma barreira funcional de acordo com as quantidades de contaminantes que atravessam a barreira. Como a eficiência da barreira também está associada a espessura da camada co-extrudada, as legislações como FDA e Mercosul estabelecem valores mínimos de 25  $\mu\text{m}$  para garrafas de PET multicamadas

utilizadas em bebidas carbonatadas. Na literatura se encontram diversos trabalhos em que se aborda o estudo das barreiras funcionais de forma teórica<sup>59; 83</sup> e também com a verificação experimental<sup>80; 84</sup>.

Muitas vezes, a identificação dos contaminantes na embalagem ou a avaliação das propriedades de barreira não é possível e exigem técnicas analíticas onerosas. Assim, para a avaliação da segurança dos materiais em contato com alimento pode ser utilizado métodos de simulação. Nos ensaios de migração a utilização de um modelo matemático permite uma melhor compreensão desses processos, principalmente da difusão, bem como uma estimativa dos contaminantes presentes na embalagem.

O processo descrito na patente WO 00/77071<sup>85</sup> utiliza uma barreira funcional de PET virgem e reciclado (25%) para atender os requisitos da FDA. O material reciclado é limpo em solução alcalina, extrudado e processado com a resina virgem. O polímero é ainda submetido a um processo de polimerização no estado sólido para a adequação da viscosidade intrínseca do material.

Há também estudos reportados na literatura a respeito de outros tipos de barreiras funcionais que não empregam processo de co-extrusão. É o caso dos filmes de a-C:H depositados na superfície do polímero por processos a plasma. Esse tema será melhor abordado no item a seguir.

#### **2.4.1.2.1. Filmes de a-C:H**

Filmes de a-C:H podem apresentar uma variedade de estruturas químicas e propriedades com alto potencial de pesquisa e aplicações na área de Engenharia<sup>86; 87; 88</sup>. Dependendo do estado de hibridização dos átomos de carbono e da quantidade de hidrogênio, os filmes de a-C:H podem ser classificados como DLCH ou PLCH<sup>89</sup>. Assim, os filmes tipo DLCH são conhecidos por apresentarem propriedades semelhantes ao diamante, ou seja, possuem alta dureza, inércia química e alta resistência elétrica e apresentam principalmente hibridizações  $sp^3$ <sup>90; 91; 92</sup>. Por outro lado, filmes PLCH apresentam hibridização do carbono em  $sp^2$  e  $sp^1$  e com alta concentração de hidrogênio na

estrutura<sup>88; 93</sup>. A relação entre a quantidade de  $sp^2/sp^3$  e teor de ligação de hidrogênio são as características mais importantes dos filmes DLCH e PLCH e influenciam fortemente as propriedades físicas dos mesmos<sup>22; 90</sup>.

Filmes a-C:H podem ser obtidos por técnicas de deposição a plasma utilizando como precursores gases hidrocarbonetos tais como, metano, acetileno, etileno ou benzeno<sup>89</sup>. A deposição por PECVD vem sendo uma técnica muito utilizada no meio científico para sintetizar filmes de a-C:H. Nesse processo, ocorre a ionização de gás empregando excitação de radio frequência, baixas pressões e campo elétrico. Essas condições propiciam a geração de espécies neutras ou carregadas como elétrons, íons, radicais, átomos e moléculas<sup>94; 95</sup>. Essa grande variedade de espécies é gerada pela colisão dos elétrons livres existentes no plasma com as moléculas do gás, que por sua vez, podem sofrer diversas alterações químicas em função da energia absorvida resultando nas diversas espécies citadas. Um sistema de PECVD consiste basicamente de uma câmara de vácuo (reator), na qual um plasma de descarga luminescente é produzido, um sistema de bombeamento para a produção de vácuo na câmara, um sistema de alimentação dos gases à câmara, com fluxômetros, uma fonte de tensão elétrica (corrente alternada, radiofrequência ou microondas) para a geração do plasma, gerador de potência e regulador de pressão. A Figura 9 ilustra, esquematicamente, um sistema PECVD<sup>89</sup>.

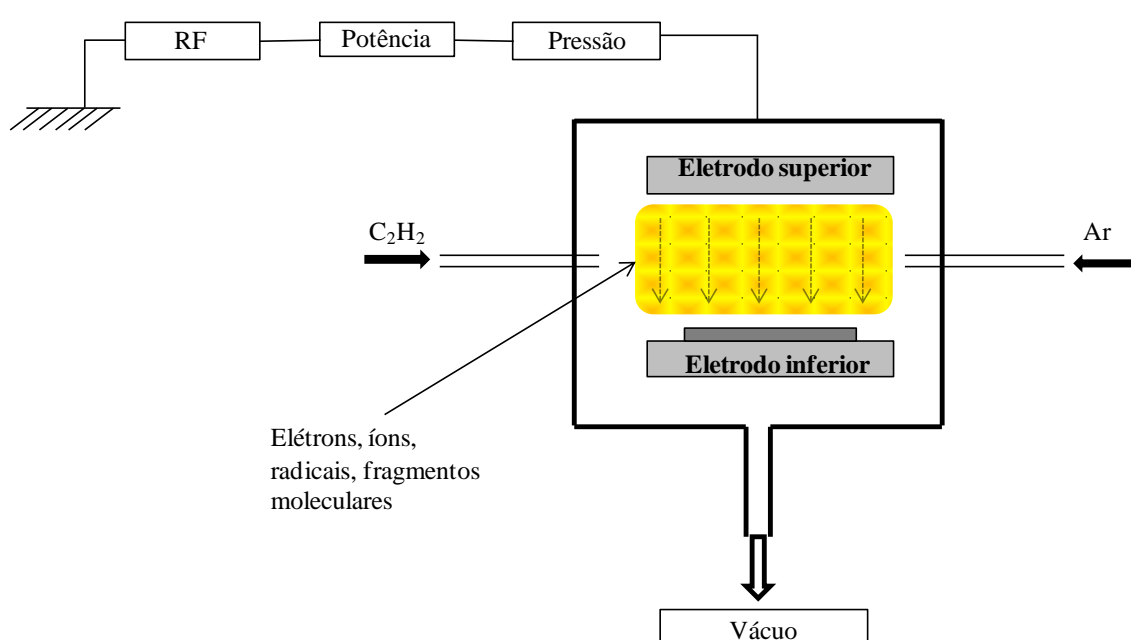


Figura 9 - Representação esquemática de um sistema PECVD<sup>89</sup>.

As propriedades químicas e físicas dos filmes de a-C:H depositados por PECVD são dependentes dos parâmetros de deposição tais como a pressão, tipo e composição dos gases precursores. A energia de incidência dos íons na superfície do substrato afeta significativamente a estrutura dos filmes. Assim, dependendo dos parâmetros de deposição, os filmes de a-C:H podem variar entre filmes DLCH e PLCH. Estudos recentes investigaram alguns parâmetros de deposição e reportaram que a baixa energia de incidência dos íons no substrato, decorrentes da pressão na câmara de plasma, bem como da concentração do gás hidrocarboneto, favorecem a formação de filmes carbonáceos mais hidrogenados e, portanto, com características PLCH. Ao contrário do crescimento de filmes DLCH, que são favorecidos por altas incidências de íons, levando à formação de filmes densos, rígidos e com alto *stress* compressivo<sup>89; 92; 96</sup>.

Os processos por PECVD podem ocorrer a temperatura ambiente e proporcionam alta taxa de deposição, o que favorece pesquisas com materiais poliméricos<sup>91; 97; 98</sup>. Neste sentido, investigações dos filmes de a-C:H como propriedades de barreira vem sendo realizadas, principalmente nos segmentos de embalagens poliméricas cujo requisito muitas vezes é a baixa permeabilidade a gases.

Shirakura e colaboradores<sup>86</sup> pesquisaram as aplicações de filmes DLCH em embalagem de PET com o intuito de aumentar as propriedades de barreira a gases. Nesse estudo, a técnica de PECVD foi empregada para depositar uma fina película de filmes amorfos na superfície interna de garrafas de PET, as quais exibiram excelentes propriedades de barreira ao oxigênio e dióxido de carbono, quando comparadas com garrafas não tratadas. Ainda, nesse estudo, cita-se a tecnologia desenvolvida por Kirin, autor dos primeiros processos de revestimento em embalagens PET, em cooperação com a empresa *Samco International*. Essa tecnologia, denominada de Kirin-DLC, foi também baseada na técnica de PECVD onde o processo de deposição foi realizado diretamente à superfície interna da garrafa de PET.

Especialista em embalagens PET, a empresa Sidel desenvolveu a tecnologia Actis<sup>TM</sup> de recobrimento de garrafas com plasma de acetileno utilizando como fonte as microondas, cujo esquema, representado pela Figura 10, encontra-se na patente 2918301<sup>99</sup>.

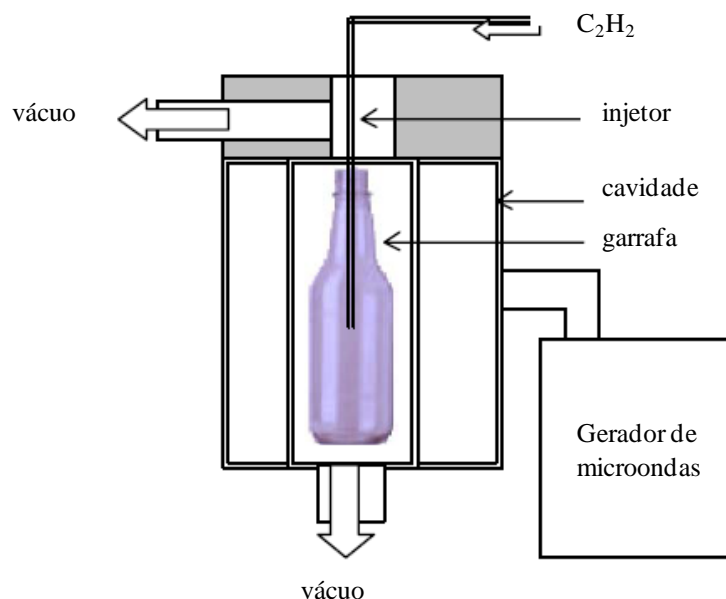


Figura 10 - Esquema para geração de plasma utilizando microondas para formação de filmes tipo DLC (Adaptado).

Nesse aparato, um tubo foi introduzido para injetar gás acetileno na entrada da garrafa PET, a uma taxa de 100 a 200 sccm (centímetro cúbico padrão por minuto ou do inglês *standard cubic centimeters per minute*), com tempos variando entre 1 a 3 segundos, com uma frequência de microondas de 2,45 GHz. O sistema de bombeamento a vácuo gera uma pressão de 50 mbar fora da garrafa e, ao mesmo tempo, no interior da mesma é estabelecida uma pressão de 0,1 mbar. Essa diferença de pressão entre o interior e exterior da garrafa impede a desestruturação mecânica da mesma. Segundo os resultados do estudo, as taxas de deposições foram extremamente altas, em torno de 60 nanômetros por segundo (nm/s), comparadas com outros processos que utilizam fonte de RF. Os filmes depositados exibiram uma alta fração  $sp^3$ , o que demonstrou ser um tipo DLCH, e ainda exibiram boas propriedades ópticas, de aderência e elevadas propriedades de barreira ao gás oxigênio.

Ogino e Nagatsu<sup>100</sup> avaliaram as propriedades de barreira de filmes a-C:H depositados a plasma em substratos de polietileno de alta densidade (PEAD) e PET. O processo de deposição envolveu uma mistura de gás metano e hélio. As medidas de taxa de transmissão de gases mostraram que os polímeros revestidos

com a-C:H apresentaram significativo aumento nesta propriedade quando comparado aos polímeros sem revestimento. Para o PEAD revestido com filme a-C:H, cuja espessura foi de 620 nm, a redução calculada foi de 23 vezes maior, comparada ao PEAD sem revestimento, enquanto que para o PET observou-se uma taxa de transmissão um pouco menor, tendo em vista que a espessura da barreira funcional deste polímero foi de 207 nm.

Mattioli e colaboradores<sup>101</sup> avaliaram as propriedades de barreira de filmes a-C:H em relação ao oxigênio e vapor de água ao serem depositados sobre substratos de poliácido láctico com diferentes tempos de deposição (5, 20 e 40 minutos) usando PECVD. Os autores verificaram que os filmes depositados com 5 minutos reduziram a taxa de transmissão de oxigênio em 59%. Entretanto, tempos maiores de deposição apresentaram menores propriedades de barreira ao oxigênio, 33% para 20 minutos e 39% com tempo de 40 minutos. Comportamento semelhante foi observado em relação ao vapor de água, com 68% após deposição de 5 minutos, 63% e 54% para tempos de 20 e 40 minutos, respectivamente. Os autores explicam que a diminuição da eficiência nas propriedades de barreira com o aumento nos tempos de deposição está relacionada com a formação de trincas ao longo da superfície as quais tendem a se acentuar conforme aumenta-se a espessura do recobrimento.

Realmente, um dos maiores problemas relacionados à deposição de filmes de a-C:H em superfícies poliméricas é a formação de microdefeitos que ocasionam trincas e delaminações que levam muitas vezes ao desprendimento do mesmo. Assim, estudos vem sendo realizados para minimizar esses efeitos e muitos deles obtiveram resultados satisfatórios por meio da modificação superficial conhecido como plasma *etching*<sup>20; 102; 103; 104</sup>. Esse processo consiste na remoção superficial do material por meio do bombardeamento de íons ou espécies neutras energéticas. Ainda, pode ocorrer a incorporação de grupos funcionais na superfície do polímero contendo espécies que variam de acordo com o gás utilizado.

Cruz e colaboradores<sup>103</sup> investigaram o tratamento prévio de substratos de PET-PCR com plasma de oxigênio por 1,5 e 2,5 minutos, com posterior deposição com filmes de a-C:H por PECVD. Segundo esses autores, um considerável aumento da adesão dos filmes com os substratos poliméricos pode ser verificado em relação ao polímero não tratado. Testes de adesão mostraram que o maior

tempo de tratamento promoveu grande estabilidade mecânica entre o polímero e os filmes de a-C:H. O trabalho ainda relata a ocorrência e o balanço entre dois processos: a corrosão superficial do polímero, verificada por análises de microscopia de força atômica e a incorporação de átomos de oxigênio na superfície, avaliada por espectroscopia de fotoelétrons de raios-X e ângulo de contato.

Em trabalhos posteriores<sup>105</sup>, os autores investigaram novamente as propriedades de adesão entre PET e filmes de a-C:H com plasma de oxigênio submetendo o polímero aos ensaios de envelhecimento acelerado avaliando a influência do tempo, temperatura e contato com simulantes de alimento. As amostras tratadas com 5 e 10 minutos preservaram significativamente o nível de adesão, após serem submetidas por 168 h a 65°C e 450h a 45°C ao simulante 10% etanol.

Posteriormente, Aguiar e colaboradores<sup>102</sup> investigaram a adesão de filmes DLCH e PLCH com PP clarificado usando plasma de oxigênio. Os autores expuseram a superfície do polímero ao plasma de oxigênio operando com 70 W, pressão de 0,5 Torr com diferentes tempos tratamento: 0,5; 1,0; 2,5; 5,0 minutos. Foi verificado que o tratamento promoveu modificações superficiais e químicas no polímero. Análises de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) mostraram um aumento no índice de carbonilas com o aumento do tempo de tratamento, por outro lado análises de Microscopia por Força Atômica (AFM) indicaram a diminuição de imperfeições superficiais e aumento na rugosidade média. Assim, mesmo com reduzido tempo de tratamento com plasma de oxigênio ocorreu substancial melhora na adesão entre os filmes e o PP.

Como destacado, as propriedades de barreira a gases dos filmes de a-C:H em polímeros vem sendo muito investigado porém, esta propriedade frente a substâncias químicas tem recebido menos atenção. De fato, apenas no trabalho de Cruz e colaboradores<sup>15</sup>, embalagens de PET após terem sido expostas ao modelo de contaminantes proposto pela FDA e recobertas com a-C:H de espessuras de 60 e 120 nm foram avaliados quanto às propriedades de barreira. O processo de migração através da barreira funcional foi avaliado analisando a concentração de contaminantes presentes nos líquidos simulantes de alimentos. Os autores concluíram que os filmes de a-C:H propiciaram uma redução na



migração, especialmente para aqueles com maior espessura, tendo em vista o maior caminho que o contaminante teve que percorrer.

Porém, apesar deste trabalho, não há relatos na literatura acerca da avaliação das propriedades de barreira de diferentes fases de filmes de a-C:H, como DLCH e PLCH, depositados em PET frente a contaminantes. Assim, as investigações das propriedades de barreiras de tais estruturas carbonáceas para diferentes tipos de substâncias químicas que podem migrar para o alimento, como é o caso do presente trabalho, são importantes e inovadoras.

## **2.5. Métodos analíticos para avaliação de tecnologias de descontaminação do polímero e barreiras funcionais**

Como já destacado, a segurança para uso da embalagem para contato com alimento geralmente ocorre por ensaios de migração. Seja por processos de reciclagem mecânica ou emprego de barreiras funcionais é fundamental avaliar o grau de descontaminação ou impedimento da migração de substâncias tóxicas da embalagem para o alimento. Por isso, o uso de metodologias analíticas capazes de detectar e quantificar diferentes níveis de concentrações se torna necessário para garantir a saúde do consumidor. Os métodos cromatográficos são os mais empregados na análise de substâncias migrantes entre embalagem e alimento.

A cromatografia é um método físico-químico de separação e engloba um conjunto de técnicas baseada na partição ou distribuição dos componentes de uma mistura entre um fluído (fase móvel ou eluente) e um adsorvente (fase estacionária). Uma das principais características da cromatografia é a velocidade que cada um dos compostos é arrastado no interior de uma coluna, a qual depende tanto da solubilidade na fase móvel quanto da intensidade de interação desse composto com a fase estacionária. Assim, compostos que apresentam propriedades distintas serão arrastados com velocidades distintas. A diferença na velocidade de migração na coluna leva a separação dos mesmos<sup>106</sup>.

Outra importante característica da cromatografia é o tipo de coluna onde propriamente se realizam as separações dos compostos. As colunas são tubos

cujo interior da parede pode ser recoberto por uma fina camada de fase estacionária (coluna capilar) ou preenchida com material poroso (coluna empacotada). A escolha de uma coluna depende das características físico-químicas da fase estacionária bem como dos compostos a serem separados. Assim, é possível encontrar comercialmente diversos tipos de colunas com diferentes fases estacionárias (apolares, polaridade média ou baixa), diâmetros de poros e comprimentos<sup>107</sup>.

Os diversos tipos de cromatografia estão relacionados à fase móvel. Por exemplo, se a fase móvel for um gás tem-se a Cromatografia Gasosa (CG), caso a fase móvel seja líquida tem-se a Cromatografia Líquida (CL). As análises de compostos voláteis se realizam preferencialmente por CG. Por outro lado, as análises de migrantes não voláteis são realizadas por CL<sup>108</sup>.

A cromatografia gasosa destaca-se pela disponibilidade de detectores cuja função é produzir um sinal elétrico no momento que um analito elui da coluna cromatográfica. Assim, na CG a escolha do detector depende das características químicas do analito, sendo os mais importantes descritos a seguir:

a) Detector de Condutividade Térmica (DCT)

É um tipo de detector universal e mesmo que não seja muito sensível é fundamentalmente empregado em análises gasosas. Os gases que saem da coluna entram em um compartimento em que se encontra um filamento aquecido. A temperatura do filamento depende da capacidade do gás para dissipar calor, ou seja, da sua condutividade térmica. No momento em que um composto com diferente condutividade térmica que o gás portador elui da coluna, a temperatura do filamento varia e, portanto, sua resistência elétrica, o que é registrado na forma de aumento ou diminuição da corrente elétrica<sup>107</sup>.

b) Detector de Ionização de Chama (DIC) ou *Flame Ionization Detector* (FID)

É um tipo de detector mais utilizado em CG devido a alta sensibilidade para praticamente todos os compostos orgânicos. Compostos de carbono são arrastados por um gás que flui no interior da coluna cromatográfica até uma chama formada por hidrogênio e ar sintético. Quando um composto de carbono elui da coluna, ocorre sua queima e durante a combustão são formadas espécies

carregadas eletricamente. Essas espécies produzem um sinal na corrente elétrica proporcional à quantidade de carbono que passou pela chama<sup>107</sup>.

c) Detector de Captura de Elétrons ou *Electron Capture Detector* (ECD)

É um tipo de detector seletivo para moléculas que contém átomos eletronegativos tais como cloro, bromo e compostos halogenados como aldeídos, nitrilas e organometálicos. Por essa razão, é um detector muito utilizado nas análises de pesticidas<sup>108; 109</sup>. Um beta emissor ( $^{63}\text{Ni}$  ou  $^3\text{H}$ ) é utilizado para ionizar o gás de arraste. Os elétrons produzidos são coletados no ânodo, gerando uma corrente. Moléculas que eluem de uma coluna com átomos eletronegativos capazes de capturar elétrons diminuem essa corrente gerando um sinal proporcional à sua concentração<sup>107</sup>.

Outros tipos de detectores tais como fotométrico de chama, fotoionização são empregados de acordo com o tipo de moléculas a serem analisadas, os quais permitem determinar substâncias em quantidades muito reduzidas, além de possibilitar análises rápidas e quantificar um grande número de compostos.

Normalmente, os contaminantes que migram para simulantes alimentícios podem apresentar concentrações muito reduzidas de modo que requerem um preparo prévio da amostra para posterior análise. Para contornar esse problema, comumente são empregados procedimentos analíticos que incluem etapas de isolamento e pré-concentração dos compostos de interesse para identificação e quantificação. Nesse sentido, vários procedimentos e técnicas vem sendo empregados, como a extração líquido-líquido<sup>110</sup>, extração em fase sólida<sup>111</sup>, microextração em fase sólida com fibras<sup>12</sup> dentre outras<sup>112; 113; 114</sup>. A extração líquido-líquido e extração em fase sólida são as mais utilizadas em procedimentos de análises químicas, por isso as mesmas serão abordadas a seguir.

### 2.5.1. Microextração na Fase Sólida

Existem diversas técnicas de pré-concentração cuja função é invariavelmente aumentar a sensibilidade das técnicas analíticas de detecção.

Assim, como destacado no exemplo de Valente e Augusto<sup>106</sup> se uma gotícula de 1 µL de solvente orgânico for colocada em 10 mL de uma matriz aquosa contendo analitos orgânicos, por afinidade química, os analitos migram da matriz aquosa para a gotícula de solvente orgânico onde são concentrados. Após a saturação com os analitos, a gotícula de 1µL é retirada da matriz e injetada na coluna cromatográfica. Assim, um volume pequeno de solvente é capaz de extrair ou pré-concentrar uma quantidade de analitos dispersos em um volume 10 mil vezes maior.

A microextração em fase sólida ou *Solid Phase Microextraction* (SPME) é uma técnica relativamente recente<sup>106</sup>. Ela consiste em uma fibra de sílica fundida recoberta com um filme fino de polímero, geralmente polidimetilsiloxano (PDMS), poliacrilato (PA) ou Carbowax (Cwx) ou ainda de um sólido adsorvente (carvão ativo microparticulado). A SPME pode ser feita de modo direto ou indireto. No primeiro caso, a fibra é submergida em uma solução aquosa contendo os compostos de interesse e submetida a agitação constante e temperatura. Já a microextração indireta ou *headspace* (HS-SPME), a fibra não entra em contato direto com a solução. A amostra é frequentemente aquecida e os compostos voláteis são extraídos pelo processo de sorção. Em ambos os modos a fibra é inserida no injetor de um cromatógrafo gasoso onde os compostos microextraídos são termicamente dessorvidos sob o fluxo de gás de arraste e carregados para a coluna cromatográfica.

As fibras estão disponíveis comercialmente de acordo com o tipo de aplicação. Geralmente se emprega fibras não-polares para compostos apolares como, por exemplo, a PDMS. Fibras polares podem ser usadas em separação de compostos medianamente ou altamente polares como fenóis, pesticidas, organofosforados, cetonas, álcoois e voláteis de média a alta polaridade. Já as fibras bi-polares são aplicadas para compostos voláteis e não voláteis de baixa a alta polaridade.

Assim, a SPME apresenta como principais vantagens, além da pré-concentração, a não utilização de solventes, o menor tempo de análise, a simplicidade, a rapidez e o uso de pequena quantidade de amostra. Um fator que influencia negativamente na reprodutibilidade da técnica de SPME é o efeito de memória ou *carry-over*. Esse efeito é caracterizado pela dessorção incompleta dos analitos adsorvidos na fibra que podem ser mais acentuados para compostos

com alta afinidade pelo recobrimento da mesma<sup>109</sup>. Esse efeito de memória se reduz realizando uma limpeza térmica logo após a desorção. Vaz<sup>109</sup> apresenta em seu trabalho, sobre o desenvolvimento de metodologia analítica para determinação de pesticidas em amostras de água, a necessidade de nove ciclos de desorção no injetor do cromatógrafo para que os analitos sejam completamente extraídos da fibra.

Ezquerro, Pons e Tena<sup>115</sup> avaliaram amostras de embalagem multicamadas compostas por celulose, PP e alumínio por extrações múltiplas usando a técnica de HS-SPME. Na metodologia foi empregado 4 cm<sup>2</sup> de embalagens flexíveis as quais foram pré-incubadas a 100 °C por 5 minutos para acelerar o processo de difusão de compostos voláteis. Em seguida, foram testados dois tipos de fibras, CAR-PDMS e DVB-CAR-PDMS com 75 µm, as quais foram expostas às amostras por 60 minutos. Os compostos orgânicos voláteis foram então desorvidos em um injetor de CG por 10 minutos e transferidos para coluna cromatográfica. Desde a primeira até a quarta extração foi possível verificar a presença de 22 compostos orgânicos contendo carbonilas, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos os quais podem conferir sabor anormal ao conteúdo da embalagem além de gerar produtos de degradação termooxidativa no polímero durante o processo de extrusão.

Dutra e colaboradores<sup>12</sup> estudaram diferentes tipos de variáveis envolvendo SPME. Dentre elas a temperatura e tempo de extração, bem como diferentes tipos e espessuras de fibras na análise de compostos orgânicos voláteis em amostras de PET e PEAD. As amostras de PET pós-consumo analisadas, foram provenientes de diferentes recicladoras e encontravam-se na forma de *flakes* e *pellets*. Algumas amostras foram apenas lavadas com água, outras submetidas a processos de extrusão, enquanto algumas ao processo de SSP. No caso das amostras de PEAD, os autores avaliaram embalagens multicamadas intercaladas com material virgem e reciclado. Foi verificado que o método de microextração além de rápido, sensível e econômico apresentou detectabilidade adequada para determinação de contaminantes nas amostras poliméricas e, portanto ao atendimento de termos das legislações vigentes. Alguns compostos, por exemplo, apresentaram limite de detecção de 21 ppb para benzofenona, 22 ppb para limoneno e 47 ppb para clorobenzeno.

Trabalho semelhante foi reportado por Felix, Alfaro e Nerin<sup>116</sup> em que os autores descrevem duas metodologias analíticas após contaminação forçada com tolueno, clorobenzeno, fenol, limoneno e benzofenona em amostras de PET. As metodologias estudadas foram a dissolução total das amostras poliméricas em ácido dicloroacético seguidas de análises por HS-SPME enquanto a segunda metodologia partiu da extração dos contaminantes com diclorometano e análises por Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massas (CG-MS). Os autores discutem os prós e contras, do ponto de vista analítico, destacando a importância das etapas de preparação da amostra, principalmente para análises de compostos orgânicos em polímero. Nesse aspecto, os autores relatam que, mesmo com a menor manipulação de amostras, como no caso da SPME, essa técnica mostrou-se pouco adequada, uma vez que foi verificada a saturação da fibra o que levou ao comprometimento das análises quantitativas. Por outro lado, destaca-se que para fins qualitativos tal procedimento foi válido. Além disso, as concentrações dos compostos, após dissolução com ácido dicloroacético e pré-concentração por HS-SPME, foi menor em relação às amostras quantificadas após dissolução com diclorometano e análise direta por CG-MS.

### **2.5.2. Extração Líquida por Membrana Porosa**

A técnica de Extração Líquida por Membrana Porosa ou *Hollow Fiber Liquid Microextraction* (HF-LPME) envolve a extração de compostos presente em solução aquosa (fase doadora) através dos poros de uma membrana polimérica hidrofóbica contendo solvente orgânico (fase aceptora). A membrana é imersa na solução aquosa contendo os compostos de interesse e as duas fases (doadora e aceptora) são mantidas em contato físico. Por afinidade química, os compostos são transferidos da fase doadora para a fase aceptora. Finalmente, o solvente contendo os compostos é injetado diretamente em um cromatógrafo a gases e posteriormente identificados e quantificados<sup>112; 117</sup>.

Dois importantes fatores comumente utilizado para demonstrar a eficiência dos processos de microextração em fase líquida são a recuperação ou fator de

concentração teórico (R) e o fator de enriquecimento (E). O fator R é definido como a quantidade total, ou seja, 100% de transferência do analito da fase doadora para a fase aceptora ao final da extração. Esse fator pode ser calculado a partir da Equação 6<sup>112</sup>.

$$R = \frac{K_{org/d} V_{org}}{K_{org/d} V_{org} + V_d} \cdot 100 \quad \text{Eq. (6)}$$

onde ( $K_{org/d}$ ) é o coeficiente de partição do analito entre as fase doadora e aceptora,  $V_d$  o volume da fase doadora e  $V_{org}$  o volume da fase aceptora.

Já o E informa o grau de concentração do analito que ocorreu durante a extração. Por meio desse parâmetro é possível estimar, experimentalmente, a quantidade de analitos que migram de um grande volume da fase aquosa para um pequeno volume de fase orgânica, podendo ser calculado pela razão das concentrações entre fase aceptora ( $C_{org}$ ) e doadora ( $C_d$ ), no equilíbrio químico, conforme Equação 7<sup>112</sup>.

$$E = C_{org}/C_d \quad \text{Eq. (7)}$$

Uma etapa fundamental no processo de HF-LPME é a seleção do solvente orgânico de extração. Um solvente adequado para microextração deve apresentar propriedades tais como afinidade química pelos compostos de interesse, baixa solubilidade em água para prevenir a dissolução da fase orgânica na aquosa, baixa volatilidade para evitar perda da fase orgânica durante a microextração e compatibilidade com a capilaridade da membrana. Nesse sentido, vários solventes orgânicos para microextração podem ser utilizados como, por exemplo, éter diexílico, octanol, acetato de hexila, acetato de butila, éter dibutílico, 1-heptanol e até mesmo a mistura desses solventes<sup>113; 114</sup>.

A maioria dos trabalhos publicados sobre HF-LPME tem sido aplicado nas análises de drogas ou monitoramento ambiental e não há relatos do emprego dessa técnica para análises de segurança no uso de embalagens alimentar. Entre as aplicações de análise de drogas, há estudos de extrações de plasma humano, sangue, urina, saliva e leite materno<sup>117</sup>.

Geralmente, os fármacos são excretados na urina em grande quantidade, tornando a análise desta matriz bastante útil com a compensação dos menores valores de recuperação obtidos nas técnicas de microextração em fase líquida. De Oliveira e colaboradores<sup>118</sup> desenvolveram um método para análise da hidroxicloroquina e metabólitos em urina. Foi empregado octanol como solvente de extração e as amostras foram posteriormente analisadas por eletroforese capilar. Neste trabalho, valores de recuperação em torno de 80% foram observados e o método foi aplicado em um estudo piloto de disposição cinética, mostrando potencial para aplicação em estudos farmacocinéticos de excreção destes analitos.

No âmbito de análises ambientais, estudos focados na qualidade de águas vem sendo investigados. Vora-Adisak e Varanusupakul<sup>119</sup> extraíram por HF-LPME, conforme sistema apresentado na Figura 11 e determinaram por CG-ECD, trihalometanos (THMs) em amostra de água coletadas de torneiras e engarrafadas.

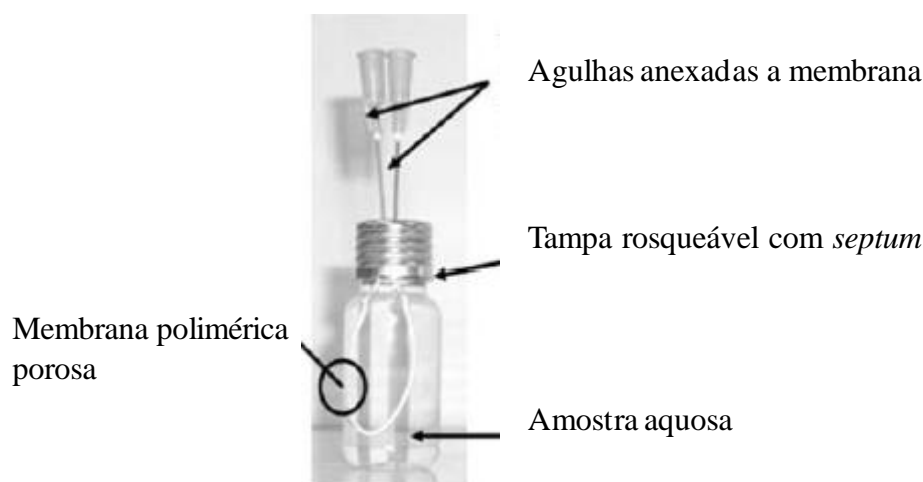


Figura 11 - Configuração do sistema de HF-LPME proposto por Vora-Adisak e Varanusupakul para microextração de THMs em água.

Cabe mencionar que os THMs são sub-produtos que se formam durante o processo de tratamentos de água destinado ao consumo humano. Os autores estudaram diferentes parâmetros tais como diferentes tipos de membranas (polipropileno e polisulfona), solventes e tempos de extração. O método



demonstrou fatores de enriquecimento entre 28-62, recuperação entre 98 a 105% com desvio padrão relativo de 4% nas condições de 35 °C e 30 minutos de extração. Os limites de detecção para compostos foram entre 0,01 e 0,2 µg/L. Os resultados mostraram que as concentrações de THMs nas amostras de água foram menores que os valores estabelecidos pelas legislações.

Rosero e colaboradores<sup>120</sup> compararam a qualidade da água de estações de tratamento entre dois países desenvolvendo metodologias analíticas baseadas na pré-concentração por HF-LPME e HS-SPME, seguidas por análises de CG-ECD e CG-MS. Em relação à HF-LPME, as condições ótimas alcançadas pelos autores foram 20 minutos de extração a 40 °C com agitação constante das amostras em 300 rpm e fibra de polipropileno. Os limites de detecção foram 0,018 µg/L para dibromoclorometano ( $\text{CHClBr}_2$ ) e 0,049 µg/L para tribromometano ( $\text{CHBr}_3$ ). As amostras de água avaliadas apresentaram concentrações menores de THMs que os limites estabelecidos pelas legislações vigentes.

Entretanto, a perda de precisão ocasionada pela operação manual do procedimento incluindo a preparação, impregnação e acomodação da fibra no sistema, tem sido atribuída como uma desvantagem a utilização da HF-LPME<sup>113; 121</sup>.

## 2.6. Degradação Polimérica

Durante o processamento e utilização, os polímeros são expostos a condições, tais como altas temperaturas, cisalhamento, intemperismo e elevadas solicitações mecânicas, que podem levar à sua degradação. A degradação polimérica pode ser entendida por alterações na estrutura da cadeia que afetam a qualidade e desempenho da aplicação do produto como, por exemplo, a resistência mecânica, os aspectos visuais, a flexibilidade dentre outras<sup>24; 122</sup>. Os principais agentes causadores da degradação são a temperatura, o oxigênio, o cisalhamento e as radiações ultravioletas. Estes podem atuar de forma isolada ou ainda de maneira conjunta.

A degradação mecânica refere-se a cisão de cadeia ocasionada por qualquer solicitação mecânica. A estrutura química e física desempenha grande influência nesse tipo de degradação. Por exemplo, as ligações secundárias, cruzadas e os vários tipos de atração molecular podem impedir ou não os movimentos de segmentos de cadeia que afetam a rigidez e a probabilidade de ocorrer cisões.

A degradação térmica ocorre quando o polímero é exposto a altas temperaturas que provocam o rompimento das ligações e geram radicais livres. A estabilidade térmica dos polímeros também depende da estrutura molecular como, por exemplo, a presença de grupos químicos que são responsáveis pela energia de dissociação das ligações.

A degradação oxidativa é um tipo comum de degradação química causada por reação do polímero com oxigênio. Pode ocorrer na superfície ou pela difusão do oxigênio para regiões mais internas da massa polimérica até atingir sítios mais reativos. A difusão depende além da natureza química do polímero, do volume livre e de regiões amorfas as quais estão associados ao grau de cristalinidade. Assim, polímeros com alto grau de cristalinidade estão menos susceptíveis a oxidação do que polímeros com baixo grau de cristalinidade.

Os processos degradativos mais frequentes, ocorrem durante o processo de fabricação e reprocessamento obtidos por extrusão. Devido à combinação de efeitos térmicos, mecânicos (cisalhamento) e oxidativos, muitas vezes mencionado como degradação termo-mecânico, termo-oxidativo ou termo-mecânico-oxidativo.

### **2.6.1. Degradação do PET**

Os grupos ésteres dos poliésteres são a parte mais reativa da cadeia do PET devido à sua polaridade, conseqüentemente, ocorre uma maior interação com outros grupos polares facilitando reações de hidrólise e transesterificação<sup>70</sup>. A degradação pode ser iniciada por cisalhamento, calor, substâncias químicas e ainda a combinação destas. Ao contrário de outros poliésteres, o PET é

resistente, no estado sólido e abaixo da  $T_g$ , ao ataque de água, ácidos e bases, isto é devido ao seu caráter aromático e ao empacotamento das cadeias. No entanto, acima da sua  $T_g$  a reação de hidrólise é acentuada.

A hidrólise consiste na reação de uma molécula de água com um determinado grupo químico, com quebra da ligação e adição de oxigênio e de hidroxila a cada um dos grupos remanescentes. No caso de poliésteres, a hidrólise é favorecida na presença de ácido, base ou alta temperatura. De acordo com Paci e Mantia<sup>24</sup> a hidrólise é uma reação autocatalítica (tipo de reação em que um dos próprios produtos atua como catalisador) que depende da variação do grau de cristalinidade e da hidrofilicidade. Assim, a hidrólise do PET é considerada um processo de cisão simples que ocorre de forma aleatória formando moléculas de baixa massa molar como grupos carboxílicos ou hidroxílicos terminais, como apresentado na Figura 12.

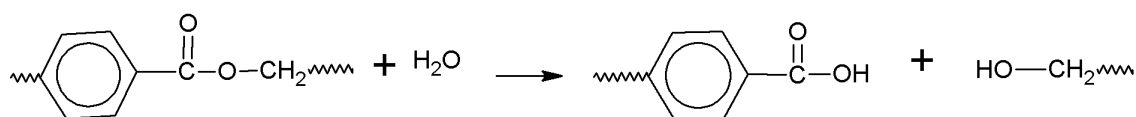


Figura 12 - Reação de hidrólise de PET.

A reação de hidrólise ocorre na presença de umidade e aquecimento em uma ampla faixa de temperatura. Por isso, é recomendando antes do processamento do PET uma rigorosa secagem. Além disso, a presença de traços de ácido ou de base pode catalisar a reação de hidrólise. Durante repetidos processamentos, como no caso da reciclagem, as cisões de cadeia podem também ocorrer devido a presença de outros polímeros como, por exemplo, o PVC e poli (acetato de vinila) (PVAc)<sup>24; 70</sup>.

O PVC é um dos contaminantes mais nocivos ao PET<sup>122</sup>. No mecanismo de degradação do PVC ocorre a liberação de ácido clorídrico (HCl), que catalisa o processo de degradação. A quebra de ligações C-Cl gera radicais cloro que abstraem hidrogênio de uma outra posição da mesma cadeia polimérica ou de outra cadeia polimérica, gerando HCl e um radical alquila adjacente a uma ligação C-Cl. Este radical se rearranja liberando um novo radical cloro e formando uma ligação dupla C=C, como apresentado no mecanismo de reação da Figura 13<sup>122</sup>.

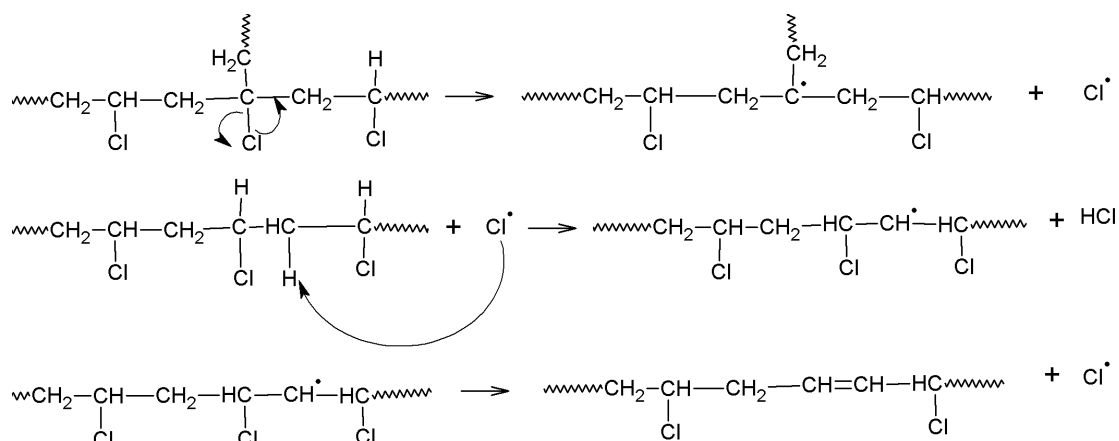


Figura 13 -Processo auto-catalítico na degradação do PVC.

Assim a degradação do PVC é um processo autocatalítico que libera um composto altamente tóxico e corrosivo, o HCl. Por essa razão a hidrólise do PET pós-consumo é acelerada na presença de contaminações muito baixas de resíduos de PVC.

O mecanismo de degradação do poli(acetato de vinila) (PVAc), é similar ao do PVC, ocorrendo a formação de ligações duplas C=C conjugadas e a liberação de ácido acético (Figura 14<sup>122</sup>).

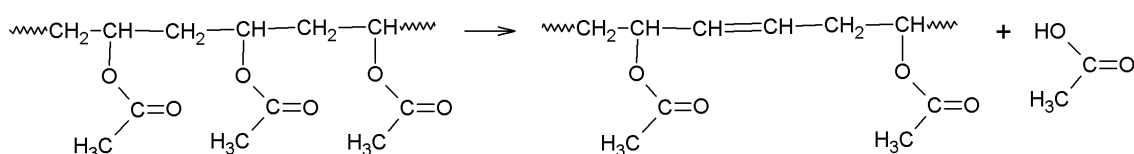


Figura 14 - Reação de degradação do PVAc com formação de duplas ligações e ácido acético.

Como decorrência do processo de degradação do PVAc também haverá um efeito de aceleração da hidrólise em processos de reciclagem termo-mecânica do PET, quando houver contaminação de garrafas contendo rótulos colados com PVAc. Este adesivo se degrada na temperatura de processamento do PET (240 °C), produzindo ácido acético e causando o efeito catalítico na hidrólise.

Apesar do PET ser obtido por reações de condensação e, portanto, ser mais susceptíveis à hidrólise, também pode ocorrer cisão das ligações C-H, C-C ou C-O, por efeito de termólise, fotólise, ou cisalhamento mecânico. Segundo Assadi, Colin e Verdu<sup>123</sup> cada poliéster deverá ter o seu próprio mecanismo de degradação, porém a etapa inicial é a quebra da ligação alquil-oxigênio com a formação de um estado de transição em todos os casos onde há hidrogênios em posição  $\beta$ , como mostra a Figura 15.

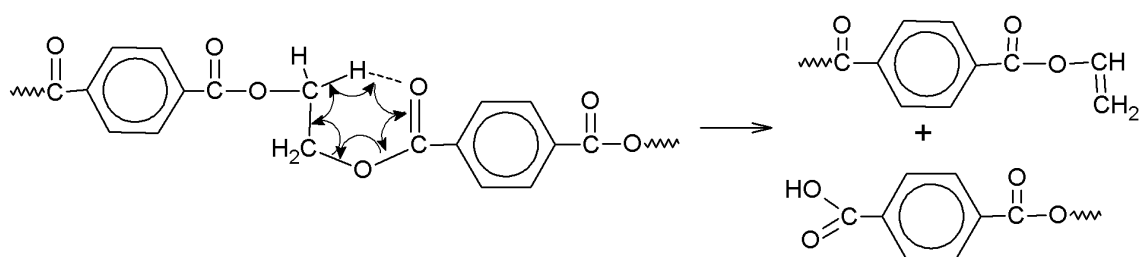


Figura 15 - Mecanismo da quebra da ligação C-O em PET, com a formação de um estado de transição com um anel de seis membros.

Segundo De Paoli<sup>122</sup> no caso da degradação fotoquímica do PET, o efeito inicial é a quebra da ligação C-H no carbono metilênico (Figura 16), gerando um macroradical alquila e um radical H.

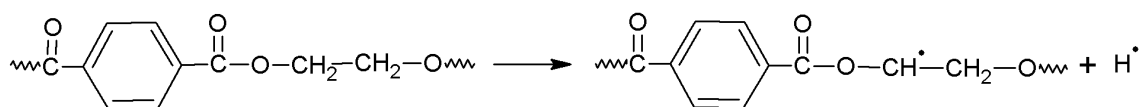


Figura 16 - Reação de degradação do PET por fotólise, mostrando a formação de radicais livres pela quebra da ligação C-H.

Na literatura, os estudos envolvendo a degradação de PET frequentemente abordam o efeito do processamento, umidade e presença de aditivos.

Paci e Mantia<sup>24</sup> destacam que a degradação térmica e mecânica é severamente acentuada a cada etapa de processamento de PET devido às cisões de cadeia após repetidas extrusões. Os autores avaliaram a viscosidade do

polímero quando processado sob diferentes condições de temperatura, tempo, rotação, presença e ausência de gás N<sub>2</sub>. Nessas condições, independentemente da temperatura e do grau de cisalhamento o PET foi menos degradado em relação as amostras processadas em atmosfera ambiente. Posteriormente, nos trabalhos de Assadi, Colin e Verdu<sup>123</sup> os autores demonstram que durante o processamento na presença de oxigênio ocorre um rearranjo instável do grupo éster que promove a cisão da estrutura formando grupos tipo dietileno glicol.

A presença de contaminantes residuais podem facilitar a cristalização do PET reciclado em relação ao PET virgem e induzir a clivagem de cadeias durante o processamento por fusão, como discutido no trabalho de Torres, Robin e Boutevin<sup>124</sup>. Os autores compararam as propriedades térmicas (transição vítrea, cristalinidade e ponto de fusão) e propriedades mecânicas (alongamento na ruptura e resistência ao impacto) entre PET-PCR e PET virgem. Foram estudados dois tipos de amostras de PET reciclado, uma resultante de depósitos homogêneos de garrafas e outro de depósitos heterogêneos sujas por contaminantes, tais como PVC, adesivos dentre outros. A presença de contaminantes e de umidade residual advindos de PET-PCR facilitaram o processo de cristalização em relação ao PET virgem e induziram clivagem de cadeias durante o processamento por extrusão. Como resultado, outras propriedades foram alteradas, assim observou-se uma redução da viscosidade intrínseca e, conseqüentemente, na massa molar. Com relação aos comportamentos mecânicos, o PET virgem exibiu 200% de alongamento na ruptura, enquanto que as garrafas PET pós-consumo exibiram 10%. Esse resultado foi consequência da diferença na cristalinidade, resultado da redução de massa molar proveniente dos processos degradativos, e da presença de impurezas no PET reciclado.

Segundo Krehula e colaboradores<sup>77</sup> as impurezas residuais são compostas de baixa massa molar tais como aditivos e produtos de degradação de PET. Alguns desses produtos podem ser acetaldeído e monômeros da resina como EG e BHT. O acetaldeído é conhecido como o principal produto de degradação do PET e a sua formação ocorre principalmente quando garrafas são expostos por longos períodos a luz solar e altas temperaturas. Em concentrações reduzidas (10-20 ppb) afetam as propriedades organolépticas dos alimentos, tais como o sabor da água, conferido um gosto suave e doce semelhante a frutas. Nos

trabalhos de Krehula foram calculadas as concentrações de monômeros de EG e BHT. A presença dessas substâncias foi explicada pela despolimerização parcial do PET durante processo de lavagem com produto alcalino. Outros tipos de contaminantes encontrados foram resíduos de adesivos de etiquetas de garrafa PET identificados como butenos. Os autores também destacam que componentes residuais de adesivos podem causar efeito negativo nas propriedades de PET. Assim eles devem ser removidos antes do processo de reciclagem com soluções alcalinas.

Apesar de vários trabalhos abordarem a influência da temperatura, presença de oxigênio, aditivos, dentre outros fatores, existem poucos relatos na literatura a respeito do impacto que resíduos de contaminantes provenientes da contaminação forçada, nas características de degradação destes polímeros. Recentemente Dimitrov e colaboradores<sup>79</sup> simularam a contaminação de PET *flakes* usando uma mistura de tolueno, limoneno, 1,1,1-tricloroetano, fenilciclohexano, benzofenona e clorobenzeno por 10 dias a 40 °C. Após a contaminação o PET foi reprocessado via extrusão dupla rosca. Os autores avaliaram os produtos de degradação térmica por meio da técnica de pirólise acoplada à cromatografia em fase gasosa e espectrômetro de massas. A diversidade das composições químicas e estruturais analisadas dos produtos da pirólise das amostras de PET indicaram mudanças no mecanismo de decomposição térmica conforme o tipo de amostra. Os principais produtos encontrados para PET não contaminado foram: 4-benziloxicarbonil e, em menores porcentagens, substâncias de baixa massa molar como ácido benzóico e acetaldeído (10 e 21%, respectivamente). Por outro lado as amostras de PET contaminado e PET contaminado e reciclado apresentaram como principais produtos de pirólise compostos de baixa massa molar como o acetaldeído (44%) e ácido benzóico (17%) e somente 4% de 4-benziloxicarbonil. Os autores concluíram que a degradação de PET contaminado e PET contaminado/reprocessado foram catalisadas por ácido hidrocloreto formado durante a decomposição térmica devido ao efeito de contaminantes remanescentes tais como limoneno, clorobenzeno e benzofenona.

### 2.6.1.1. Pós Condensação no Estado Sólido

As reações de degradação de PET podem resultar invariavelmente na redução da massa molar do polímero e alteração de suas propriedades. Assim, na literatura, está bem estabelecido que os polímeros obtidos por reações de policondensação são favorecidas pelo aquecimento entre  $T_g$  e  $T_m$ . Nessa condição, segmentos de cadeias poliméricas e grupos terminais tem mobilidade favorável para promover reações químicas gerando materiais com melhores características físico-mecânicas devido ao aumento da média da massa molar polimérica. Esse processo, conhecido como SSP<sup>11; 23; 125</sup>, vem sendo muito empregado industrialmente para produção de poliamidas e poliésteres tal como PET com alta massa molar (30.000 g/mol)<sup>23</sup>. É utilizado também para restituir a massa molar da resina reciclada<sup>11</sup>. No caso do PET, o aumento de massa molar é efetuado por meio de reações de esterificação e trans-esterificação conforme apresentado na Figura 17<sup>11; 69</sup>.

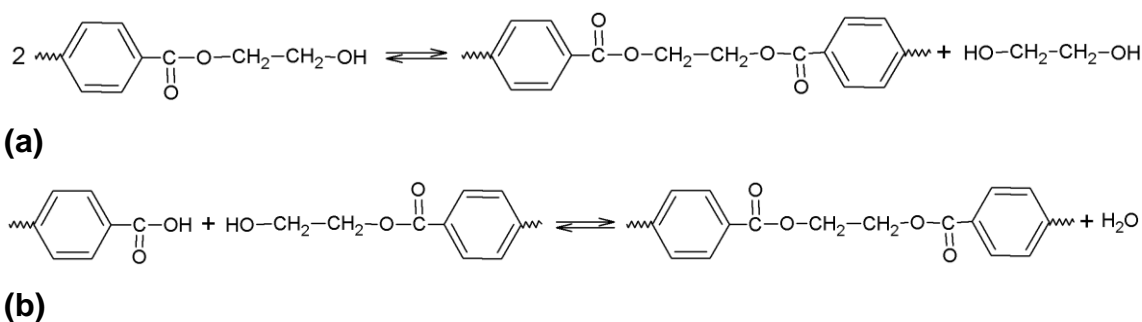


Figura 17 - Reações de transesterificação (a) e esterificação (b) do PET.

Na trans-esterificação ou policondensação, EG é produzido (Figura 17a) enquanto na esterificação ocorre a reação de grupos terminais carboxílicos e hidroxílicos sendo a água eliminada como sub-produto da reação (Figura 17b). Como se trata de reações reversíveis podem ser influenciadas pela remoção de sub-produtos por meio de fluxo de gás inerte e pressão reduzida ou ainda a combinação destes para obtenção de polímeros com maior massa molar. No caso da esterificação, a remoção de água é fundamental para evitar reações de hidrólise<sup>69</sup>.



Nos estudos de SSP do PET, a temperatura e tempo de residência são os parâmetros mais avaliados e suas variações influenciam diretamente nas propriedades finais do material pós-condensado. Geralmente se utiliza temperaturas entre 200-240 °C e tempos prolongados de 4-30 horas, uma vez que a velocidade das reações é controlada por processos de difusão dos finais de cadeia na massa fundida<sup>23</sup>.

Cruz e colaboradores<sup>11</sup> estudaram o efeito do SSP no PET reciclado, avaliando a viabilidade de aplicação na produção de novas garrafas pelo processo de injeção-sopro. Os processos de SSP foram conduzidos por um período de 11,5 horas sendo as primeiras 6 horas com fluxo de nitrogênio a 170 °C. Essa etapa foi importante para aumentar o grau de cristalinidade do material e evitar a sinterização, no qual as partículas começam a aderir umas as outras. Posteriormente, a temperatura foi aumentada para 220 °C e mantida a vácuo constante. Os resultados de viscosidade intrínseca mostram que o processo de reciclagem degradou o PET, diminuindo sua massa molar (0,68 dL/g), enquanto que o processo de SSP viabilizou a aplicação do mesmo na confecção de garrafas tendo em vista o aumento da viscosidade para 0,80 dL/g.

de Oliveira<sup>126</sup> avaliou, além dos parâmetros como tempo, temperatura, o formato das amostras de PET reciclado (pó, *flakes* e pellets) na influência nos processos de SSP. Para cada tipo de amostra foi utilizado temperatura de 170, 190 e 210 °C e tempo de 2, 4, 8 e 12 horas. Ao analisar os resultados de viscosidade intrínseca, foi observado que as amostras de PET *flakes*, PET pó e PET pellets, processadas a 170°C durante 12h, obtiveram um incremento de 17, 9 e 6% nos valores desta propriedade, respectivamente. Porém, ao avaliar o efeito da temperatura, foi observado um aumento mais significativo com o mesmo tempo de processo. Apesar de alguns trabalhos relatarem que o processo de SSP é mais eficiente em amostras de PET com menores tamanhos, pois quanto menor a partícula mais facilmente os subprodutos de reação se difundem e conseqüentemente maior é o deslocamento da reação no sentido de formação do produto, de Oliveira relata que a não uniformidade das amostras poderia gerar resultados divergentes.

Trabalhos reportados na literatura indicam que o processo de SSP pode ser uma etapa adicional aos convencionais de limpeza da resina (lavagem, secagem, extrusão), o que viabiliza o uso para contato alimentício<sup>127</sup>. Enquanto

outros autores defendem que mesmo após a SSP não ocorre eficiência na remoção de substâncias ou componentes absorvidos pelo polímero, tais como produtos químicos domésticos armazenados nas embalagens pós-consumo<sup>12</sup>.

Triantafyllou e colaboradores<sup>127</sup> investigaram 17 amostras de PET (*flakes* e *pellets*) advindas de vários países europeus. Treze das amostras foram recicladas por processos convencionais enquanto as restantes foram submetidas ao processo de SSP. Os resultados apresentados não indicaram a presença de componentes derivados da degradação ou contaminação do PET durante a reciclagem, bem como SSP. No entanto, todas as amostras reprocessadas apresentaram concentrações de limoneno,  $\gamma$ -Terpineno e p-cimeno classificados como aromatizantes utilizados nas bebidas. Por outro lado, em todas as amostras de PET reciclado e pós-condensado não foram encontrados concentrações desses aromatizantes, indicando uma excelente eficiência do processo de super limpeza e uso seguro para aplicações alimentícias.

Dutra e colaboradores<sup>12</sup> avaliaram a descontaminação por processos de reciclagem convencional e super limpeza (SSP) de amostras de PET e embalagens multicamadas de PEAD. Os resultados obtidos indicaram que, mesmo após processos de extrusão, quantidades de benzaldeído estavam presentes na matriz dos polímeros em limites acima do permitido pelas legislações. Após o processo de SSP esse contaminante foi completamente removido. Porém, 2,4-di-terc-butilfenol e BHT ainda puderam ser quantificados no PET reciclado.

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1. Delineamento do trabalho**

O desenvolvimento das atividades experimentais desse trabalho foi realizado em três etapas, designadas por Etapas A, B e C.

Na Etapa A foi avaliada a descontaminação do PET por meio dos

processos de reciclagem mecânica convencional. Assim, para simular o mau uso da embalagem do PET, amostras na forma de *flakes* foram expostas à um *cocktail* de contaminantes proposto pela FDA<sup>8</sup>. Após a contaminação, as amostras de PETc foram recuperadas, passando pelo processo de lavagem e secagem, sendo posteriormente reprocessada por extrusão (PETcr) e repolimerizadas pelo processo de SSP (PETp). Com o intuito de verificar a eficiência do reprocessamento e da etapa de SSP na descontaminação no material, as amostras poliméricas foram submetidas ao ensaio de migração específica utilizando simulantes alimentícios, os quais foram em seguida analisados por cromatografia gasosa.

A fim de facilitar a identificação das amostras, foi adotado a nomenclatura descrita na Tabela 4.

Tabela 4 - Nomenclatura adotada para descrição das amostras.

<b>Amostra</b>	<b>Descrição</b>
PET	PET não contaminado
PETc	PET submetido a contaminação forçada
PETcr	PET contaminado e reprocessado
PETr	PET não contaminado e reprocessado
PETp	PET contaminado, reprocessado e submetido ao SSP
PETncp	PET não contaminado, reprocessado e submetido ao SSP

A Figura 18 ilustra as principais metodologias utilizadas nessa etapa.

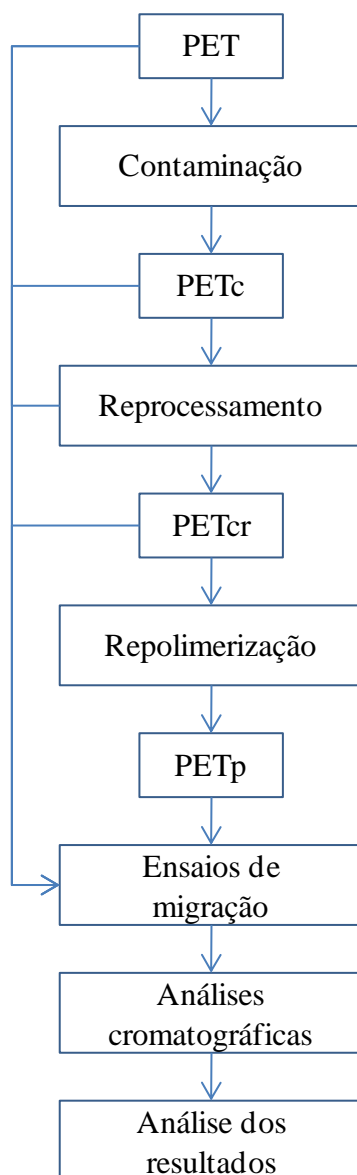


Figura 18 - Fluxograma da Etapa A desenvolvida para avaliação da descontaminação de amostras PET por meio dos processos convencionais de reciclagem e SSP.

Na Etapa B do trabalho avaliou-se a atuação de filmes finos de a-C:H, depositados em substratos de PET contaminado, como barreira funcional à migração de contaminantes. Como a eficiência da barreira funcional está diretamente correlacionada com a aderência ao substrato polimérico, amostras de PETp foram primeiramente tratadas com plasma de oxigênio, recobertas com filmes de a-C:H e submetidas ao ensaio de envelhecimento acelerado. Antes e após esse ensaio, as modificações químicas superficiais, aderência, bem como as características morfológicas da barreira funcional, foram avaliadas por ângulo de contato, teste da fita adesiva e microscopia eletrônica de varredura (MEV),

respectivamente. Cabe ressaltar que foi utilizado a amostra PETp devido ao fato de representar um material com condições mais reais as de uso e, portanto, mais adequado para avaliar o tempo de prateleira.

Foi utilizado a deposição por PECVD para recobrimento da superfície do PETc previamente tratada com plasma de oxigênio. Posteriormente, foram averiguadas as propriedades de barreira por meio de migrações específicas usando simulantes alimentícios. A cromatografia gasosa foi empregada para identificação e quantificação dos contaminantes que migraram do polímero para o simulante alimentício. A fim de obter informações a respeito da morfologia dos filmes de a-C:H, após ensaios de migração, foi empregado novamente o MEV. A Figura 19 ilustra os principais passos utilizados na Etapa B.

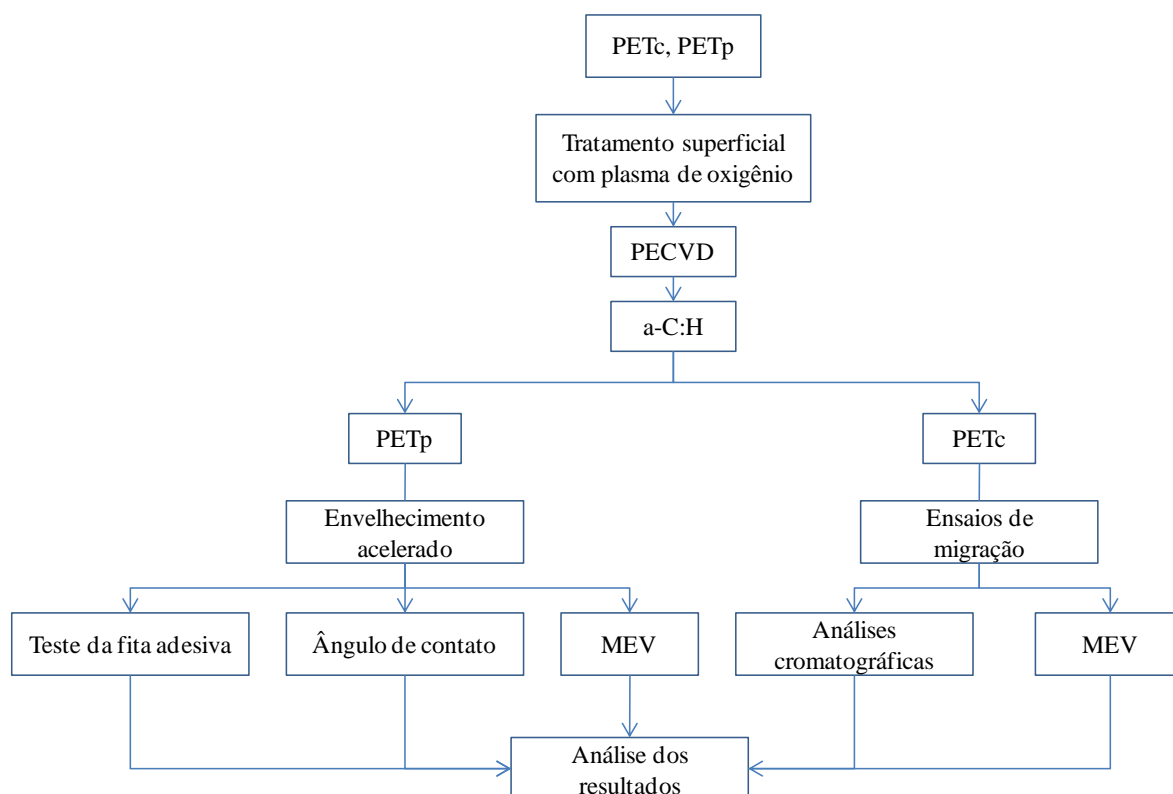


Figura 19 - Fluxograma experimental da Etapa B para avaliação das propriedades de barreira de filmes de a-C:H depositados por PECVD na superfície de PETc e ensaios de envelhecimento acelerado.

Por fim, na Etapa C do trabalho, foi avaliada a influência da presença de contaminantes nos processos degradativos. Para isso, as amostras PETc foram analisadas pelas técnicas de índice de fluidez (IF), viscosidade intrínseca (VI) e análises termogravimétrica (TGA) oxidativa. Amostra de PET não contaminado e submetidos ao reprocessamento e SSP também foram avaliadas pelas técnicas descritas nessa etapa e os resultados comparados com a amostra de PETc para investigar o efeito dos contaminantes na degradação do polímero. O fluxograma da Figura 20 apresenta os principais passos empregados na Etapa C.

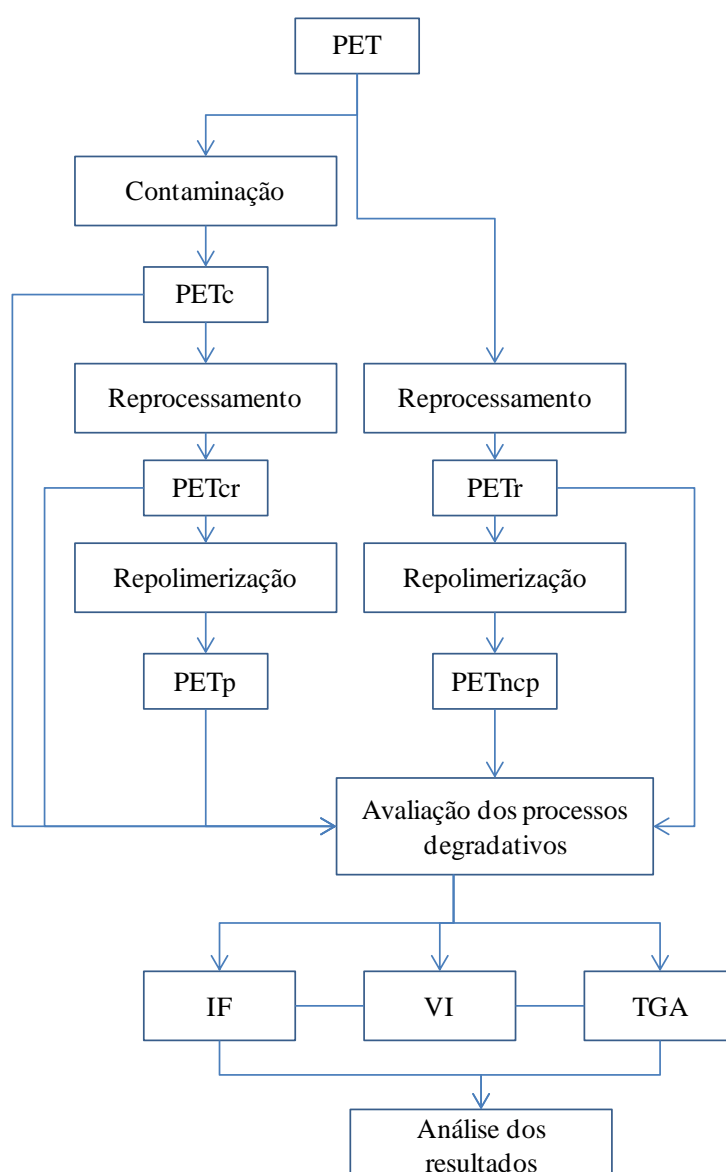


Figura 20 - Fluxograma da Etapa C desenvolvida para avaliação da degradação decorrente da contaminação do PET.

### 3.2. MATERIAIS

Foi utilizado PET pós-industrial, na forma de *flakes*, fornecidos pelo grupo Mossi & Ghisolfi. Este polímero é utilizado na confecção de embalagens alimentícias pelo processo de injeção, estiramento e sopro.

As amostras de PET *flakes* foram contaminadas com uma mistura de contaminantes constituído por clorofórmio (Vetec, 99% CAS n° 865-49-6), tolueno (Vetec, 99,5% CAS n° 108-88-3), tetracosano (Aldrich, 99% CAS n° 646-31-1) e benzofenona (Acros Organics, 99 % CAS n° 131-57-7) utilizando como solvente n-heptano (Vetec, 99,5% CAS n° 142-82-5).

Os gases de alta pureza argônio (pureza 99,99%) e acetileno (pureza 99,8%) foram empregados como precursores nos processos de deposição dos filmes de a-C:H. Para o tratamento da superfície do substrato polimérico foi utilizado gás oxigênio (pureza 99,8%). Foram utilizados substratos de silício com face polida, da *University Wafer*, para todas as análises de verificação das estruturas química e espessuras dos filmes de a-C:H depositados por PECVD.

Nos ensaios de envelhecimento acelerado foram utilizados líquidos simulantes de alimento: água destilada, ácido acético a 3% (m/v) (Sigma Aldrich, ≥ 99% CAS n° 64-19-7) e etanol a 10%(v/v) (Sigma Aldrich, ≥ 99,5% CAS n° 64-17-5). Para os testes de adesão foi utilizada uma fita adesiva da marca 3M-800 B.

Nos ensaios de migração específica foram utilizados como simulantes de alimento etanol absoluto a 10% (v/v) em água deionizada (Scharlau, CAS n° 64-175), ácido acético a 3%(m/v) em água deionizada (Sigma Aldrich, 99,8% CAS n° 64-19-7) e isooctano extra puro (Scharlau CAS n° 540-84-1).

Nas seleções dos solventes orgânicos para microextração por HF-LPME foram utilizados 1-heptanol (Aldrich, 98%, CAS n° 111706), 2-octanona (Sigma Aldrich, 98% CAS n° 111137) e éter dibutílico (Fluka, 99%, CAS n° 14296) previamente purificados com sílica gel 60 (Merck, 0,063-0,200 mm). Foram utilizadas fibras porosas hidrofóbicas de polipropileno para microextrações por HF-LPME (Accurel® PP 150/330, Wuppertal, Alemanha) com dimensões de 0,2 µm de poro, 150 µm de espessura de parede e 600 µm de diâmetro interno.

Para as soluções padrão de simulantes alimentícios, bem como os solventes orgânicos contendo os contaminantes para obtenção das curvas

analíticas, foram usados os reagentes: clorofórmio (Scharlau, 98% CAS n° 67663), tolueno (Sigma Aldrich, 99,5% CAS n° 108-88-3), benzofenona (Sigma Aldrich 99%, CAS n° 119-61-9), tetracosano (Fluka, 99% CAS n° 16416-32-3), tetraidrofurano (Sigma Aldrich, 99% CAS n° 109-99-9), pentaclorobenzeno (Chem Service, 98% CAS n° 608-93-5) e 2-propanol (Panreac, 99,9% CAS n° 141-78-6).

### **3.3. MÉTODOS**

#### **3.3.1. Etapa A: Avaliação dos processos de reciclagem e SSP na descontaminação do polímero**

##### **3.3.1.1. Processo de contaminação**

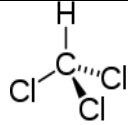
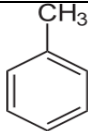
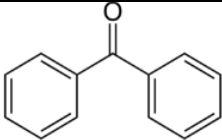
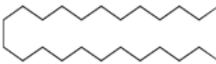
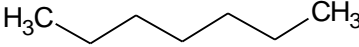
Toda a etapa de contaminação foi realizada no Laboratório *Novecare*, na unidade Solvay (antiga Rhodia Química) de Santo André. Para a contaminação das amostras de PET *flakes* foi utilizado um balão volumétrico de capacidade de 25 L. Aproximadamente 5 Kg do polímero foi imerso no balão (Figura 21) contendo uma mistura de substâncias químicas (*cocktail*), que simulam o mau uso da embalagem pelo consumidor e cujas concentrações estão apresentadas na Tabela 5. Este sistema foi mantido em um banho termostatizado a  $40^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  por duas semanas.





Figura 21 - Sistema utilizado para contaminação das amostras de PET *flake*.

Tabela 5 - Contaminantes estipulados pela FDA para o processo de contaminação forçada.

Contaminantes	Estrutura química	Concentração
Clorofórmio		10% v/v <sup>a</sup>
Tolueno		10% v/v <sup>a</sup>
Benzofenona		1% v/v <sup>a</sup>
Tetracosano		1% m/m <sup>b</sup>
Heptano		78% v/v <sup>a</sup>

v/v<sup>a</sup> volume de contaminante/solvente por unidade de volume total do *cocktail*.

m/m<sup>b</sup> massa de contaminante por unidade de massa total do *cocktail*.

Cada substância representa uma classe de composto. Por exemplo, clorofórmio representa substâncias voláteis polares, tolueno, volátil apolar, benzofenona, não-volátil polar enquanto que o tetracosano, não-volátil e apolar. O sistema foi desenvolvido para promover uma contaminação uniforme em toda a amostra. Como descrito anteriormente, o mesmo foi hermeticamente selado e permaneceu sob agitação periódica a 40 °C por 14 dias. Ao final do processo de contaminação, a solução contaminante foi drenada, a amostra polimérica foi retirada do balão e posteriormente submetida à recuperação conforme descrito a seguir.

### 3.3.1.2. Recuperação e reprocessamento do PET contaminado

Após a etapa de contaminação, amostras de PETc foram recuperadas. Para isso, as mesmas foram primeiramente lavadas, em uma lavadora desenvolvida no 3R - Núcleo de Reciclagem de Resíduos da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)<sup>128</sup> conforme ilustra a Figura 22.

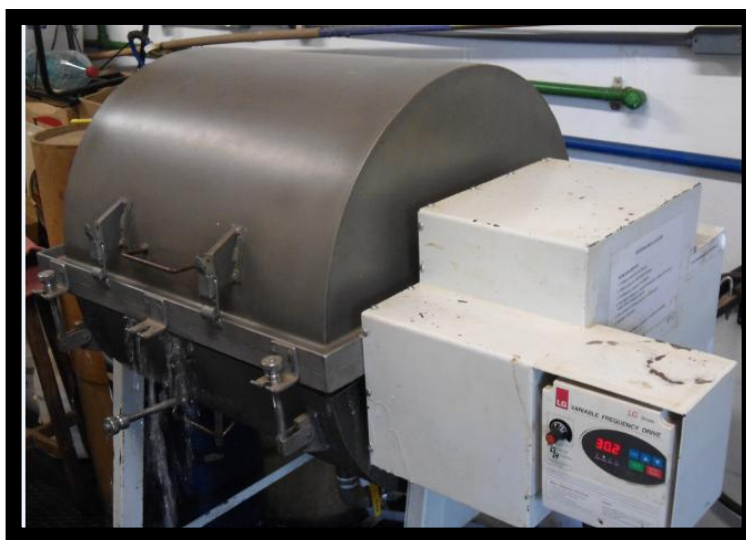


Figura 22 - Lavadora utilizada para lavagem da amostra de PETc.

A lavagem do PETc consistiu em três etapas. A primeira foi uma pré-lavagem com água por 10 minutos. Em seguida, as amostras foram novamente lavadas com uma solução de 1% de hidróxido de sódio por 5 minutos e, por último, enxaguadas com água por um período de 10 minutos, sendo posteriormente secas com fluxo de ar corrente. Em todas as etapas de lavagem e enxágue a rotação do tambor foi mantida em aproximadamente 30 rpm. Em seguida, as amostras foram secas em estufa convencional por 6 horas a 160 °C.

Finalmente o material foi extrudado em extrusora monorosca da marca AX Plásticos com diâmetro ( $D=16$  mm) e  $L/D=26$ , do Laboratório Didático da UFABC. Os perfis de temperatura utilizados foram de 220°C para a zona 1, 255°C para as zonas 2 e 3 e velocidade de rotação da rosca de 90 rpm.

### **3.3.1.3. Processo de SSP**

Como descrito anteriormente, o reprocessamento do material polimérico pode resultar na queda da massa molar e, conseqüentemente, inviabilizar o processo de injeção-sopro para a confecção de uma nova embalagem. Uma das maneiras de aumentar a massa molar é por meio do processo de SSP, o qual apresenta também a vantagem de auxiliar na descontaminação do polímero. Assim, as amostras de PETcr foram submetidas ao processo de SSP em um pós-condensador desenvolvido na UFABC. Basicamente, esse reator consiste em um tambor rotativo recoberto por mantas de aquecimento. As condições experimentais foram previamente otimizadas sendo a condição 8 horas a 190 °C sob aplicação de vácuo selecionada para remoção de sub produtos gerados pelas reações de esterificação, como água e outros que causam a degradação do PET<sup>126</sup>.

### **3.3.1.4. Extração dos contaminantes**

Com o intuito de avaliar a eficiência de descontaminação das amostras PET após o reprocessamento e repolimerização, foram realizadas análises de extração dos contaminantes em cada uma dessas etapas usando simulante de alimentos. Por meio das quantificações dos extraíveis (contaminantes) que migraram das amostras poliméricas para os diversos simulantes alimentícios foi possível calcular a eficiência na descontaminação. A Tabela 6 apresenta as classes de simulantes de alimento, bem como as condições sugeridas de ensaios empregadas nesse trabalho<sup>9; 62</sup>.

Tabela 6 - Classificação dos alimentos/simulantes e condições empregados para realização dos ensaios de extração.

<b>Classificação do alimento</b>	<b>Simulante alimentício</b>	<b>Condições de ensaio</b>
Aquosos ácidos	Ácido acético em água destilada 3% (m/v)	10 dias a 40 °C
Aquosos alcoólicos	Etanol em água destilada a 10% (v/v)	2 horas a 70 °C
Não aquosos ou graxos	Isooctano	2 dias a 20 °C 2 horas a 70 °C

Toda a parte experimental referente a essa etapa do trabalho foi realizada no Departamento de Química Analítica da Universidade de Zaragoza, na Espanha.

O simulante etanol a 10% designa alimentos que apresentam caráter hidrofílico e, portanto, são capazes de extrair substâncias hidrofílicas. Ainda, simulam alimentos alcoólicos com conteúdo em álcool superior a 5%. O simulante ácido acético a 3% é usado para alimentos que apresentam pH inferior a 4,5, enquanto o simulante isooctano designa alimentos de caráter lipofílico e que sejam capazes de extrair substâncias lipofílicas e são utilizados para simular alimentos graxos.

Existem diversas condições de tempo e temperatura que podem ser utilizadas para avaliar a liberação de substâncias em materiais poliméricos. Nesse trabalho foram escolhidas as condições de 10 dias a 40°C e 2 horas a 70°C para simulantes aquosos, 2 dias a 20°C e 2 horas a 70°C para não aquosos. A condição de 10 dias a 40°C, bem como a de 2 dias a 20°C, simula o armazenamento de alimentos refrigerados, congelados e mantidos a temperatura ambiente por períodos superiores a 24 horas. Enquanto a condição de 2 horas a 70°C simula as condições de contato que implicam o aquecimento até 70°C até 2 horas ou o aquecimento até 100°C por um período máximo de 15 minutos<sup>9</sup>.

Inicialmente, amostras de PET, PETc, PETcr e PETp foram congeladas em nitrogênio líquido e moídas em moinho de facas para redução do tamanho e aumento da superfície de contato. Em seguida, aproximadamente 0,3 gramas de

cada amostra polimérica foram pesadas em viais e adicionadas em aproximadamente 20 mL de cada simulante alimentício. Cabe ressaltar que o preparo das soluções foi realiza por gravimetria. Cada vial contendo as amostras poliméricas com o simulante de alimento foi vedado e exposto em condições de tempo e temperatura, conforme descrito anteriormente na Tabela 6. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

Após as análises de extração, as soluções foram filtradas usando filtros de Nylon (Chromafil®Xtra PET-20/25) com tamanho de poro de 0,2 µm e diâmetro de 25 mm e levadas aos procedimentos analíticos descritos a seguir. O fluxograma da Figura 23 apresenta parte da metodologia empregada desde a contaminação da amostra de PET até a etapa de ensaios de migração utilizando simulantes de alimento.

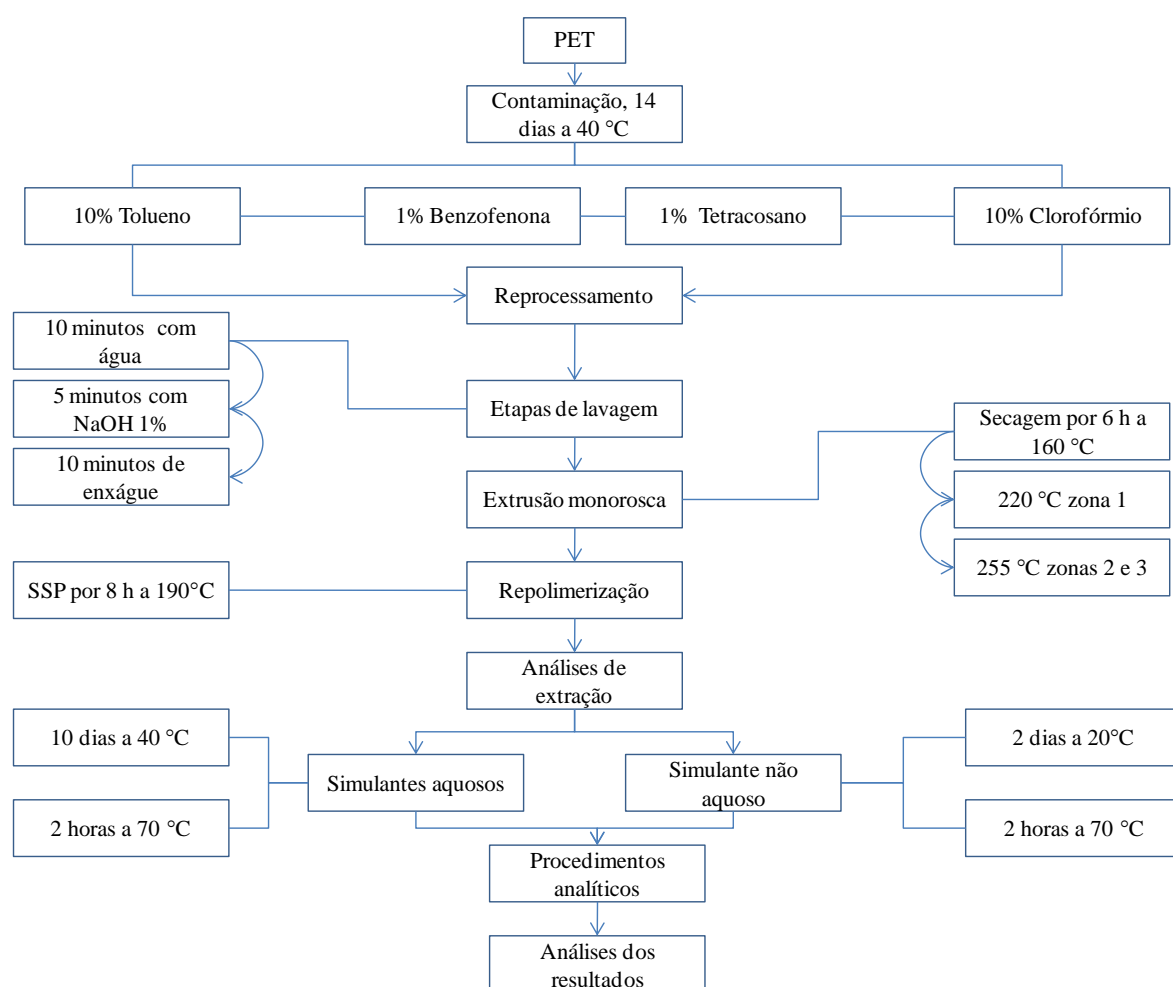


Figura 23- Fluxograma das etapas de reprocessamento e análises de extração das amostras poliméricas de PET.

### 3.3.1.5. Procedimentos analíticos

Tendo em vista que os níveis de concentrações de contaminantes impostos pelas agências reguladoras são muito reduzidos, nessa etapa do trabalho foi realizado um estudo analítico empregando duas metodologias de pré-concentração dos contaminantes presentes nos simulantes de alimentos com o intuito de aumentar a detecção dessas substâncias. Assim, após ensaios de migração, os contaminantes que migraram das amostras poliméricas para os simulantes de alimentos aquosos foram primeiramente pré-concentrados pelas técnicas de SPME e HF-LPME. A seguir são apresentadas as condições de microextração de cada técnica bem como a descrição dos métodos cromatográficos utilizados.

Uma das recentes inovações acerca do método de microextração por fase líquida foi reportada por Pezo e colaboradores<sup>121</sup>, que desenvolveram um sistema semi-automático acoplado com multiseringas capazes de realizar até seis microextrações. A Figura 24 apresenta esse sistema presente no Laboratório de Química Analítica da Unizar, o qual foi utilizado nesse trabalho para realização das microextrações por HF-LPME.

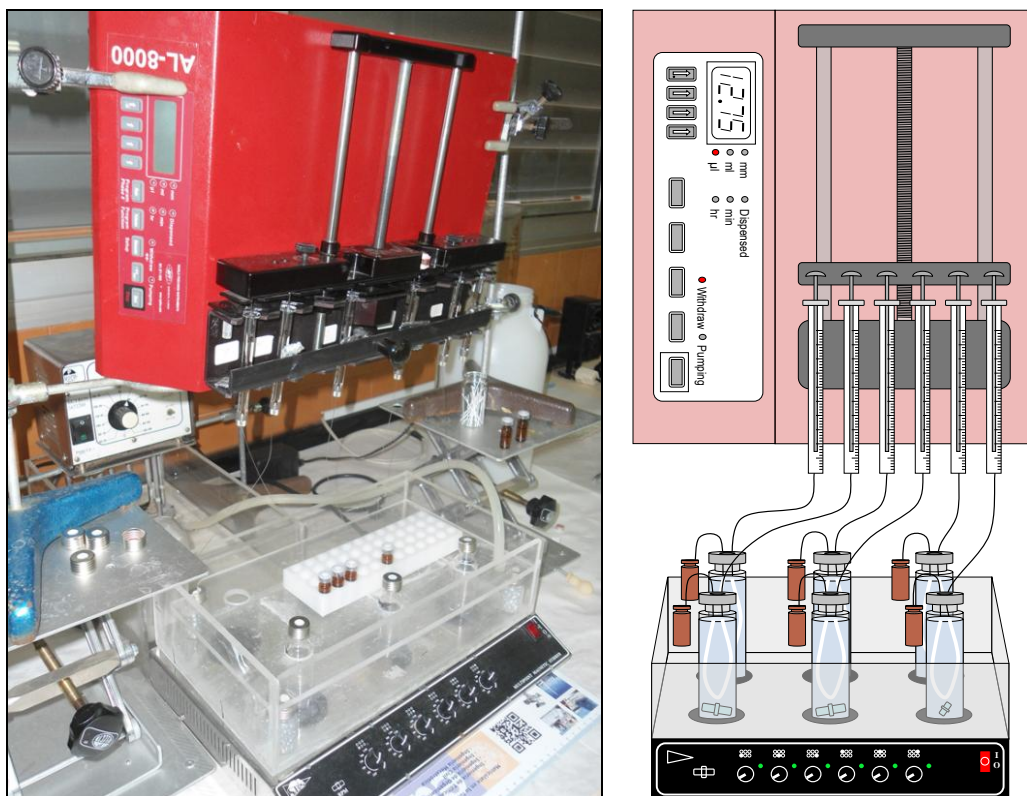


Figura 24 - Aparato experimental do sistema semi-automatizado para HF-LPME.

Foram utilizadas fibras porosas hidrofóbicas de polipropileno, as quais foram cortadas em tamanho adequado (11 cm) para conexão ao sistema apresentado na Figura 24. Uma das extremidades da fibra foi conectada a um vial de 2 mL contendo a fase aceptora usando uma agulha curva na forma de U invertido. A outra extremidade da fibra foi conectada à microseringa. A membrana foi completamente imersa em um vial de 20 mL contendo o simulante aquoso. Todas as microextrações foram realizadas a 50°C, 300 rpm de agitação e uma velocidade de extração de 2,5  $\mu\text{L}$  por minuto. Foi microextraído um volume de 50  $\mu\text{L}$  e transferidos para um microvial de 200  $\mu\text{L}$ .

Com base nas considerações sobre a seleção do solvente orgânico para microextração (afinidade química pelos compostos de interesse, baixa solubilidade em água, reduzida volatilidade e compatibilidade com a capilaridade da membrana), 1-heptanol, 2-octanona e éter dibutílico foram avaliados por HF-LPME. Todos os solventes foram previamente purificados por filtração em sílica gel. Soluções padrão com concentrações de aproximadamente 1000  $\mu\text{g/g}$  de todos os contaminantes foram preparadas para cada solvente orgânico. A partir



de diluições da solução padrão, foram preparadas soluções de trabalho para obtenção das curvas analíticas.

Análises quantitativas para benzofenona, tolueno e tetracosano foram realizadas em um cromatógrafo a gás Trace GC Ultra da Thermo Electron Corp. com detector FID. Uma alíquota de 1  $\mu$ L foi injetada automaticamente utilizando um injetor automático AS 3000. A coluna cromatográfica utilizada foi uma DB-1 60m x 0,25 mm e 0,25  $\mu$ m. As injeções foram realizadas no modo *splitless*. O gás de arraste foi hélio (99,999%) com fluxo constante de 1mL/min. A temperatura do injetor foi mantida a 250°C e as rampas de temperaturas utilizadas para cada solvente orgânico foram: 2-octanona: 40°C por 1 minuto, 1°C/min até 60°C, 30°C/min até 200°C e 20°C/min até 320°C e mantidos por 3 minutos. Para 1-heptanol como solvente orgânico a temperatura inicial foi de 40°C, 0,5°C/min até 50°C, 40°C/min até 150°C e 20°C/min até 320 °C mantidos nessa temperatura por 3 minutos. Para éter-dibutílico 40°C por 1 min, 0,5°C/min até 50°C, 50°C/min até 150°C e 20°C/min até 320°C mantidos por 3 minutos.

Para o contaminante clorofórmio, após microextrações por HF-LPME, uma alíquota de 1  $\mu$ L foi injetada automaticamente utilizando um injetor HP 7673 de um cromatógrafo a gás Hewlett-Packard modelo HP 5890 A Series com detector ECD. As injeções foram realizadas no modo *split* (1:10). A coluna cromatográfica foi uma VF-5MS 30m x 0,25mm x 0,25  $\mu$ m sendo a temperatura de interface de 250°C. Para todos os solventes orgânicos foi utilizada uma única rampa de temperatura: 40°C por 0,5 min, 10°C/min até 90°C e 25°C/min até 300°C.

Com relação às pré-concentrações por SPME, soluções padrão contendo todos os contaminantes foram preparadas nos simulantes alimentícios. Devido a insolubilidade de alguns compostos em água, primeiramente foi preparado uma solução contendo clorofórmio, tolueno e benzofenona com aproximadamente 1000  $\mu$ g/g em etanol e, em seguida, uma solução de 5 $\mu$ g/g em cada simulante aquoso. Para tetracosano uma solução de 5000  $\mu$ g/g foi preparada em tetrahydrofurano seguida pela diluição em etanol para preparar a solução de 1000  $\mu$ g/g e finalmente diluída para 5 $\mu$ g/g em simulantes aquosos. Soluções diluídas foram usadas para a construção das curvas analíticas.

Após os ensaios de migração, os simulantes aquosos contidos nos vials de 20 mL foram estabilizados a 80°C por 2 minutos e em seguida uma fibra de DVB/CAR/PDMS foi exposta diretamente aos vials contendo os simulantes por 10

minutos a 80°C com agitação de 500 rpm para microextração. Após microextrair, a fibra foi automaticamente transferida ao injetor de GC-MS Hewlett-Packard modelo 6890N GC Agilent Technologies. O período de desorção foi de 2 minutos a 250°C. A coluna cromatográfica utilizada foi uma HP-5MS da Agilent Technologies de dimensões 30 m x 0,25 mm e 0,25 µm. O programa de temperaturas empregado foi de 40°C por 4 minutos, 10°C/min até 270°C, sendo mantidos a essa temperatura por 1 minuto. A temperatura do injetor foi de 250°C e a injeção realizada no modo *splitless*. O fluxo de gás hélio (99,999%) no interior da coluna foi mantido em 1 mL/min. Os contaminantes foram quantificados no modo de aquisição SIM (*Selected Ion Monitoring*).

Todos os contaminantes migrados para isooctano foram diretamente injetados no GC-MS e GC-ECD. No caso do GC-MS foi usada uma coluna cromatográfica HP-5MS de 30m x 0,25 mm e 0,25 µm. O programa de temperatura foi de 40°C por 5 minutos, 8°C/min até 100 °C e 15°C/min até 280°C. O injetor foi mantido a 250°C sendo as injeções realizadas automaticamente no modo *splitless* com 4,20 minutos de *solvent delay*. Todos os contaminantes foram quantificados do modo SIM. Soluções padrão de concentração 1000 µg/g contendo todos os contaminantes foram preparadas em isooctano. A partir da solução padrão foram preparadas soluções de trabalho para obtenção das curvas analíticas.

Devido ao grande número de procedimentos analíticos no preparo das amostras foi realizado a padronização interna. O uso de padrão interno é um procedimento realizado para minimizar erros que podem ocorrer durante preparo de amostras e/ou variações de resposta fornecidas pelos instrumentos de análises e erros (variações) do volume de injeção. Neste tipo de procedimento é introduzido uma concentração constante de uma substância nas soluções das curvas de calibração, bem como nas amostras a serem analisadas. Após as análises cromatográficas os valores das áreas dos analitos são divididas pela área do padrão interno. Esse método garante a atenuação de erros porque o padrão interno está junto com o analito em todas as preparações, assim qualquer variação de sinal do cromatógrafo ou erros analíticos irão afetar na mesma proporção as áreas de ambos.

Cabe ressaltar que para a escolha de um padrão interno o pico cromatográfico deve apresentar uma alta resolução com relação aos demais,

apresentar alta pureza e não reagir com nenhum dos componentes das amostras. Assim, nesse trabalho, foi utilizado como padrão interno o composto pentaclorobenzeno dissolvido em 2-propanol de concentração 10 µg/g.

A Figura 25 apresenta o fluxograma de todos os procedimentos analíticos utilizados para determinação dos contaminantes migrados das amostras poliméricas para os simulantes alimentícios.

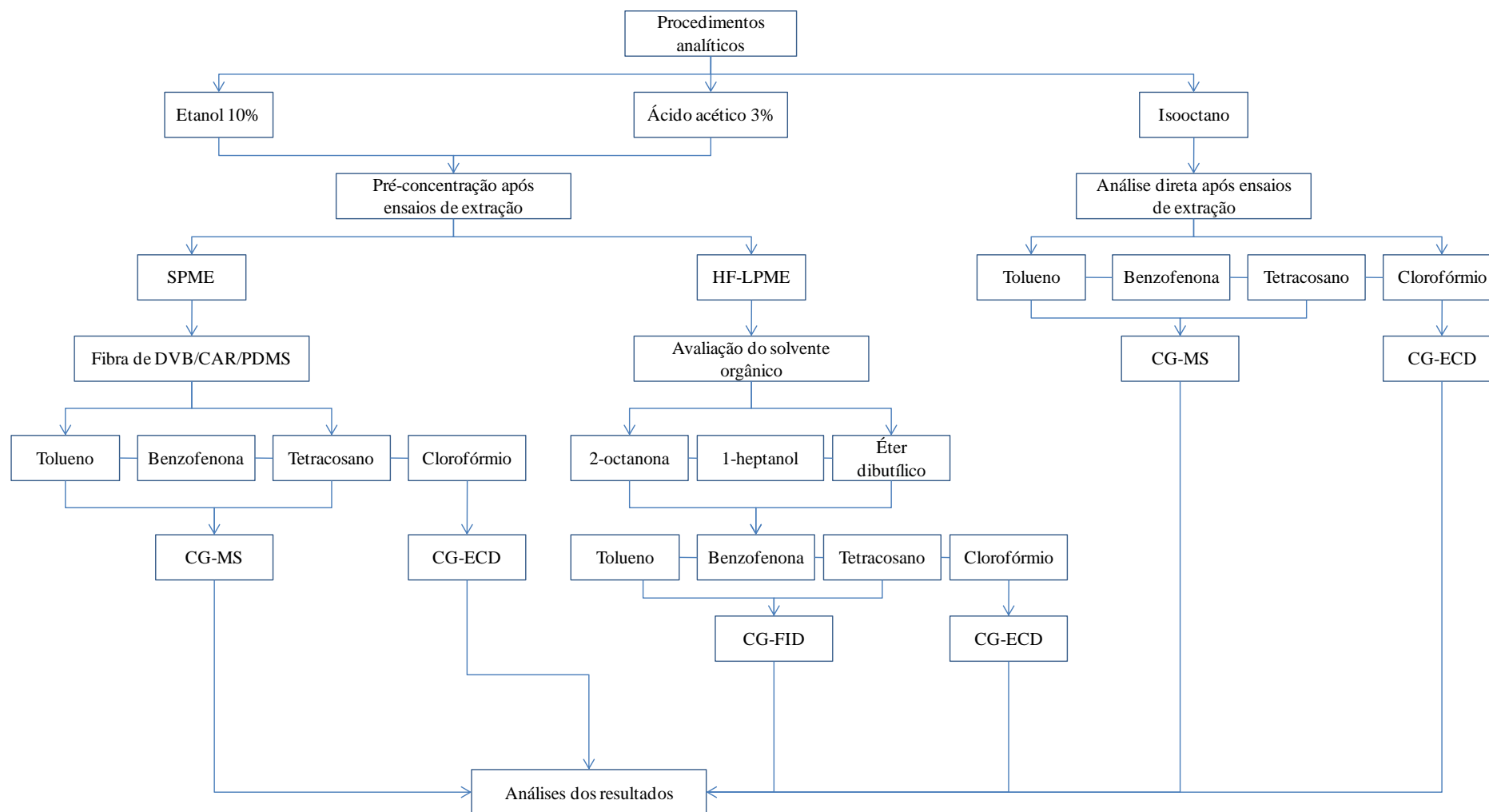


Figura 25 - Fluxograma dos procedimentos analíticos utilizados para determinação da concentração dos contaminantes liberados das amostras poliméricas para os simulantes alimentícios.

### **3.3.2. Etapa B: Avaliação das propriedades de barreira e envelhecimento acelerado dos filmes finos de a-C:H depositado por PECVD em PET**

#### **3.3.2.1. Processos de deposição de filmes finos de DLCH e PLCH**

Ao final do processo de contaminação, conforme descrito no 3.3.1.1, as amostras de PETc foram transformadas em filmes com espessura de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ . Para isso, em torno de 1 g de PETc foi colocado entre duas folhas de poliimida (Kapton 500 HPPST) e termoprensado a 250 °C por 3 segundos sob 250 Kg de pressão. Em seguida, o conjunto Kapton/PETc/Kapton foi mergulhado em água a temperatura ambiente. As espessuras dos substratos poliméricos foram determinadas com um micrômetro digital da Pantec IP54 em oito diferentes pontos e a média aritmética calculada.

No processo de deposição dos filmes de a-C:H foi utilizado o sistema de PECVD do Laboratório de Microfabricação (LMF) do LNNano. O sistema possui uma câmara de vácuo acoplado a dois eletrodos de placas circulares e paralelas, um superior e outro inferior, com diâmetro de 30 cm cada e separados por uma distância de 4 cm (câmara fechada), conforme ilustra Figura 26.



Figura 26 - Sistema de PECVD utilizado para a deposição dos filmes de a-C:H nos substratos de PETc.

Nos processos de deposição dos filmes de a-C:H, foi empregada a metodologia desenvolvida por Oliveira, Cruz e Aguiar<sup>89</sup>, conforme as condições de deposição apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros de deposição para a síntese de filmes de a-C:H por PECVD.

Condições	Pressão no interior da câmara (Torr)	Fluxo de gás $C_2H_2$ (sccm)	Fluxo de gás Ar (sccm)	Radio frequência (MHz)	Potência média (W)
1	0,5	75	100	13,56	70
2	1,5	50			

Filmes de a-C:H podem apresentar baixa aderência aos substratos poliméricos, assim é recomendado a realização de um *etching* na superfície do material. Nesse sentido, foi feito o tratamento prévio com plasma de oxigênio na superfície do PET e posterior deposição dos filmes de a-C:H. Segundo a literatura, um considerável aumento da adesão de filmes de a-C:H em substratos poliméricos

pode ser verificado quando realizado um tratamento prévio com 2,5 minutos<sup>102; 103</sup>. Em ambos os trabalhos, os autores indicam que o aumento da adesão é devido, principalmente, a uniformidade da rugosidade superficial criado pelo plasma que ajuda a ancorar mecanicamente os filmes com o polímero. Foi utilizado o mesmo sistema descrito na Figura 26 com fluxo de oxigênio de 50 sccm, potência de 300 W e pressão na câmara de plasma 0,5 Torr.

#### **3.3.2.1.1. Análises das espessuras dos filmes de a-C:H por perfilometria**

Foram confeccionados filmes, para cada estrutura (PLCH e DLCH) de a-C:H, em três espessuras diferentes, 100, 250 e 500 nm as quais foram medidas por um perfilometro modelo Dek Tak<sup>3</sup>Surface Profiler, da marca Veeco presente no LMF do LNLS. Curvas relacionando o tempo de deposição com a espessura de cada estrutura de a-C:H foram obtidas. Ainda, para melhor confiabilidade dos resultados, as deposições foram efetuadas em substratos de silício, uma vez que os substratos de PET não apresentaram uniformidade topográfica e, portanto, inviabilizariam esse tipo de análise. Os substratos de silício de dimensões 2x3 cm foram limpos com solução Dextran 3%, enxaguados com água corrente deionizada, imersos em banho de ultrassom com álcool isopropílico por 3 minutos, novamente enxaguados com água deionizada e finalmente secos sobre a superfície de uma chapa aquecida a 100 °C. Para tornar possível a medida de espessura dos filmes de a-C:H foi necessário cobrir uma região do substrato de silício com uma fita adesiva antes de realizar o processo de deposição a plasma, conforme parâmetros apresentados na Tabela 7. Ao término do processo, a fita foi cuidadosamente removida formando assim um degrau entre a superfície do silício e do filme depositado. Essa diferença de altura, que representa a espessura, foi medida por perfilometria. As análises foram efetuadas em duplicata com varredura de 600 µm e tempo de 7 segundos cada. Inicialmente a ponta varreu da superfície do filme até a superfície do silício e, na segunda medida, com início na superfície do substrato até o filme de a-C:H.

### 3.3.2.1.2. Análises das estruturas químicas dos filmes de a-C:H por IRRAS e Raman

As estruturas químicas dos filmes com fase PLCH apresentam diferentes modos de vibração entre as ligações carbono-carbono e carbono-hidrogênio compreendidos no intervalo de comprimento de onda entre 2800 e 3000  $\text{cm}^{-1}$ . Essas vibrações podem ser verificadas por técnicas de infravermelho, principalmente com a Espectroscopia Infravermelha no Modo Reflexão-Absorção ou IRRAS (*Infrared Reflection Absorption Spectroscopy*)<sup>129</sup>. Essa técnica permite analisar filmes muito finos depositados sobre substratos metálicos polidos e altamente refletores como alumínio, platina e silício. Uma das vantagens é que a radiação infravermelha que atravessa o filme é refletida novamente ao ser incidida no substrato. Desse modo o feixe caminha duas vezes pela amostra ocorrendo um aumento da relação sinal/ruído levando a melhores definições dos sinais<sup>130</sup>. Nesse sentido, os filmes de a-C:H foram depositados sobre substratos de silício para obtenção dos resultados. As análises de IRRAS foram realizadas do Instituto de Química (IQ) da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp). Utilizou-se o equipamento Bomen MB, modelo-MB-101 com acessório de reflexão especular da SPECAC com ângulo de incidência de 70°, luz p-polarizada. A resolução foi de 4  $\text{cm}^{-1}$  e faixa espectral de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

A técnica Raman vem sendo uma ferramenta muito utilizada para caracterização estrutural de filmes de a-C:H com fase DLCH, tanto que é considerada uma impressão digital (*fingerprinting*) para caracterização química desses materiais<sup>131</sup>. Tal consideração reside na presença de duas bandas características centradas em, aproximadamente, 1500  $\text{cm}^{-1}$ , conhecida como banda G e outra na região de 1300  $\text{cm}^{-1}$ , banda D. A posição da banda G geralmente é associada ao grau de desordem das ligações  $\text{sp}^2$  e a pequenos domínios grafíticos presentes nos filmes que tem uma simetria do tipo  $E_{2g}$ . Essa simetria envolve movimentos das ligações de pares de carbono  $\text{sp}^2$  no plano, como representado na Figura 27 (a). A banda D indica um aumento de ligações  $\text{sp}^3$  na estrutura cuja simetria dos átomos de carbono é do tipo  $A_{1g}$ , comumente relatada como uma vibração de *breathing* (respiração), na qual os núcleos se movem para dentro e para fora do anel, conforme a representação da Figura 27 (b)<sup>92</sup>.



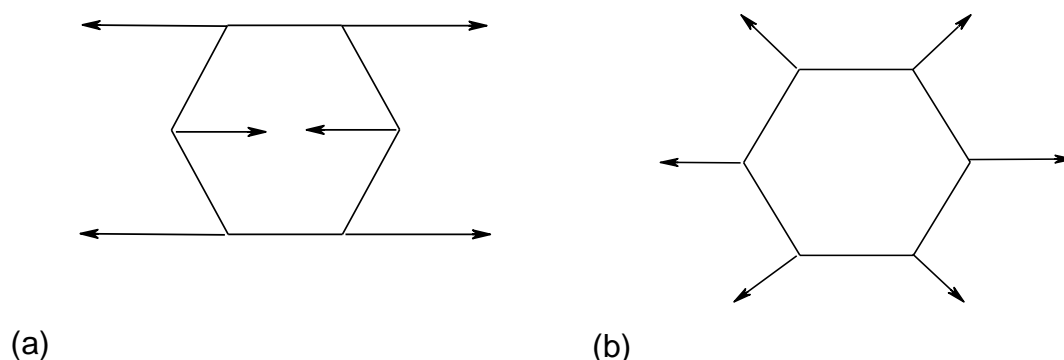


Figura 27 - Modos de simetria (a)  $E_{2g}$  e (b)  $A_{1g}$ .

Mudanças significativas destas bandas na intensidade, na largura e na posição são observadas e interpretadas dependendo das estruturas dos filmes de a-C:H depositados por PECVD.

Para os experimentos de Raman foram também utilizados substratos de silício. As análises foram executadas no Departamento de Eletrônica Quântica (DEQ) do Instituto de Física da Unicamp. Utilizou-se o equipamento Raman Jolin Yvon modelo T6400 acoplado ao *laser* Cyntian Scientific com comprimento de onda do *laser* de 488 nm, e potência de 8 mW. As medidas foram feitas com 2 aquisições de 60 segundos cada uma.

### 3.3.2.2. Avaliação das propriedades de barreira dos filmes DLCH e PLCH aos contaminantes

Para as análises de migração foram utilizadas células de migração desenvolvidas no Laboratório de Química Analítica na Unizar. O sistema conta com duas placas, podendo ser de vidro ou metálicas e um recipiente cilíndrico de vidro com área superficial de 12,56 cm<sup>2</sup> e tampa plástica rosqueável, como apresentado pela Figura 28. O conjunto placa inferior, recipiente de vidro e placa superior são suportados por parafusos e roscas metálicas que foram ajustadas adequadamente em 1,8 N utilizando um torquímetro. Esse ajuste foi necessário para não trincar o recipiente de vidro o que poderia levar a evaporação dos simulantes de alimento e, conseqüentemente, alterar os resultados das quantificações dos contaminantes.

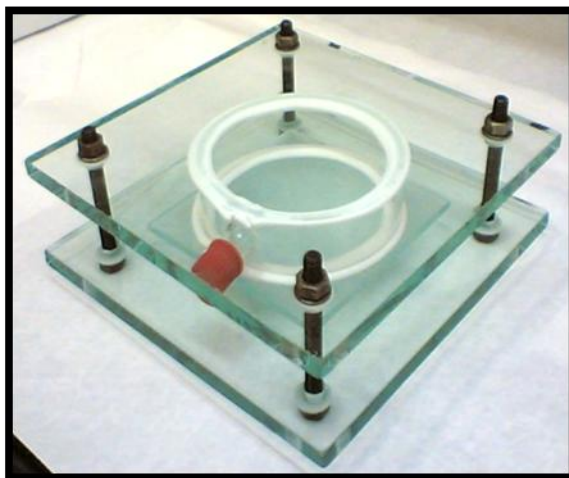


Figura 28 - Célula de migração utilizada para ensaios de migração em PETc recobertos com filmes DLCH e PLCH.

As células de migração permitem que apenas uma das faces da superfície polimérica permaneça em contato com o líquido simulante de alimento, sendo assim, foi possível avaliar as propriedades de barreira dos filmes de  $\alpha$ -C:H frente aos contaminantes que migraram do PETc para o simulante alimentício. Nesse sentido, as amostras de PETc recoberto com os filmes DLCH e PLCH foram expostas a 20 mL de simulante alimentício e submetidas a diferentes condições de tempo e temperatura de ensaios, conforme anteriormente descritas. Amostras de PETc não recobertos foram também avaliadas como branco. Todas as amostras foram realizadas em triplicata para cada estrutura de  $\alpha$ -C:H, espessura, simulante alimentício e condições de ensaios. A Figura 29 apresenta as imagens representativas dos ensaios.

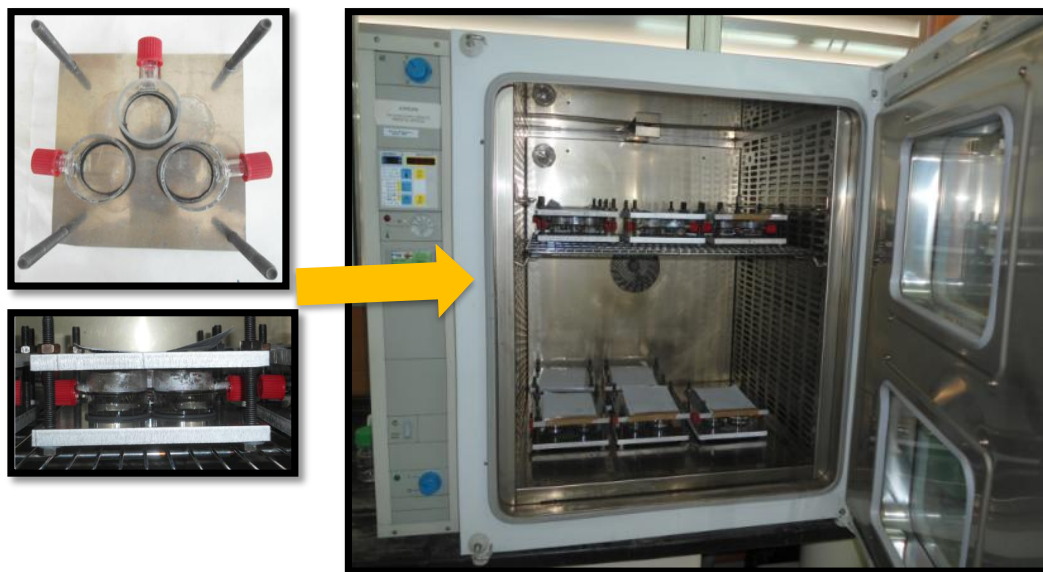


Figura 29 - Imagens dos equipamentos utilizados nos ensaios de migração usando as células de migração e estufa para controle do tempo e temperatura das condições avaliadas.

Cada cela de migração foi controlada gravimetricamente em intervalos de 24 horas. Decorridas as condições dos ensaios de migração os simulantes aquosos foram transferidos para viais de 20 mL e concentrados em solvente orgânico por meio da técnica de HF-LPME e também por SPME-CG-MS. O simulante isooctano foi analisado diretamente por GC-MS e GC-ECD. Todas as condições cromatográficas foram idênticas àquelas realizadas para avaliar os processos de reciclagem e SSP na descontaminação do polímero, descritas na Etapa A. Para a caracterização das superfícies dos filmes de a-C:H, foram realizadas análises por MEV antes e após os ensaios de migração. A Figura 30 apresenta um fluxograma contendo os principais passos experimentais para esta etapa do trabalho.

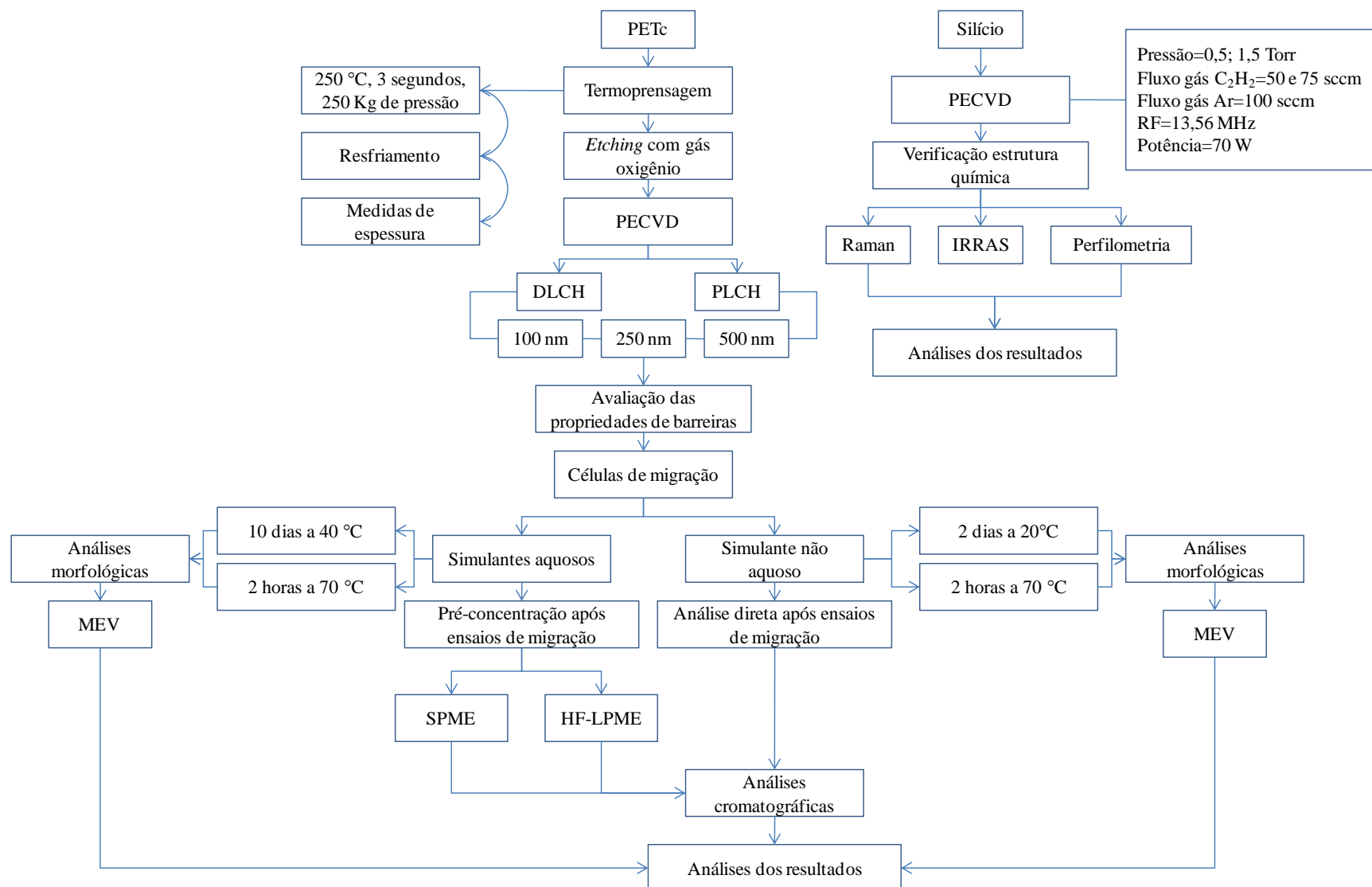


Figura 30 - Fluxograma referente aos experimentos para análises das propriedades de barreira dos filmes de a-C:H.

### 3.3.2.3. Avaliação do desempenho dos filmes de a-C:H frente o envelhecimento acelerado

Filmes de a-C:H depositados pelo processo PECVD podem apresentar elevada tensão residual, por isso é necessário avaliar o comportamento do mesmo considerando-se o tempo de prateleira. Assim, foi realizado um estudo de envelhecimento acelerado baseando-se na literatura<sup>105</sup>. Amostras de PETp tratadas com plasma de oxigênio e recobertas com os filmes de a-C:H com fase DLCH e PLCH foram mantidas em contato com líquidos simulantes de alimentos água destilada, etanol a 10% e ácido acético a 3%, e ainda expostas em condições de tempo e temperaturas superiores que as normais de uso, conforme as condições apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Condições de tempo e temperatura para o ensaio de envelhecimento acelerado.

<b>Ensaio</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
<b>Tempo (h)</b>	1000	450	168
<b>Temperatura (°C)</b>	45	55	65

Os experimentos consistiram em colocar os simulantes de alimento em placas de petri. A face do polímero recoberto com os filmes de a-C:H foram expostas aos simulantes e as condições de ensaios de tempo e temperatura controladas em estufa. Devido aos processos de evaporação, periodicamente as placas de petri foram abastecidas com os devidos simulantes de alimento.

Após o envelhecimento acelerado, as amostras de PETp recobertas com os filmes DLCH e PLCH foram avaliadas quanto à propriedade de adesão pelo método da fita adesiva, alterações químicas superficiais por ângulo de contato e morfologia por MEV, conforme descrito a seguir.

### 3.3.2.3.1. Teste de adesão

A adesão dos filmes de a-C:H depositados sobre a superfície do PETp antes e após os ensaios de envelhecimento acelerado foram realizados baseando-se na metodologia descrita pela norma D 3359-09 da *American Society for Testing and Materials* (ASTM)<sup>132</sup>. Esse teste constitui na aplicação de uma fita adesiva sobre os substratos de PETp depositados com filmes de a-C:H e, após uma leve pressão, a mesma é rapidamente removida. A adesão é verificada visualmente sobre a fita, uma vez que os filmes são de coloração amarelada. O teste foi feito em duplicata.

### 3.3.2.3.2. Ângulo de contato

Análises por ângulo de contato são muito sensíveis à polaridade do material em estudo e por isso essa técnica foi empregada para possíveis avaliações das modificações químicas ocorridas na superfície dos filmes DLCH e PLCH após os ensaios de envelhecimento acelerado.

O método consistiu na aplicação de uma gota de água destilada sobre o polímero calculando-se o ângulo ( $\alpha$ ) formado entre a superfície da gota do líquido com a superfície do substrato, como mostra a Figura 31. O ângulo de contato, assim estabelecido pode ser definido pela linha tangente do ponto de contato da gota com a superfície conforme a Equação 8.

$$\gamma_{LV}\cos\alpha = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad \text{Eq. (8)}$$

Onde  $\gamma_{LV}$  é a tensão superficial líquido/vapor,  $\gamma_{SV}$  a tensão superficial entre sólido/vapor e  $\gamma_{SL}$  a tensão superficial da fase sólido/líquido, conforme ilustração da Figura 31.

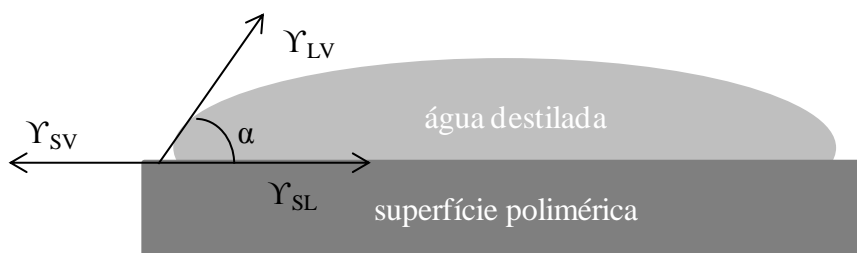


Figura 31 - Ângulo formado entre uma gota de água destilada e a superfície de um material polimérico.

As medidas de ângulo de contato foram realizadas em um equipamento *Attension Theta Optical Tensiometer*, do Laboratório Didático da UFABC, acoplado a uma câmara de vídeo e *software* capaz de calcular o ângulo de contato formado entre a gota de água e a superfície do material. Para cada amostra três medidas foram realizadas.

#### 3.3.2.3.3. Microscopia eletrônica de varredura

A fim de visualizar modificações superficiais dos filmes de a-C:H decorrentes do envelhecimento acelerado, foram realizadas análises por MEV. Foi utilizado o microscópio da marca Jeoll modelo JSM-6701 F presente na Central Multiusuários da UFABC. A energia de incidência dos elétrons foi de 5 KeV e uma distância de trabalho de 12 mm. Todas as amostras foram metalizadas com ouro utilizando um metalizador Balzers modelo SCD050 *Sputter Coater*. A metalização foi realizada com um tempo de 150 segundos, uma corrente de 25 miliampére (mA).

#### 3.3.3. Etapa C: Avaliação dos processos degradativos

Como descrito anteriormente, apesar dos diversos estudos na literatura a respeito dos processos degradativos decorrentes da reciclagem do PET<sup>23; 24</sup>, nenhum deles aborda ou faz uma correlação entre os mesmos e a presença de

contaminantes. Assim, amostras de PET foram contaminadas, reprocessadas e repolimerizadas conforme metodologias descritas na Etapa A do trabalho. Para avaliar o efeito da presença dos contaminantes, amostras de PET não contaminadas também foram reprocessadas (PETr) e repolimerizadas (PETncp) de acordo com as mesmas metodologias anteriormente descritas. Cabe ressaltar que para todos os ensaios, as amostras foram previamente secas por 4 h a 170 °C sob vácuo. Após a secagem, foram resfriadas até temperatura ambiente e imediatamente analisadas.

As alterações das estruturas químicas e propriedades térmicas decorrentes da presença de contaminantes, bem como dos processos de extrusão e pós condensação, foram investigadas utilizando as técnicas IF, VI e TGA, conforme descrito a seguir.

#### **3.3.3.1. Índice de Fluidiez**

Para analisar alterações na fluidez das amostras de PET, PETc, PETcr, PETr, PETp e PETncp e, por consequência na massa molar foi empregado a técnica de IF. Esta técnica consiste no aquecimento da amostra no interior de um barril e, em seguida, um pistão força a descida da amostra fundida, que é coletada em intervalos de tempo. Em seguida, é realizada a pesagem das amostras e calculado o índice de fluidez. O equipamento utilizado foi um plastômetro da marca CEAST disponível no Laboratório de Processamento de Materiais (LPMat) da UFABC. A massa de cada amostra utilizada foi de 5 g. As condições do ensaio foram: temperatura de 267 °C, pré aquecimento sem carga para fusão das amostras de 5 minutos e carga de 1,2 Kg. Foram realizados cortes a cada 10 segundos.

#### **3.3.3.2. Viscosidade Intrínseca**

A VI ( $\eta$ ) foi determinada para as amostras de PET, PETc, PETcr, PETr, PETp e PETncp com o intuito de verificar os eventuais processos degradativos da



contaminação forçada, reprocessamento e eficácia do processo de SSP. Utilizou-se um microviscosímetro modelo AMVn da marca Anton Paar® disponível no LPMat da UFABC, para determinação da VI e massa molar média viscosimétrica das amostras.

Inicialmente foi pesada uma massa compreendida entre 0,0495 e 0,0505 g de cada amostra polimérica e inserida em um balão volumétrico de 10 mL. Na sequência foi adicionado cerca de 5 mL de solvente fenol/1,1,2,2 tetracloroetano de concentração 60/40, em massa. A solução polimérica foi colocada em uma chapa de aquecimento com temperatura controlada de 110 °C e mantida sob agitação periódica por aproximadamente 45 minutos para solubilização do PET. Assim que as amostras foram completamente dissolvidas, a solução foi resfriada a temperatura ambiente e o volume do balão completado para 10 mL. As análises foram efetuadas em triplicada, mantendo o capilar com a solução de cada amostra de PET a uma temperatura constante de 30°C e inclinação de 27°. Para cada ensaio, foram realizadas 10 leituras. O mesmo procedimento foi seguido para o solvente puro.

Para determinar a  $(\eta)$  das amostras poliméricas, foi utilizada a equação de Billmeyer que relaciona  $(\eta)$  e a viscosidade relativa conforme a Equação 9:

$$(\eta) = \frac{0,25(\eta_{rel} - 1 + \ln \eta_{rel})}{C} \quad \text{Eq. (9)}$$

Onde C é concentração da solução polimérica, em g/dL e  $\eta_{rel}$  a viscosidade relativa, calculada pela razão do tempo médio de queda da esfera na solução polimérica e o tempo médio de queda da esfera no solvente puro, ambos em segundos.

As massas molares médias ( $M_n$ ) foram calculadas a partir dos resultados da VI usando a Equação 10 de Berkowitz:

$$M_n = 3,29 \cdot 10^4 \cdot (\eta)^{1,54} \quad \text{Eq. (10)}$$

### **3.3.3.3. Análise termogravimétrica**

Análises de termogravimetria ou TGA, frequentemente é utilizada para avaliar o comportamento térmico de materiais poliméricos. É uma técnica na qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Essa técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperaturas em que começa a decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão e decomposição. Nesse trabalho, as análises de TGA foram realizadas na Central Multiusuário da UFABC utilizando o equipamento TGA Q500 da TA *Instruments* em atmosfera de oxigênio com fluxo de 50 mL/min e taxa de aquecimento de 10°C/min até 600°C. Foi utilizado, aproximadamente, 10 mg de cada amostra polimérica. Cabe ressaltar que, para garantir as mesmas condições de aquecimento da amostra durante as medidas, as mesmas foram termoprensadas para homogeneidade de formato além de promover as mesmas condições para permeação dos gases na massa polimérica.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **4.1. Etapa A: Avaliação dos processos de reciclagem e SSP na descontaminação do polímero**

Conforme descrito nos tópicos 4.3.1.1 ao 4.3.1.3 da Metodologia, após expor o PET ao *challenge test*, o polímero foi submetido ao processo de recuperação e reprocessamento via extrusão, sendo posteriormente repolimerizado por SSP. A avaliação na descontaminação em cada etapa do processo foi realizada mediante ensaios de migrações específicas e analisadas por CG com diferentes detectores.

Anteriormente às quantificações dos contaminantes, foram realizadas as validações dos métodos analíticos. A seguir serão apresentados os resultados referentes a esta etapa.

#### 4.1.1. Seleções do solvente para microextração por HF-LPME

Primeiramente, curvas de calibração (apêndices A, B e C) foram obtidas para cada contaminante em todos os solventes orgânicos avaliados (2-octanona, 1-heptanol e éter-dibutílico). Os parâmetros analíticos como a faixa linear dinâmica (FLD), dado em mg de contaminante por Kg de solvente, linearidade ( $R^2$ ), limite de quantificação (LQ), limite de detecção (LD) e precisão medida pelo desvio padrão relativo (RSD) estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros analíticos para cada contaminante na presença dos solventes orgânicos obtidos por CG-FID e CG-ECD.

<b>Solvente orgânico</b>	<b>Contaminantes</b>	<b>FLD (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>	<b><math>R^2</math></b>	<b>LQ (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>	<b>LD (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>	<b>RSD (%) (n=3)</b>
2-octanona	Tolueno	-	-	-	-	-
	Benzofenona	1,65-127,01	0,9995	6,59	1,97	14,50
	Tetracosano	1,26-97,24	0,9948	10,84	3,25	1,86
	Clorofórmio	1,29-99,22	0,9955	31,87	9,56	17,45
Éter dibutílico	Tolueno	-	-	-	-	-
	Benzofenona	1,06-240,18	0,9857	10,6	1,8	2,29
	Tetracosano	0,91-98,60	0,9942	10,8	1,2	4,58
	Clorofórmio	1,13-257,33	0,9854	21,93	6,58	5,00
2-heptanol	Tolueno	-	-	-	-	-
	Benzofenona	1,33-108,35	0,9744	7,03	2,11	10,00
	Tetracosano	1,30-106,34	0,9998	8,62	2,58	4,59
	Clorofórmio	1,23-100,32	0,9771	19,82	5,94	11,80

O LD representa a menor concentração da substância em estudo que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, enquanto o LQ representa a menor concentração da substância que pode ser medida. O LD e o LQ foram calculados usando as Equações 11 e 12<sup>133</sup>, onde DP é o desvio padrão de dez injeções de cada solvente orgânico puro (branco) e  $a$  o coeficiente angular da curva analítica.

$$LD = \frac{3DP}{a} \quad (11)$$

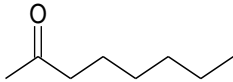
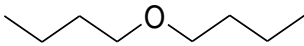
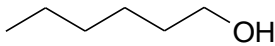
$$LQ = \frac{10DP}{a} \quad (12)$$

Como pode ser observado pela Tabela 9, dentro da FLD, os valores de  $R^2$  foram maiores que 0,977 para todos os contaminantes, mostrando que o método forneceu resultados diretamente proporcionais às concentrações dos contaminantes.

Não foi possível analisar o contaminante tolueno pela técnica CG-FID. Os picos eluídos em todos os solventes foram muito largos, impossibilitando a separação completa desse composto. No sentido de contornar esse problema diferentes estratégias foram aplicadas. Todos os solventes foram purificados antes de serem utilizados. Diferentes colunas cromatográficas (HP-5 30m x 0,25mm x 0,25µm, DB-1 x 30m 0,25mm x 0,25µm e DB-1 60m 0,25mm x 0,25 µm) bem como reduções sucessivas dos intervalos nos programas de temperatura foram avaliadas para cada tipo de coluna. Entretanto, os valores determinados para LD foram consideravelmente elevados (acima de 100 µg/g) inviabilizando o uso desta técnica para detecção de concentrações muito reduzidas de tolueno. Consequentemente, a determinação para esse composto por CG-FID não foi eficiente e por isso foi utilizada a técnica de SPME-CG-MS para quantificação e detecção de tolueno.

Os solventes orgânicos utilizados para extrair os contaminantes dos simulantes aquosos através da membrana porosa foram selecionados de modo a cobrir amplas características físico-químicas necessárias para uma eficiente extração. A Tabela 10 apresenta algumas dessas características<sup>134</sup>.

Tabela 10 - Propriedades físico-químicas (25°C) dos solventes orgânicos avaliados para HF-LPME.

Solvente orgânico	Massa molar (g/mol)	Temperatura de ebulição (°C)	Solubilidade em água (g/L)	Estrutura molecular
2-octanona	128	173	0,88	
Éter dibutílico	130	142	0,30	
1-heptanol	116	176	1,94	

Uma das principais vantagens que a técnica de HF-LPME oferece é o alto grau de concentração dos compostos na fase orgânica. Assim, o fator de concentração (FC) foi determinado para cada solvente orgânico. Para isso, uma mistura de todos os contaminantes de concentração 1 µg/g foi preparada em cada simulante aquoso e então levada a microextração por HF-LPME. É importante destacar que, devido a insolubilidade de alguns contaminantes em água, primeiramente soluções de aproximadamente 1000 µg/g de cada contaminante foram preparados em etanol e em seguida diluídos para os simulantes etanol a 10% e ácido acético a 3%. Foram microextraídos entre 50 µL a 100 µL de cada fase aceptora (1-heptanol, 2-octanona e éter dibutílico) a partir de 20 mL da fase doadora (simulantes de alimento). Todas as medidas foram controladas gravimetricamente.

A Figura 32 mostra os resultados dos FC calculados com os três diferentes solventes orgânicos após as microextrações para cada simulante de alimento. O FC teórico, considerando 100% de recuperação, está indicado por traços pontilhados.

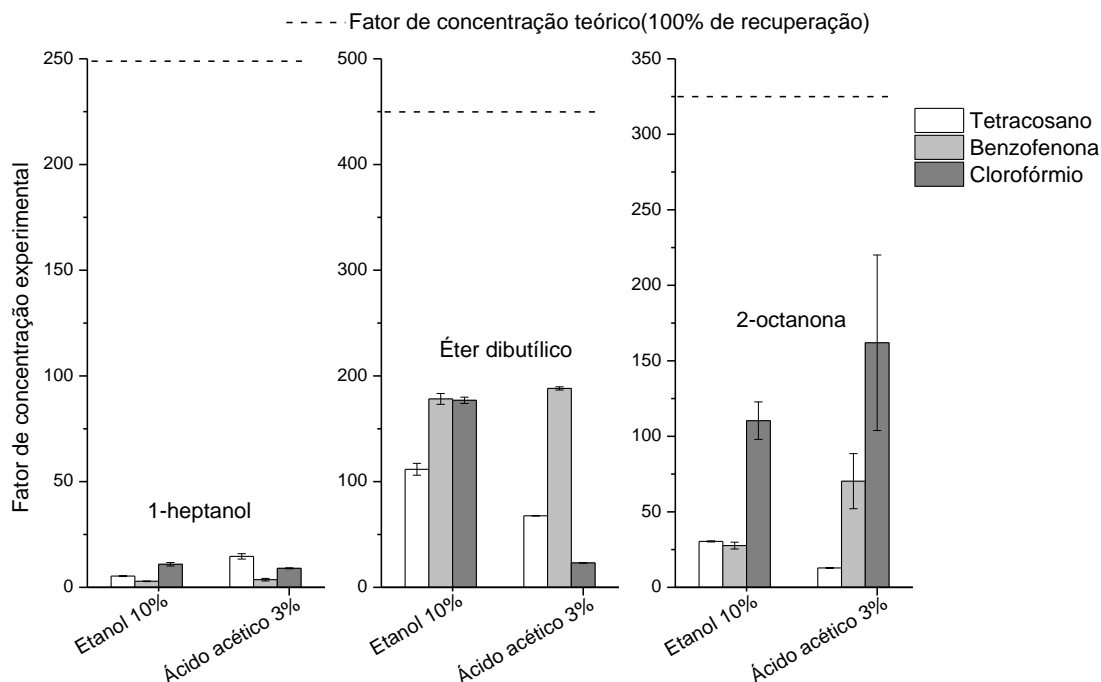


Figura 32 - Fatores de concentração de cada contaminante usando diferentes solventes orgânicos após HF-LPME.

As concentrações dos contaminantes após microextrações foram calculadas pela integração dos picos cromatográficos e interpoladas as áreas nas curvas analíticas previamente obtidas para cada solvente orgânico (Apêndices A, B e C). Os FCs foram calculados usando a Equação 7<sup>112</sup>.

Geralmente, fatores como a baixa solubilidade em água, as diferenças de polaridade e os K entre os compostos e os solventes orgânicos podem influenciar significativamente na transferência de massa entre a fase aceptora e doadora nos processos de extração por fase líquida<sup>112</sup>. Ainda, é assumido que o aumento no valor de K para fase orgânica leva ao aumento do FC<sup>135</sup>.

Os FCs dos contaminantes usando 1-heptanol como fase aceptora foram os menores entre todos os solventes orgânicos avaliados. Esse resultado pode ser explicado baseando-se na solubilidade do 1-heptanol em água, que como pode ser visto pela Tabela 10, é a maior entre os solventes orgânicos. A maior solubilidade em água do 1-heptanol poderia reduzir as taxas de difusão de massa dos contaminantes presentes na fase aquosa para a fase orgânica. Além disso, como as microextrações foram realizadas a 50°C, a solubilidade em água foi ainda mais favorecida. Não somente o 1-heptanol como também os outros solventes avaliados mostraram solubilidade em água a essa temperatura, porque ao final de cada

experimento o odor característico de cada solvente pôde ser detectado na fase aquosa.

Para os demais solventes orgânicos (éter-dibutílico e 2-octanona), foram encontrados maiores FCs. Por exemplo, o FC para benzofenona em ambos os simulantes de alimento usando o éter dibutílico como solvente de extração foi de quase 200 vezes. Esse resultado pode ser relacionado à estrutura química da benzofenona com o solvente. Tanto a benzofenona quanto o éter dibutílico apresentam um grupo oxigênio com elétrons livres e têm polaridades similares e, assim, a transferência da benzofenona, presente no simulante alimentício para o éter dibutílico pode ter sido favorecida. Com relação ao contaminante tetracosano, por ser uma molécula apolar, a afinidade química para a parte alifática da cadeia carbônica do éter dibutílico também foi favorecida.

Mesmo que a interação entre o contaminante clorofórmio, o simulante acético e a 2-octanona sejam similares devido aos grupamentos oxigênio presentes tanto na fase aceptora quanto na doadora, surpreendentemente, o valor de FC foi maior para o clorofórmio, após microextração no simulante acético usando 2-octanona (160) em relação ao éter dibutílico (30). É importante salientar que as microextrações foram realizadas em modo dinâmico, ou seja, pela passagem de fluxo contínuo de solvente orgânico através da membrana. Assim, as leis de equilíbrio não são totalmente regidas como no modo estático. De fato, microextrações realizadas em modo dinâmico são mais eficientes em relação ao modo estático<sup>121</sup>.

Devido à inviabilidade de usar dois diferentes solventes orgânicos, para esse estudo foi selecionado o éter dibutílico, uma vez que o mesmo apresentou maiores FC para a maioria dos contaminantes analisados nos diversos simulantes de alimento.

#### **4.1.2. Avaliação das características analíticas dos métodos SPME-CG-MS, GC-MS, GC-FID, GC-ECD**

As quantificações dos contaminantes após os ensaios de migração foram realizados por meio da cromatografia gasosa empregando diferentes detectores.

Para isso, foi importante validar os métodos estabelecidos para assegurar a confiabilidade dos resultados. As Tabelas 11, 12 e 13 apresentam os parâmetros analíticos para cada método cromatográfico empregado. As curvas de calibração para cada contaminante presente nos simulantes de alimentos, para cada análise, estão apresentadas nos Apêndices D, E, F, G e H.



Tabela 11 - Parâmetros analíticos obtidos após microextração usando éter dibutílico através da HF-LPME seguidos das análises por CG-FID/ECD. As concentrações estão expressas em µg de contaminante por Kg de simulante alimentício. \* significa que o contaminante não foi avaliado.

Parâmetros	Etanol 10%			Ácido acético 3%				
	Tolueno*	Benzofenona	Tetracosano	Clorofórmio	Tolueno*	Benzofenona	Tetracosano	Clorofórmio
FLD (µg/Kg)		5,2-5169,9	20,3-3743,0	1,1-2302,5		1,0-2730,8	37,8-3141,5	1,1-2848,5
R <sup>2</sup>		0,9816	0,9403	0,9952		0,9634	0,9397	0,9924
LQ (µg/Kg)		0,6	6,0	2,1		0,5	28	2,8
LD (µg/Kg)		0,2	1,9	0,6		0,1	8,6	0,8
RSD(%) (n=3)		13,8	40,0	1,0		15,0	37,8	8,7
Tempo de retenção (min)		10,6	14,0	1,5		10,6	14,0	1,5

Tabela 12 - Parâmetros analíticos obtidos após o método de pré-concentração por SPME-CG-MS. As concentrações estão expressas em µg de contaminante por Kg de simulante alimentício \* significa que o contaminante não foi avaliado.

Parâmetros	Etanol 10%				Ácido acético 3%			
	Tolueno	Benzofenona	Tetracosano	Clorofórmio*	Tolueno	Benzofenona	Tetracosano	Clorofórmio*
FLD (µg/Kg)	1,7-9212,1	2,2-1246,0	11,3-6604,1		1,7-5611,8	5,7-7067,3	13,9-7726,7	
R <sup>2</sup>	0,9922	0,9895	0,9816		0,9908	0,9908	0,9922	
LQ (µg/Kg)	104,7	10,8	37,5		64,0	49,0	167,1	
LD (µg/Kg)	31,4	3,2	1,2		9,2	14,7	50,1	
RSD(%) (n=3)	5,8	12,7	17,4		15,2	18,4	9,4	
Tempo de retenção (min)	4,7	19,3	25,8		4,7	19,3	25,8	

Tabela 13 - Parâmetros analíticos do método GC-MS/ECD utilizados para quantificação dos contaminantes no simulante isooctano.

Parâmetros	Isooctano			
	Tolueno	Benzofenona	Tetracosano	Clorofórmio
FLD (µg/Kg)	8,3-12350,7	7,9-11889,0	1,4-43376,7	1,4-1114,6
R <sup>2</sup>	0,9985	0,9921	0,9983	0,9969
LQ (µg/Kg)	227,5	15,7	1798,7	1,7
LD (µg/Kg)	68,2	4,7	539,6	0,5
RSD(%) (n=3)	15,0	13,3	9,7	5,7
Tempo de retenção (min)	4,9	19,8	23,9	1,5

Como pode ser visto pelas Tabelas 11, 12 e 13, as principais características analíticas para as quantificações de tolueno, benzofenona, tetracosano e clorofórmio demonstraram que a linearidade ( $R^2$ ) foi maior que 0,95 para a maioria os métodos empregados. O valor de  $R^2$  representa a capacidade de cada método em fornecer resultados proporcionais à concentração do contaminante dentro da FLD.

Com relação ao LD, menores valores foram observados para o método HF-LPME. Esse resultado mostrou que a técnica de microextração por fase líquida apresenta maior sensibilidade aos compostos analisados em relação à SPME-CG-MS em simulantes aquosos. Como apresentado nos resultados para seleção do solvente orgânico, foi observado que os fatores de concentração foram quase 200 vezes para alguns contaminantes e, por isso, a detecção dos mesmos tornou esse método mais sensível. Com relação aos LD para isooctano observa-se, dentre os métodos empregados, menor sensibilidade para tolueno e benzofenona, com exceção para os contaminantes clorofórmio e tetracosano. Esses resultados podem ser explicados porque para a obtenção das curvas analíticas não foi empregado nenhum método de pré-concentração dos compostos. O isooctano por ser um solvente não aquoso inviabiliza os processos de transferência de massa entre solvente e fibra ou membrana. No entanto, para o contaminante clorofórmio, melhor ou sensibilidade equivalente foi observada em relação aos outros métodos uma vez que foi utilizado um cromatógrafo com detector de ECD o qual possibilita detecções a níveis bastante baixos de compostos halogenados, mesmo sem etapas de pré-concentração.

Com relação ao parâmetro precisão (RSD), que representa a dispersão entre três resultados ( $n=3$ ) realizados dos mesmos padrões, observa-se para benzofenona que as pré-concentrações tanto por SPME-CG-MS quanto por HF-LPME foram semelhantes, mostrando a capacidade de ambos os métodos em responder com precisão as várias medições de uma mesma amostra em diferentes preparações. Com relação ao tetracosano, a técnica HF-LPME apresentou resultados insatisfatórios de precisão, onde se observou valores de 40%. Normalmente, em métodos de análises que quantificam compostos a níveis de traços são aceitos RSD de até 20%<sup>133</sup>. Mesmo que as microextrações tenham sido realizadas segundo o aparato descrito anteriormente, onde o canal de microseringas extraiu automaticamente e ao mesmo tempo todas as amostras, dificuldades manuais em fixar as membranas entre os canais de multiseringas com a seringa que conecta

cada vial contendo solvente orgânico foram encontradas. Procedimento este que, inevitavelmente, deixaram expostas as membranas aos simulantes aquosos enquanto se preparava todo o sistema para prosseguir com as microextrações no modo automático. Vale lembrar que durante os experimentos foram preparadas ao mesmo tempo seis microseringas. Esse procedimento também refletiu na linearidade das curvas analíticas para tetracosano, como pode ser visto nos valores de  $R^2$  apresentado na Tabela 11.

Como pode ser verificado nas Tabelas 11 e 12, para alguns contaminantes não foi possível realizar as quantificações por ambas as metodologias. Nos experimentos de pré-concentrações por HF-LPME seguidos por análises em CG-FID o pico eluído, correspondente ao tolueno, apresentou problemas na separação com os solventes orgânicos avaliados como já discutido.

Com relação ao método SPME-CG-MS, problemas na detecção do contaminante clorofórmio também foram apresentados. Geralmente, nas análises por SPME, o tipo de fibra utilizada desempenha um importante papel na detecção e quantificação dos compostos<sup>106</sup>. Nessa técnica empregam-se tipos diferentes de fibras de acordo com as características físico-químicas do composto a ser analisado, conforme abordado no item de revisão bibliográfica.

Tendo em vista a variedade das características físico-químicas das moléculas dos contaminantes, estudos preliminares para investigar os parâmetros adequados para análises por SPME foram realizados. Assim, diferentes modos de extração bem como tipos de fibra foram testados. No modo HS, com fibra não polar e bipolar, PDMS e DVB/CAR/PDMS, respectivamente, foi observado um pico correspondente ao clorofórmio, porém, a sensibilidade para os demais contaminantes foi comprometida. Ao realizar os testes no modo imersão com ambas as fibras, melhores resultados foram observados pela eluição de tolueno, benzofenona e tetracosano utilizando a fibra bipolar. No entanto, nenhum pico de clorofórmio foi observado nesse modo de extração. Com base nos resultados prévios e levando em consideração os resultados analíticos, foi adotado para a benzofenona, o tetracosano e o tolueno o modo imersão e a fibra bipolar, como descrito no item 3.3.1.5 da metodologia. O clorofórmio foi pré-concentrado apenas pela técnica de pré-concentração por fase líquida.

Com a validação dos métodos analíticos, foram observados melhores resultados para HF-LPME. Mesmo com as dificuldades experimentais, a técnica

forneceu maior sensibilidade aos contaminantes benzofenona e clorofórmio em relação à SPME-CG-MS. Porém, apenas com a técnica de SPME-CG-MS foi possível quantificar o tolueno. No entanto, não foi possível analisar clorofórmio via SPME-CG-MS pelo modo imersão.

Assim, com base nos resultados desse estudo, a avaliação das migrações do contaminante tolueno em simulantes aquosos após as etapas de reproprocessamento e repolimerização do PET foi determinada por SPME-CG-MS. Os demais contaminantes foram pré-concentrados em éter dibutílico por HF-LPME e analisados por CG-FID, no caso da benzofenona e tetracosano, enquanto clorofórmio por GC-ECD.

#### **4.1.3. Migrações após reproprocessamento e repolimerização por SSP do PETc**

Os processos de reciclagem devem ser capazes de demonstrar que os níveis de contaminantes sejam reduzidos para assegurar o uso adequado do polímero como embalagem alimentícia. Desse modo, as legislações<sup>8; 9; 10</sup> recomendam que as condições de ensaio de migração devam ser as mais extremas possíveis para superestimar as reais aplicações previstas de uso. Essa condição foi cumprida, uma vez que todas as amostras de PETc, PETcr e PETp bem como PET não contaminado (PET) foram expostas às condições de tempos e temperatura descritos na Tabela 6 da metodologia. Além disso, nesse trabalho, ao invés de avaliar amostras na forma manufaturada (garrafas, bandejas ou outro tipo de embalagem), o material foi pulverizado, assegurando uma maior área superficial de contato com os simulantes de alimento e, portanto, maior possibilidade de migração para as soluções.

As Tabelas 14 e 15 apresentam os resultados dos ensaios de migração. As quantificações dos contaminantes foram realizadas utilizando os diferentes métodos analíticos, previamente estudados conforme descritos nos itens 4.1.1 e 4.1.2.

Tabela 14 - Resultados dos ensaios de migração das amostras de PET na condição de ensaio 10 dias a 40°C para simulantes aquosos e 2 dias a 20°C para simulante não aquoso. As concentrações estão expressas em µg de contaminante por quilograma, de simulante de alimento (µg/Kg) ± o desvio padrão. \* significa valores abaixo do LD.

Métodos	Contaminantes	Simulante de alimento								
		Etanol 10%			Ácido acético 3%			Isooctano		
		PETc	PETcr	PETp	PETc	PETcr	PETp	PETc	PETcr	PETp
SPME-CG-MS	Tolueno	2554,4±636,2	*	*	1712,5±208,2	*	*			
HF-LPME-	Benzofenona	1741,2±45,4	212,3±9,1	10,9±0,0	1353,8±33,2	86,8±3,9	5,9±0,6			
CG-FID e	Tetracosano	41,6±1,3	*	*	121,7±0,8	*	*			
CG-ECD	Clorofórmio	170,1±22,2	103,0±1,3	*	280,6±27,5	126,8±13,8	*			
	Tolueno							23749,2±2799,5	722,5±127,8	580,7±82,7
CG-MS e	Benzofenona							774,2±98,3	276,9±10,3	267,4±12,7
CG-ECD	Tetracosano							4326,6±1148,9	1315,3±24,2	678,6±131,7
	Clorofórmio							322,7±71,0	96,9±6,6	65,1±3,3

Tabela 15 - Resultados dos ensaios de migração das amostras de PET na condição de ensaio 2 horas a 70°C para todos os simulantes. As concentrações estão expressas em µg de contaminante por quilograma de simulante de alimento (µg/Kg) ± o desvio padrão. \* significa valores abaixo do LD.

Métodos	Contaminantes	Simulantes de alimento								
		Etanol 10%			Ácido acético 3%			Isooctano		
		PETc	PETcr	PETp	PETc	PETcr	PETp	PETc	PETcr	PETp
SPME-CG-MS	Tolueno	2688,8±88,9	*	*	1346,4±464,3	614,2±79,0	*			
HF-LPME-	Benzofenona	3074,4±768,7	246,3±13,8	188,0±0,5	2285,2±335,8	95,3±18,7	71,4±7,0			
CG-FID e	Tetracosano	61,5±8,7	*	*	155,3±9,5	124,1±5,1	*			
CG-ECD	Clorofórmio	959,2±141,3	101,5±9,2	59,0±3,8	757,0±120,5	119,8±17,6	69,2±4,3			
CG-MS CG-ECD	Tolueno							2152,7±657,6	205,2±1,2	93,5±14,9
	Benzofenona							1194,3±119,6	205,6±0,5	93,18±13,7
	Tetracosano							6398,4±353,6	*	*
	Clorofórmio							2492,2±154,6	13,8±3,1	4,1 ±1,4



Geralmente a migração de substâncias para simulantes de alimento depende de fatores como temperatura e tempo, assim como características moleculares do polímero e do migrante. Neste último o tamanho da molécula, a concentração, a polaridade e a solubilidade no simulante<sup>47; 58</sup> são muito importantes. Baseando-se nessas considerações foram realizadas as discussões dos resultados de migração para cada tipo de contaminante que migrou das amostras de PET para os diversos simulantes de alimento em determinadas condições de tempo e temperatura. A Figura 33 apresenta os resultados obtidos para tolueno extraído das amostras PETc, PETcr e PETp para os simulantes de alimento.

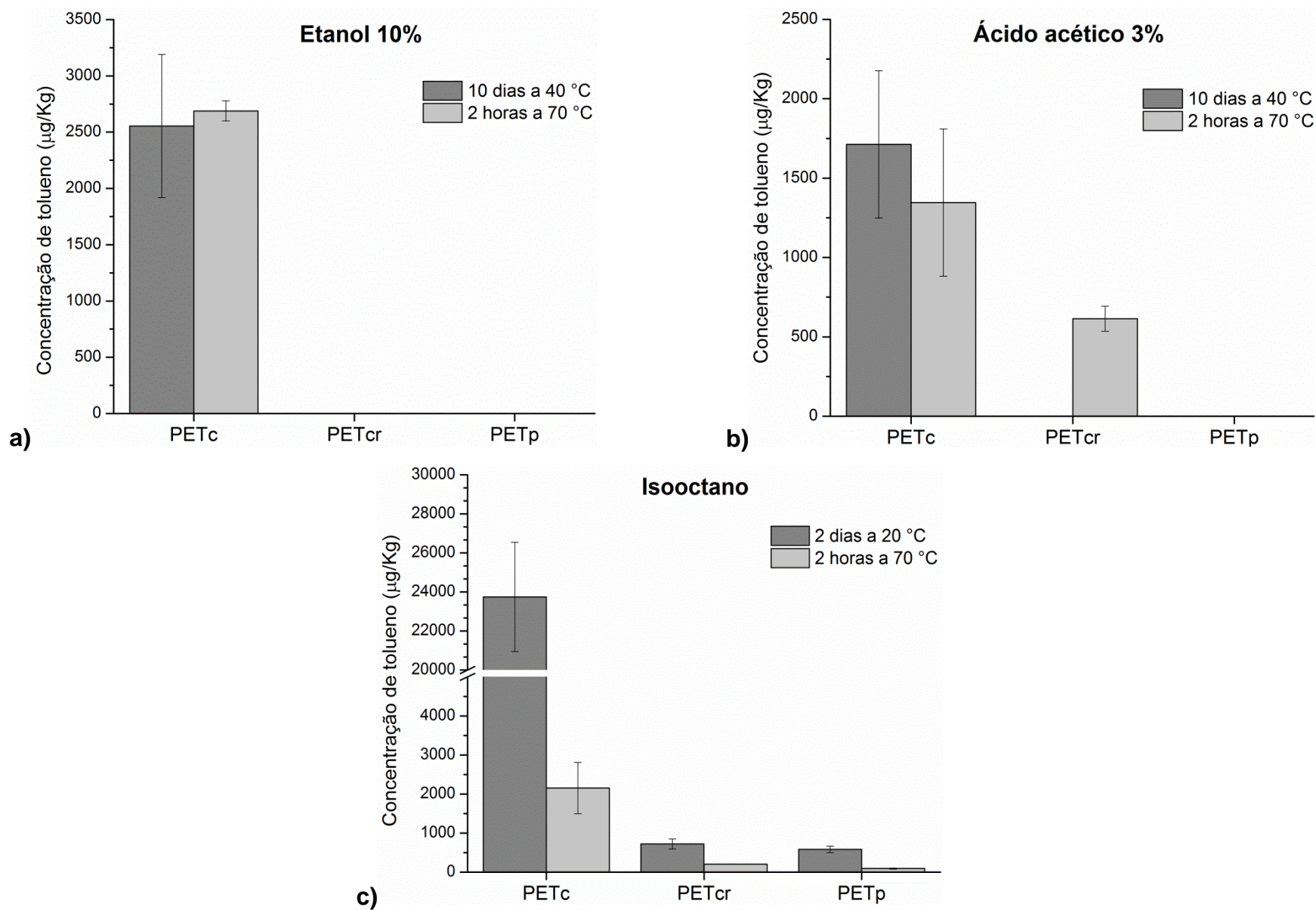


Figura 33 – Média das concentrações, µg de tolueno por Kg de simulante, em 10 % etanol (a), 3% ácido acético (b) e isooctano (c) após ensaios de migração realizados nas diferentes condições de tempo e temperatura.

Como pode-se observar, o contaminante tolueno apresentou maior extratibilidade no simulante isooctano, em ambas as condições de ensaio (Figura 33 c). Tanto a molécula de tolueno quanto o simulante graxo isooctano apresentam caráter apolar e devido a essa similaridade a migração de tolueno presente na matriz polimérica para o simulante foi favorecida. Ao contrário, para simulantes aquosos menores concentrações foram observadas. Provavelmente a baixa afinidade química entre o tolueno e os simulantes não favoreceu o processo de migração. Observa-se ainda que na condição de 2 horas a 70°C a migração de tolueno para o simulante isooctano foi menor em relação à condição de 2 dias a 20°C. Esse resultado pode ser explicado considerando as propriedades de difusão do contaminante que ocorrem entre o PET e o simulante.

Como descrito anteriormente, os processos de difusão são dependentes de alguns parâmetros como temperatura, tempo e estrutura do polímero. Considera-se que a velocidade de difusão cresça com o aumento da temperatura e ainda que o ocorra através de volumes livres da matriz polimérica<sup>45</sup>. Baseando-se nessas considerações, espera-se que os processos de difusão sejam mais lentos a 20°C e mais acelerados a 70°C. Ainda, a temperatura de 70°C está muito próxima da Tg do PET e a mobilidade das cadeias da fase amorfa é favorecida, assim como o aumento no volume livre. Portanto, esperar-se-ia que a extração do contaminante tolueno no simulante isooctano ocorresse mais facilmente nesta temperatura. Um fator que poderia explicar esse comportamento é a difusão do simulante alimentício isooctano para a matriz polimérica a 70°C promovendo a redução da difusão do tolueno para o meio extrator.

No entanto, deve-se considerar que tais fatores não podem ser analisados de forma isolada. Mesmo que as moléculas de tolueno apresentassem reduzida velocidade de difusão a 20°C e que a Tg do PET favorecesse o processo de difusão, a cinética de transporte, neste caso, foi determinada pelo tempo de ensaio que favoreceu a migração do tolueno através das cadeias de PET para o isooctano.

A Figura 34 apresenta os resultados obtidos para o contaminante benzofenona extraída das amostras de PETc, PETcr e PETp para os simulantes de alimento, nas duas condições de tempo e temperatura empregados.

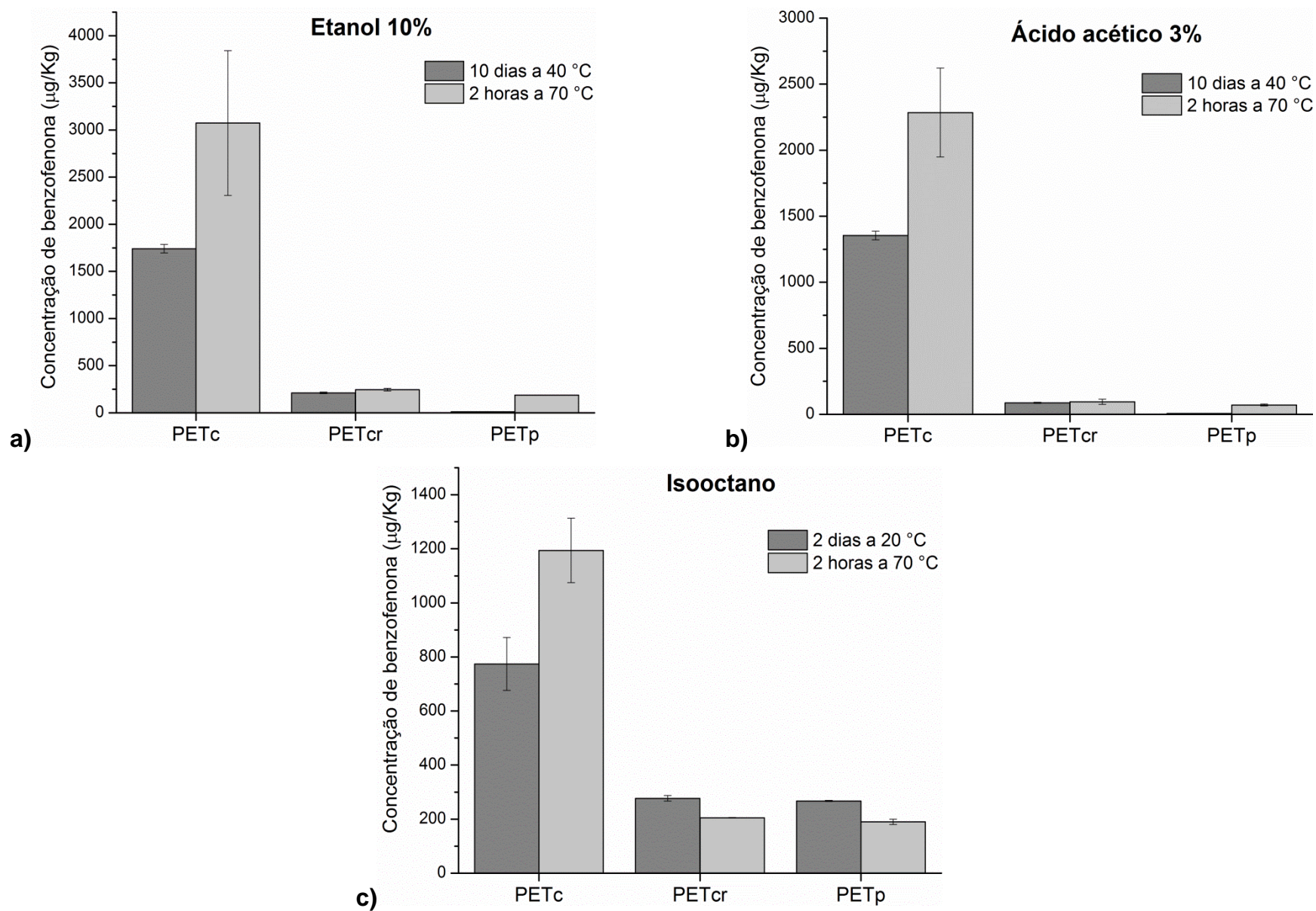


Figura 34 - Média das concentrações, µg de benzofenona por Kg de simulante, em 10% etanol (a), 3% ácido acético (b) e isooctano (c) após ensaios de migração realizados nas diferentes condições de tempo e temperatura.

Comportamento contrário às migrações do contaminante tolueno foi observado para benzofenona. Na condição 10 dias a 40°C observa-se que ocorreram menores níveis de migração em relação à condição 2 horas a 70°C para simulantes aquosos (Figura 34 a e b). Vale ressaltar que a composição química das substâncias migrantes está relacionada, dentre outros fatores, pela sua compatibilidade com polímero/simulante e, portanto com a difusão, razão pela qual moléculas diferentes se comportam de forma diferente no mesmo polímero/simulante<sup>45</sup>. Além disso, fatores cinéticos e termodinâmicos devem ser considerados em todos os processos de transporte de massa. Assim, como observado pelos resultados da Figura 34, a concentração de benzofenona foi maior para o simulante alcoólico, acético e graxo, respectivamente. Esse mesmo comportamento foi observado para condição 2 horas a 70°C.

A molécula de benzofenona apresenta um oxigênio que pode interagir com outros grupamentos oxigênio como no caso dos simulantes aquosos como, por exemplo, simulante ácido acético a 3% e etanol a 10% que apresentam grupos carboxílico e álcool, respectivamente. Provavelmente, as interações dos átomos de oxigênio entre os simulantes e a molécula de benzofenona tenham favorecido os processos de migração levando a maiores concentrações desse contaminante nos simulantes aquosos. De modo análogo, sendo a benzofenona uma molécula pouco polar e o isooctano apolar, observa-se que ocorreram menores níveis de migrações de benzofenona ao simulante graxo. Com relação à condição 2 horas a 70°C, sugere-se que as interações moleculares foram também favorecidas, porém não determinantes nos fatores que influenciam a migração para esse ensaio. Ao invés disso, a temperatura de 70°C facilitou o processo de difusão do migrante na parte amorfa do polímero levando às maiores concentrações do contaminante em todos os simulantes.

A Figura 35 apresenta os resultados obtidos para tetracosano migrado das amostras de PETc, PETcr e PETp para os simulantes de alimento nas duas condições de tempo e temperatura empregados.



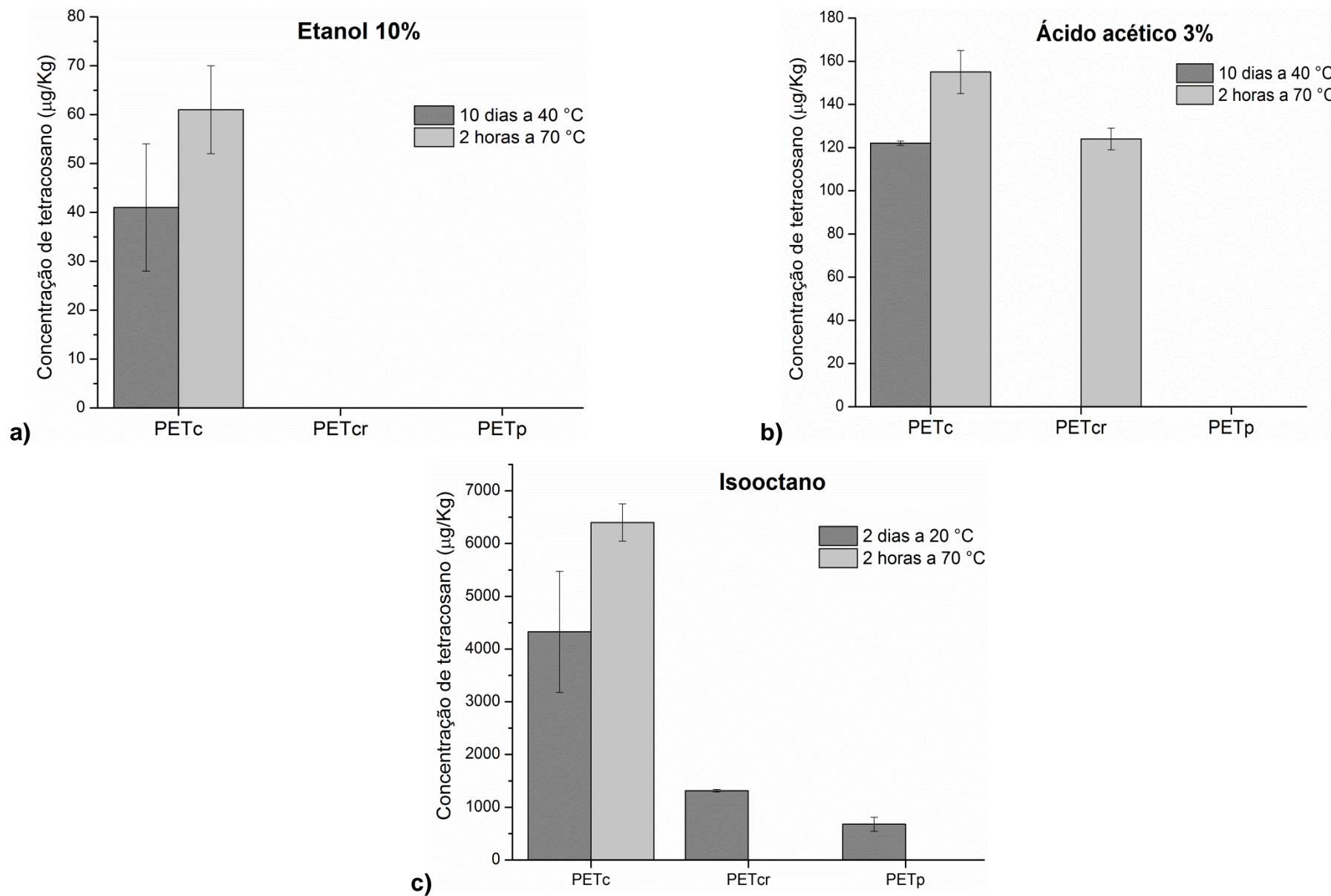


Figura 35 - Média das concentrações, µg de tetracosano por Kg de simulante, em 10 % etanol (a), 3% ácido acético (b) e isooctano (c) após ensaios de migração realizados nas diferentes condições de tempo e temperatura.

Segundo os resultados da Figura 35, após os ensaios de migração, o contaminante tetracosano apresentou maiores concentrações no simulante isooctano para todas as condições de ensaio. Entretanto, a condição de 2 horas a 70°C foi a que mais favoreceu os processos de migração da amostra PETc para o simulante. A molécula de tetracosano é um hidrocarboneto de cadeia alifática com alta massa molar (328 g/mol), além de apresentar um caráter fortemente apolar e hidrofóbico. Devido a essas características, a migração para os simulantes aquosos foi menos favorecida. Ao contrário, a migração de tetracosano para o simulante isooctano foi maior graças à semelhança química entre o contaminante e o simulante. O fato da condição 2 horas a 70°C favorecer os processos de migração reflete que nessa temperatura a mobilidade da molécula do contaminante é maior na fase amorfa do polímero, facilitando o processo de difusão da matriz polimérica ao simulante.

A Figura 36 apresenta os resultados obtidos para clorofórmio migrado das amostras de PETc, PETcr e PETp para os simulantes de alimento nas duas condições de tempo e temperatura empregados.

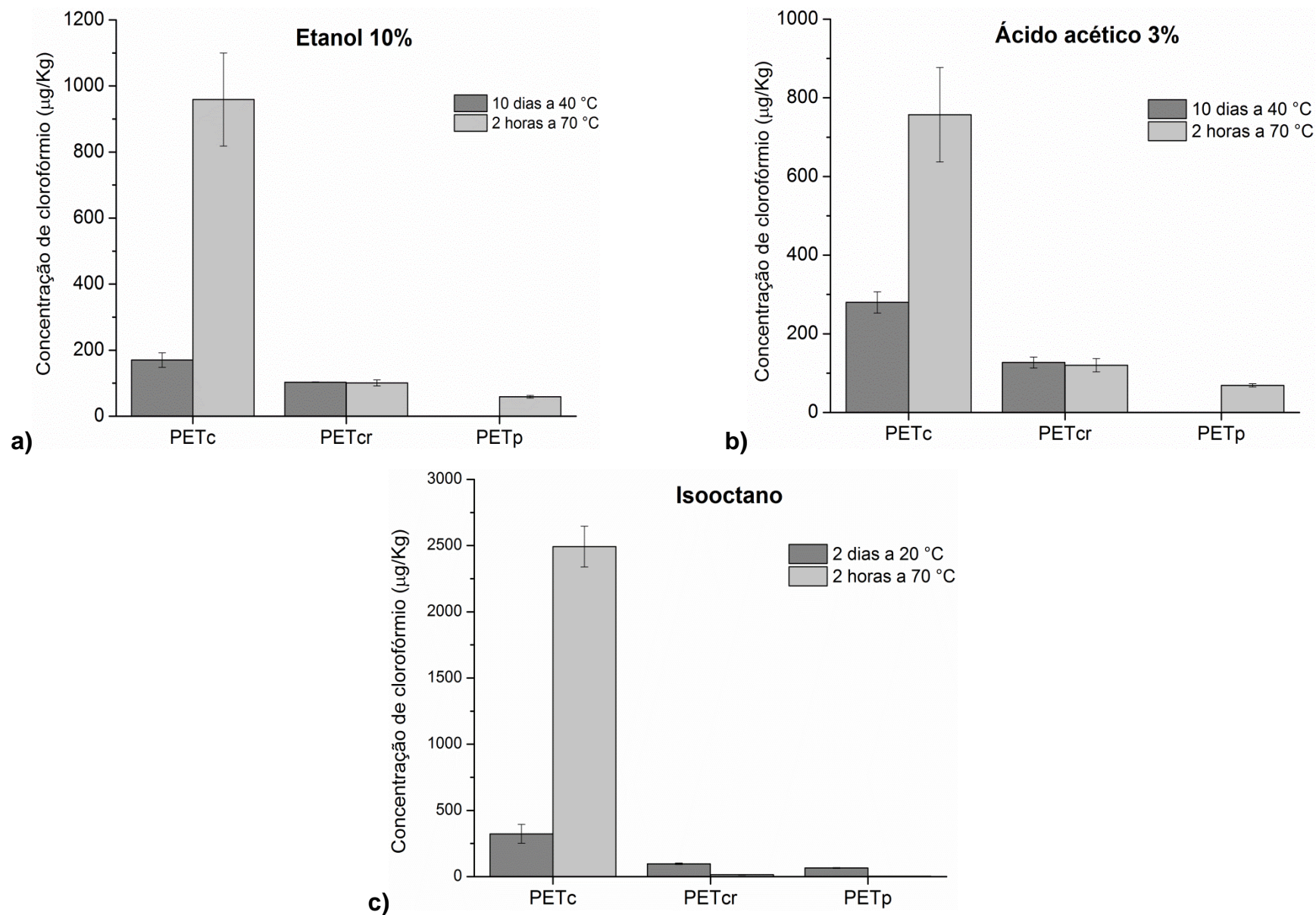


Figura 36 - Média das concentrações, µg de clorofórmio por Kg de simulante, em 10% etanol (a), 3% ácido acético (b) e isooctano (c) após ensaios de migração realizados nas diferentes condições de tempo e temperatura.



Como pode ser visto pelos resultados da Figura 36, o clorofórmio migrou para todos os simulantes alimentícios. Esse contaminante apresenta caráter semi-polar, levando a migração para simulantes aquosos. No entanto, a migração para isooctano, no ponto de vista da afinidade química, seria desfavorecida. Considera-se que compostos de baixa massa molar (menor que 300 g/mol) que se encontra na matriz polimérica, podem migrar mais facilmente em relação a moléculas de elevada massa molar. Isso significa que essas substâncias apresentam alta taxa de difusão e que, no caso do PET, podem migrar com mais facilidade para o alimento<sup>47; 82</sup>. O clorofórmio possui massa molar de 119 g/mol, uma das menores em relação aos demais contaminantes utilizados nesse trabalho e, portanto, a difusão para simulantes tanto aquosos como não aquosos pode ter sido favorecida. A condição de ensaio que mais favoreceu a migração desse contaminante foi a de 2 horas a 70°C para todos simulantes de alimento. Esse resultado ilustra mais uma vez que a temperatura de exposição foi fator determinante nos processos de transferência de massa durante os ensaios de migração.

As Figuras 37, 38 e 39 apresentam alguns cromatogramas, onde estão destacados os picos dos contaminantes, presentes em cada tipo de amostra polimérica, que migrou para os simulantes alimentícios conforme as condições de tempo e temperatura utilizados nos ensaios de migração.

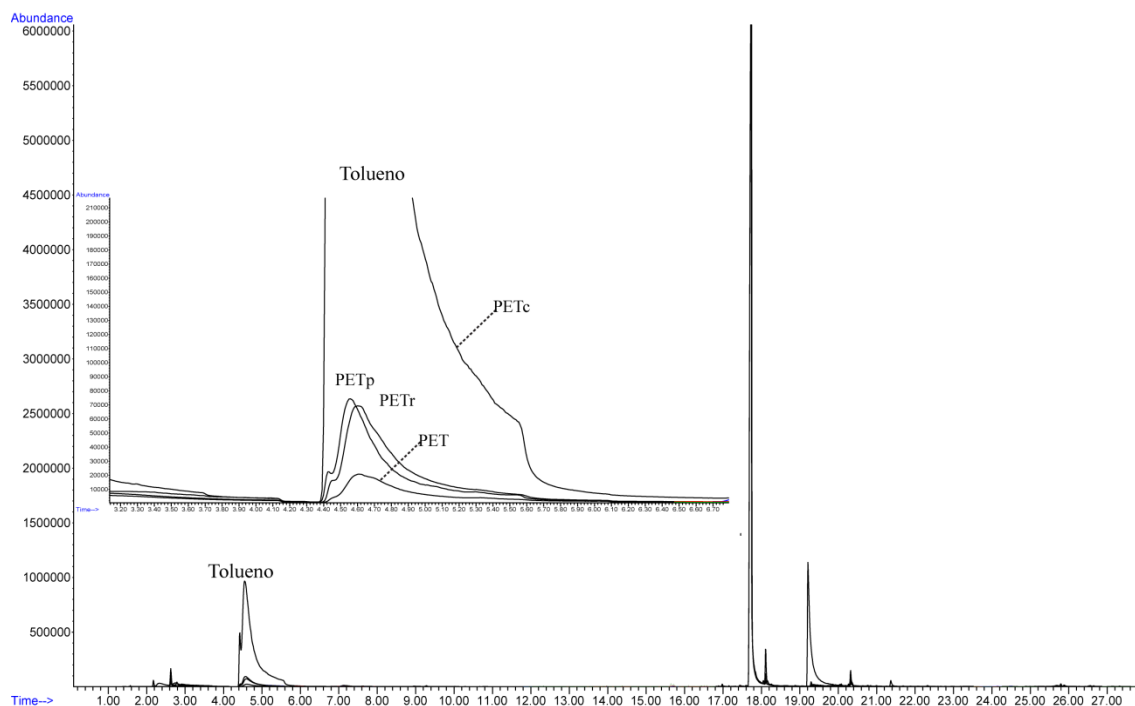


Figura 37 - Cromatograma obtido pelo método SPME-CG-MS das amostras de PETc, PETr e PETp e PET. Os picos destacados são referentes ao contaminante tolueno que migrou para o simulante etanol a 10% na condição 10 dias a 40 °C.

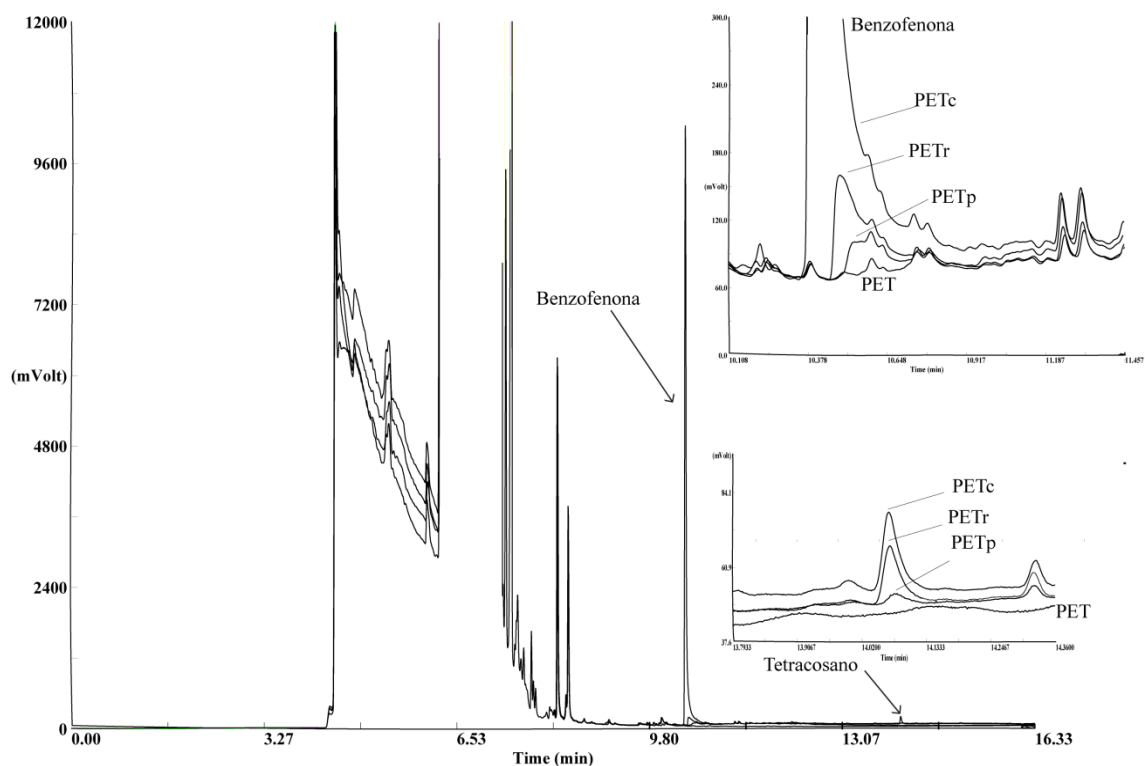


Figura 38 - Cromatograma obtido pelo método CG-FID após HF-LPME das amostras de PETc, PETcr, PETp e PET. Os picos destacados são referentes aos contaminantes benzofenona e tetracosano que migraram para o simulante ácido acético a 3% na condição 2 horas a 70 °C.

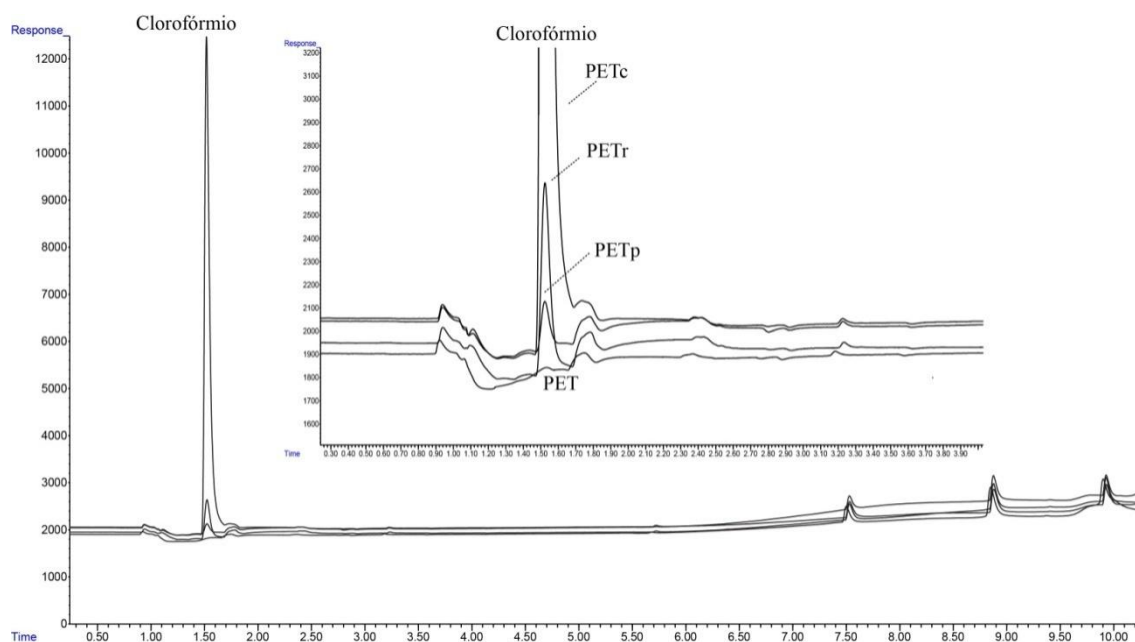


Figura 39 - Cromatograma obtido pelo método GC-ECD das amostras de PETc, PETcr, PETp e PET. O pico destacado é referente ao contaminante clorofórmio que migrou para o simulante isooctano na condição 2 horas a 70 °C.

Como apresentado pelos resultados das Tabelas 14 e 15, Figuras 33 a 39 bem como nos perfis cromatográficos das Figuras 38 a 40, verifica-se que os níveis de contaminantes, diminuem em função dos estágios do processo de extrusão e SSP. Observa-se que no processo de extrusão houve um maior favorecimento na descontaminação do polímero.

Para melhor apresentar os resultados foi calculada a porcentagem na descontaminação de tolueno, benzofenona, tetracosano e clorofórmio em cada etapa do processo. Cabe ressaltar que as quantidades de cada contaminante liberadas pelas amostras nos simulantes de alimento foram comparadas com as quantidades migradas pelo PETc (não submetido a nenhum processo de extrusão e SSP). Assim, a amostra contaminada sempre foi tomada como referência para avaliar a eficiência de descontaminação de cada processo conforme a Equação 11.

$$\text{Porcentagem de descontaminação} = \left[ 1 - \left( \frac{C_f}{C_i} \right) \right] \times 100\% \quad \text{Eq. (11)}$$

Onde  $C_f$  é a concentração de migrante presente no simulante de alimento no final do processo e  $C_i$  a concentração inicial do migrante que migrou para o simulante alimentício. A Tabela 16 apresenta os resultados referentes à porcentagem de descontaminação do PETc nos diversos simulantes e em diferentes condições de tempo e temperatura.

Tabela 16 - Porcentagem de descontaminação após as etapas de contaminação e extrusão (PETcr) e SSP (PETp) em diferentes condições de tempo e temperatura

Porcentagem de descontaminação (%)					
		10 dias a 40°C		2 horas a 70°C	
		PETcr	PETp	PETcr	PETp
Etanol a 10%	Tolueno	100	100	99,93	100
	Benzofenona	88,39	99,37	89,88	99,52
	Tetracosano	100	100	100	100
	Clorofórmio	91,89	100	89,50	93,65
Ácido acético a 3%	Tolueno	99,91	100	90,64	99,11
	Benzofenona	94,28	99,50	94,39	96,69
	Tetracosano	100	100	23,50	100
	Clorofórmio	88,89	100	82,37	90,24
		2 dias a 20 °C		2 horas a 70°C	
Isooctano	Tolueno	97,28	97,75	52,63	57,32
	Benzofenona	67,94	68,34	81,71	100
	Tetracosano	78,23	85,71	100	100
	Clorofórmio	96,47	97,60	95,48	98,71

Como destacado na Tabela 16, o processo de extrusão favoreceu, em aproximadamente, 90% a descontaminação da amostra de PETc. Durante esse processo as elevadas temperaturas promoveram a fusão dos *flakes* contaminados e a alta taxa de cisalhamento mecânico entre a rosca e o barril da extrusora causou a mobilidade da massa fundida. Nesse processo físico os contaminantes são diluídos e suas mobilidades são facilitadas através do material que, conseqüentemente, podem ser removidos ao final da extrusão<sup>72</sup>. Ainda que o processo de extrusão seja mais eficiente, a etapa de SSP também contribuiu na retirada de todos os

contaminantes. Devido ao tempo de residência, temperatura e vácuo empregados no processo de SSP, a porcentagem na descontaminação para a maioria dos contaminantes atingiu valores de quase 100%, como apresentado na Tabela 16. Esses resultados sugerem que a SSP promoveu uma profunda limpeza indicando a sua importância como técnica complementar para o processo de descontaminação.

Com relação ao contaminante tetracosano, após ensaios de migração na condição 2 horas a 70°C em simulante acético foi verificada uma reduzida descontaminação após o processo de extrusão (23%) (Tabela 16). A elevada massa molar e principalmente a temperatura de ebulição (391°C) são fatores que podem ter dificultado a retirada desse contaminante durante a etapa de reprocessamento, tendo em vista que nos processos de extrusão foram empregadas temperaturas menores que o ponto de ebulição do tetracosano. Por outro lado, observa-se que após a SSP não foi possível quantificar o tetracosano no simulante ácido acético, mostrando que nesse processo houve remoção desse contaminante em concentrações abaixo do LD.

Benzofenona também apresentou menor grau de remoção do PETc após ensaios de migração em isooctano a 2 dias a 20°C. Como destacado na literatura, a benzofenona apresenta um nível residual maior porque é um composto não volátil e apresenta parâmetro de solubilidade similar ao PET o que dificulta sua remoção<sup>23</sup>. Para os compostos voláteis como tolueno e clorofórmio, a remoção ocorreu quase que imediatamente logo após etapa de extrusão, ou seja, a temperatura utilizada no processo favoreceu a retirada desses contaminantes. Além disso, esses compostos apresentam baixa massa molar e por isso podem ser removidos durante os processos de reciclagem do PET devido às altas taxas de difusão<sup>47</sup>.

A alta porcentagem na remoção demonstrou a capacidade do processo de extrusão e SSP em remover os contaminantes. Cabe ressaltar que o cálculo da porcentagem de descontaminação considera a razão entre a concentração de contaminante presente no simulante de alimento, que migrou da amostra polimérica contaminada, e a concentração em simulante alimentício após reprocessamento e repolimerização. Caso o valor obtido por um determinado contaminante tenha sido abaixo do limite de quantificação, considera-se 100% de descontaminação. Assim, mesmo havendo uma alta porcentagem na descontaminação, não significa a ausência de contaminantes nas amostras de PETcr e PETp em concentrações que

cumpram com as exigências das legislações que, segundo a FDA, não deve exceder 10 ppb de contaminante em simulante alimentício<sup>8</sup>.

Para alguns experimentos as concentrações dos contaminantes após extrusão e SSP apresentaram valores de concentração que implicam em não conformidade com os termos das legislações e, portanto, o uso desse material para fins alimentícios deve ser evitado. É o caso, por exemplo, das concentrações de benzofenona em etanol a 10% na condição 10 dias a 40 °C (10,9 ppb) e 2 horas a 70 °C (188 ppb) bem como em ácido acético a 3% na condição de 2 horas a 70 °C (71,4 ppb). No entanto, vale destacar que para o simulante ácido acético a 3% as concentrações dos contaminantes na condição 10 dias a 40 °C foram abaixo de 10 ppb, indicando o possível uso de PET-PCR para o segmento de bebidas carbonatadas. É importante também salientar que a concentração inicial usada no *challenge test* é intencionalmente exagerada para representar o pior caso. Concentrações tão altas não são esperadas nas condições reais de mau uso da embalagem pelo consumidor. De fato, é estimado que apenas 0,01% de garrafas sejam contaminadas, ou seja, 1 em 10.000, nas estimativas dos níveis reais de contaminação<sup>136</sup>. Ainda, nos ensaios de migração, as amostras poliméricas foram pulverizadas promovendo assim uma maior área superficial e, portanto, uma maior migração para os simulantes de alimento em relação a uma embalagem de PET na forma de garrafa.

#### **4.2. Etapa B Avaliação das propriedades de barreira e envelhecimento acelerado dos filmes finos de a-C:H depositado por PECVD em PET**

Conforme descrito nos tópicos 3.3.2.1 e 3.3.2.2 da metodologia, após submeter o PET ao *challenge test* o polímero foi transformado em substratos cilíndricos, tratados com plasma de oxigênio e depositados filmes, com diferentes espessuras, de a-C:H com fase DLCH e PLCH por PECVD. As avaliações das propriedades de barreira foram realizadas mediante ensaios de migrações específicas usando células de migração e analisadas por cromatografia gasosa. Previamente aos ensaios de migração, as espessuras dos filmes de a-C:H bem

como a verificação das estruturas químicas foram realizadas utilizando-se substratos de silício. Análises da estabilidade e comportamento químico entre superfície polimérica e filmes de a-C:H foram realizadas por envelhecimento acelerado. A seguir são apresentados os resultados desta etapa.

#### 4.2.1. Análises de espessura

A Figura 40 mostra a média das espessuras obtidas por perfilometria dos filmes de a-C:H depositados por PECVD em substratos de silício conforme as Condições 1 e 2 da Tabela 7.

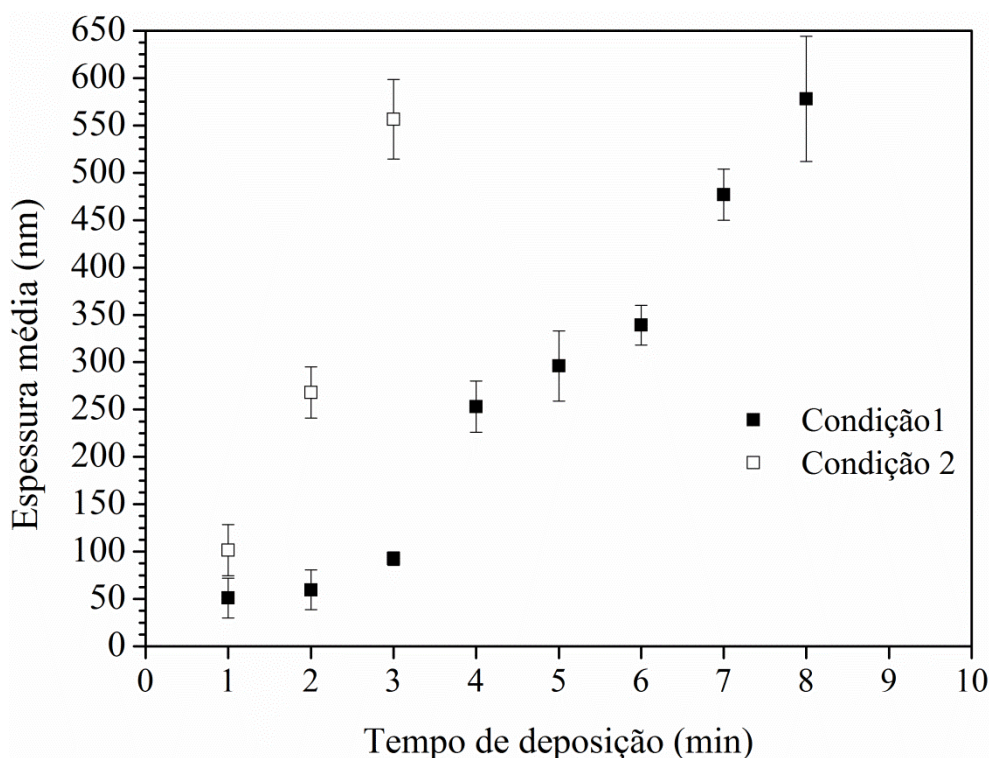


Figura 40 - Taxas de deposição dos filmes de a-C:H em função das Condições 1 e 2 de deposição por PECVD em substrato de silício.

Os resultados mostraram que a taxa de deposição variou conforme as condições de deposição por PECVD. A Condição 1 apresentou menores taxas em relação à Condição 2 após 1 minuto de deposição. Ou seja, observa-se um aumento na taxa quando são utilizadas maiores pressões na câmara de plasma. Esse



resultado pode ser explicado levando em consideração que ocorreu um maior número de choques efetivos entre as partículas geradas no plasma e, conseqüentemente, menor se torna o caminho médio percorrido pelas mesmas até serem depositadas sobre o substrato. Conseqüentemente, a taxa de crescimento dos filmes foram maiores em relação àqueles crescidos em menores pressões, como foi o caso da Condição 1<sup>89; 137; 138</sup>.

Por meio dos resultados da taxa de deposição dos filmes de a-C:H sobre silício, foi possível estabelecer os tempos de deposição para recobrimentos de 100, 250 e 500 nm de filmes a-C:H sobre substratos de PETc para avaliação das propriedades de barreira que serão posteriormente discutidos nesse trabalho. Os tempos de deposição são mostrados na Tabela 17.

Tabela 17 - Valores médios de espessuras estabelecidos para cada condição em relação aos tempos de deposição por PECVD.

<b>Condição</b>	<b>Tempo de deposição por PECVD (min)</b>	<b>Espessura média (nm)±DP</b>
1	3	93±4
	4	253±17
	7	477±26
2	1	101±27
	2	228±27
	3	556±42

Cabe ressaltar que os valores de espessuras não são absolutos porque as taxas de deposições por PECVD não foram uniformes, conforme pode ser visualizado pelos desvios padrão apresentados na Figura 40 e Tabela 17. Dependendo da região onde a amostra era posicionada no interior da câmara de plasma diferentes valores de espessuras eram obtidos com mesmo tempo de deposição. Assim, para contornar esse problema, todas as amostras tiveram as deposições realizadas sempre na mesma região da câmara de plasma.

#### 4.2.2. Análises estruturais

Conforme descrito anteriormente, os parâmetros de deposição adotados nesse trabalho foram baseados em estudos anteriores<sup>89</sup>, utilizando-se, inclusive, o mesmo equipamento de plasma. Assim, as estruturas químicas foram verificadas por duas principais técnicas, IRRAS e Raman, comumente utilizadas para caracterização química de filmes de a-C:H<sup>92; 96; 139</sup>.

A Figura 41 apresenta os espectros IRRAS dos filmes de a-C:H preparados por PECVD.

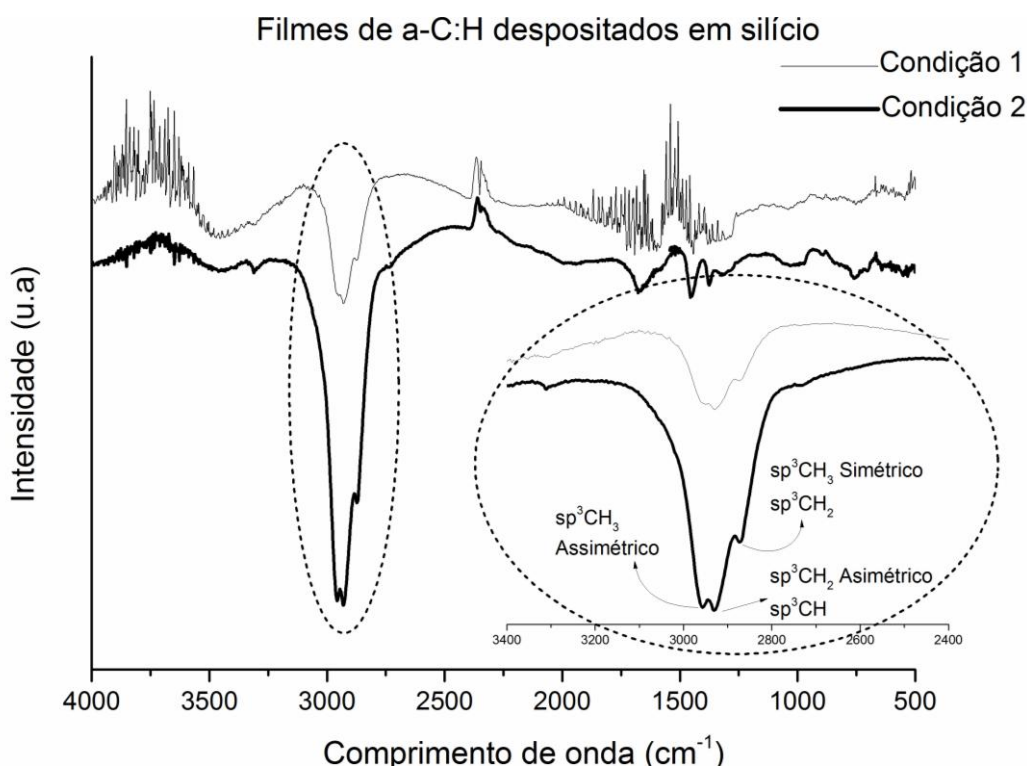


Figura 41 - Espectros IRRAS obtidos dos filmes de a-C:H com 500 nm de espessura depositados em substrato de silício por PECVD.

O espectro de IRRAS forneceu importantes informações sobre o tipo de filmes de a-C:H depositados nas Condições 1 e 2. Os modos de vibração destacam a região das ligações C-H compreendidas entre 3100 e 2800  $\text{cm}^{-1}$  (linha pontilhada) a qual corresponde às bandas características de filmes PLCH<sup>96; 129; 140</sup>. De acordo com vários trabalhos<sup>92; 129</sup> as vibrações mais pronunciadas na região de 2956  $\text{cm}^{-1}$  são

referentes à configuração  $sp^3$ -CH<sub>3</sub> assimétrico, enquanto em 2930 cm<sup>-1</sup> são característico das ligações  $sp^3$ -CH<sub>2</sub> ou  $sp^3$ -CH assimétrico e por fim, na região de, aproximadamente, 2875 cm<sup>-1</sup> foi atribuída para  $sp^3$ -CH<sub>3</sub> ou  $sp^3$ -CH<sub>2</sub> simétrico. Como observado, as bandas C-H foram mais pronunciadas com a pressão mais elevada (Condição 2) indicando maior concentração de átomos de hidrogênio ligados aos átomos de carbono. Esse resultado foi semelhante aos reportados na literatura onde a formação de filmes com características PLCH foi favorecida empregando baixa energia de incidência dos íons no substrato, decorrentes da pressão na câmara de plasma bem como do fluxo de gás hidrocarboneto utilizado, levando a formação de filmes carbonáceos mais hidrogenados e, portanto, com maior caráter PLCH<sup>88; 93</sup>. De fato, o aumento da pressão produz uma maior dissociação do gás precursor e colisões efetivas e, portanto, maior conteúdo de átomos de hidrogênio e favorecimento de filmes mais hidrogenados.

As técnicas por radiação infravermelha, frequentemente são utilizadas para caracterizar filmes de a-C:H, porém elas não são suficientes. Assim, a espectroscopia Raman é uma das técnicas mais indicadas para complementar as caracterizações de estruturas de carbono<sup>131</sup>. Isso porque os espectros Raman fornecem maiores informações sobre certos tipos de compostos orgânicos que os correspondentes no infravermelho. A absorção no infravermelho exige que um modo vibracional da molécula tenha uma variação no momento de dipolo ou na distribuição de cargas associadas a ele. Então somente uma radiação de mesma frequência pode interagir com a molécula e promovê-la a um estado vibracional excitado. Em contraste, o espalhamento Raman envolve uma distorção momentânea dos elétrons distribuídos em torno de uma ligação na molécula, seguida por reemissão da radiação enquanto a ligação volta ao seu estado normal. Na sua forma distorcida, a molécula fica temporariamente polarizada, isto é, ela cria momentaneamente um momento dipolar induzido que desaparece por relaxação e reemissão. Devido a essa diferença fundamental no mecanismo, a atividade Raman de um dado modo vibracional pode diferir significativamente da sua atividade no infravermelho. Assim, estudos Raman têm a possibilidade de fornecer informações úteis a respeito de certos grupos funcionais que podem não ser reveladas no infravermelho como, por exemplo, em filmes de a-C:H<sup>141</sup>.

A Figura 42 apresenta os resultados das análises realizadas nos filmes de a-C:H depositados sobre o silício.

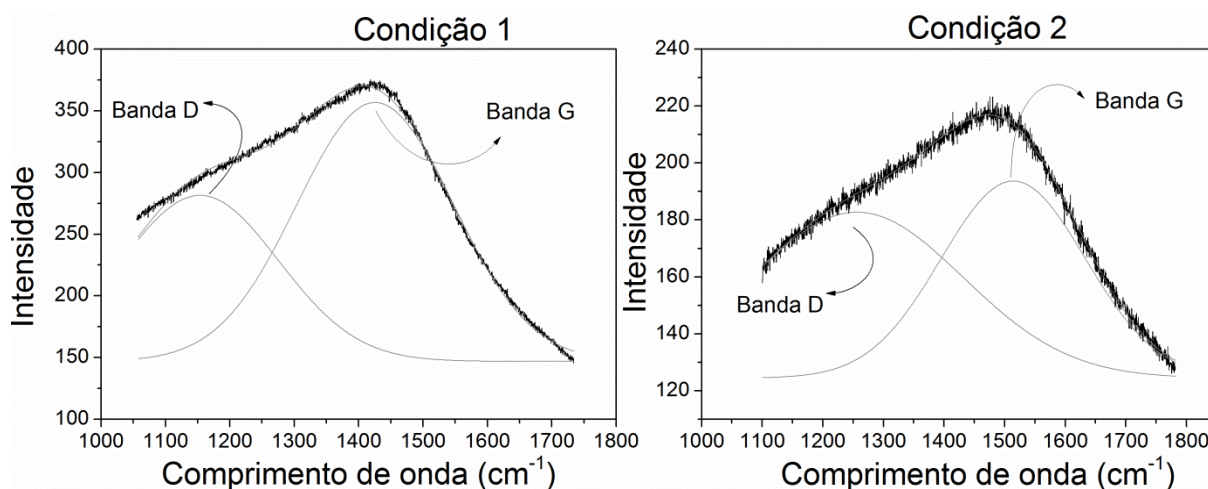


Figura 42 - Espectro Raman realizados nos filmes de a-C:H com 500 nm de espessura depositados em silício.

A Figura 42 mostra as posições das bandas D e G obtidas pela deconvolução dos espectros utilizando Gaussianas as quais estão centradas em aproximadamente  $1250\text{ cm}^{-1}$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, associados com as hibridizações  $sp^3$  e  $sp^2$  e os modos de vibração  $A_{1g}$  e  $E_{2g}$ .

As posições centrais das bandas G nas Condições 1 e 2 foram observadas em  $1427$  e  $1517\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Enquanto as posições das bandas D foram encontradas em  $1160$  e  $1260\text{ cm}^{-1}$  para as Condição 1 e 2, respectivamente. Uma característica importante para análises estruturais dos filmes de a-C:H é a determinação das razões das áreas entre as bandas D e G (ID/IG). Nesse sentido, foi calculado a razão ID/IG e encontrado os valores de  $0,64$  e  $1,24$ , para a Condição 1 e 2, respectivamente. Estudos<sup>92; 142</sup> mostram que a diminuição da razão entre as áreas das bandas D e G, bem como o deslocamento de suas posições para menores comprimentos de onda, indicam menor tamanho dos domínios grafíticos, ou seja, ocorre um aumento do grau de desordem das ligações  $sp^2$  e aumento da quantidade das ligações  $sp^3$  na estrutura. Assim, os resultados sugerem a redução de átomos de H nos filmes de a-C:H e que as características DLCH se tornaram mais pronunciadas na Condição 1.

Portanto, por meio das análises de IRRAS e Raman, foi verificado que a metodologia empregada para as deposições por PECVD sobre substratos de silício, como apresentado na Tabela 7, levaram a formação de filmes com fases DLCH e PLCH. Assim, após esses estudos prévios, foi utilizada a mesma metodologia para

deposição nos substratos poliméricos para avaliação das propriedades de barreira e envelhecimento acelerado que estão apresentados e discutidos a seguir.

#### **4.2.3. Envelhecimento acelerado**

##### **4.2.3.1. Teste da fita adesiva**

Com o intuito de verificar a estabilidade mecânica dos filmes depositados foram feitas análises do teste da fita adesiva. A Figura 43 apresenta os resultados obtidos nas amostras dos filmes DLCH e PLCH com espessuras de 100, 250 e 500 nm depositados sobre filmes de PETp antes do ensaio de envelhecimento acelerado.



(a) DLCH-100



(b) DLCH-250



(c) DLCH-500



(d) PLCH-100



(e) PLCH-250



(f) PLCH-500

Figura 43 - Testes da fita adesiva dos filmes DLCH e PLCH depositados em PETp pré-tratados com plasma de oxigênio e recobertos com filmes de a-C:H com espessuras de 100 nm (a e d) 250nm (b e e) e 500 nm (c e f) antes dos ensaios de envelhecimento acelerado.

Pode-se observar pelas imagens da Figura 43 que não ocorreu desprendimento em nenhum dos filmes depositados sobre o PETp previamente tratados com plasma de oxigênio. Como descrito anteriormente, a adesão pode ser verificada visualmente sobre a fita porque os filmes de a-C:H apresentam coloração amarela. Esse resultado demonstrou que o tratamento superficial do polímero com plasma de oxigênio, proporcionou melhor ancoramento mecânico entre os filmes de a-C:H e o polímero. Estudos realizados anteriormente<sup>102; 105</sup> mostraram que a influência dos tempos de tratamento com plasma de oxigênio sobre a superfície polimérica ocasiona alterações da rugosidade média na superfície polimérica e a incorporação de grupos funcionais levando ao favorecimento da adesão entre os filmes de a-C:H e o polímero.

Para verificar a adesão das estruturas DLCH e PLCH em PETp, após a imersão nos simulantes de alimento (água, etanol a 10% e ácido acético a 3%) e em diferentes condições de tempo e temperatura conforme descritos na Tabela 8, foram novamente aplicados os testes da fita adesiva. As imagens das Figuras 45, 46 e 47 apresentam os resultados de cada uma das espessuras dos filmes com fases DLCH e PLCH.

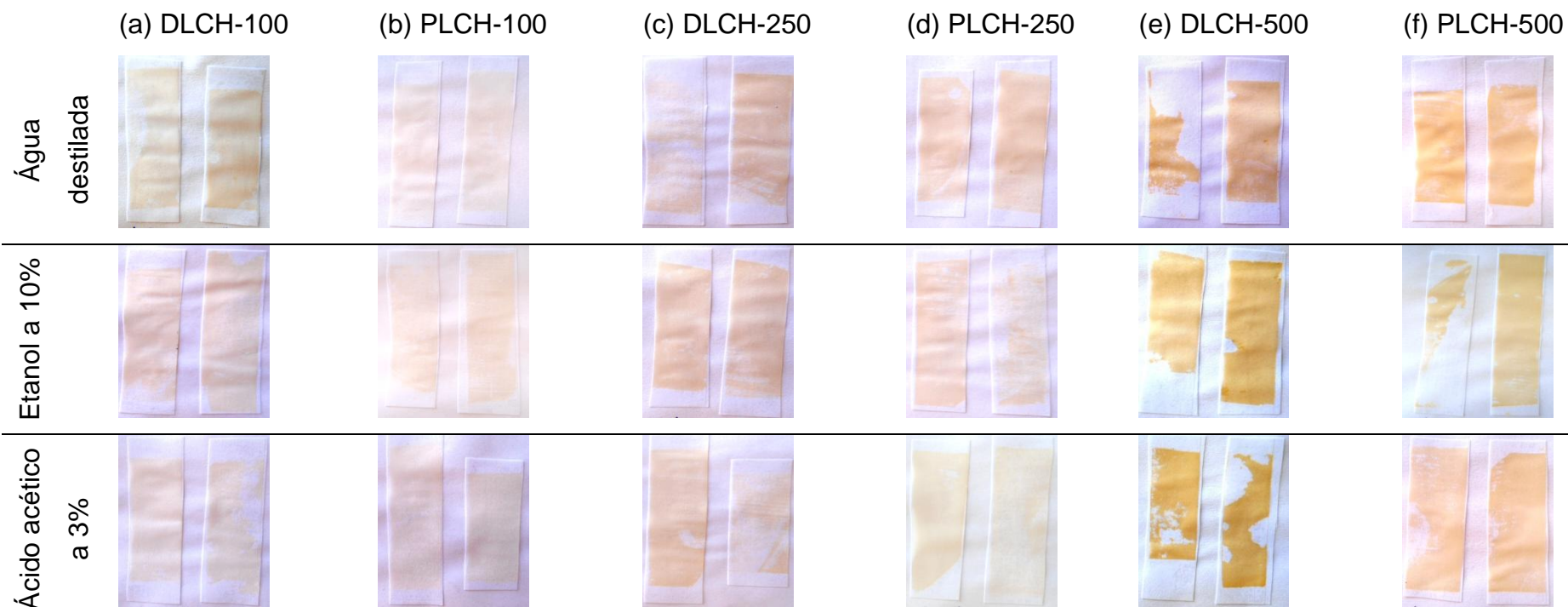


Figura 44 - Teste da fita adesiva para os filmes de a-C:H depositadas sobre PETp e submetidas ao ensaio de envelhecimento acelerado (Ensaio 1 - 1000 horas a 45 °C) nos diversos simulantes de alimento. Estruturas DLCH e PLCH com espessuras de 100 nm (a e b), 250 nm (c e d) e 500 nm (e e f).



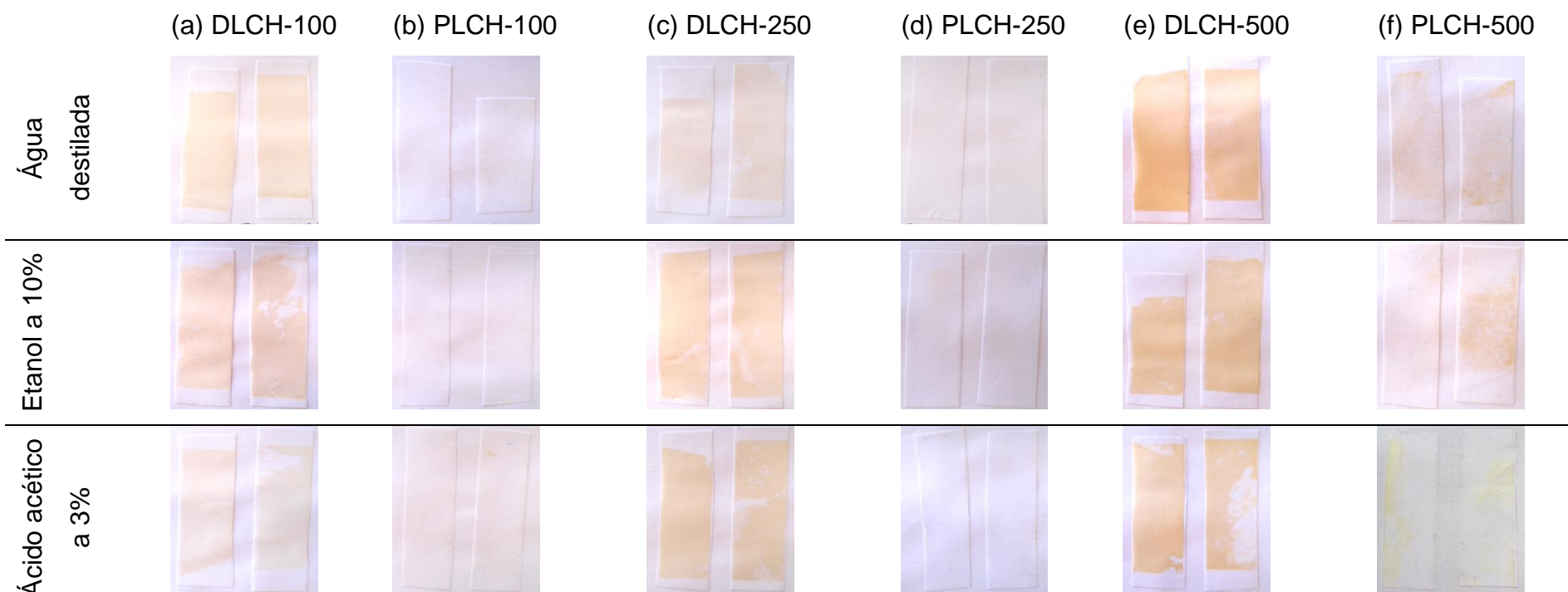


Figura 45 - Teste da fita adesiva para os filmes de a-C:H depositadas sobre PETp e submetidas ao ensaio de envelhecimento acelerado (Ensaio 2 - 450 horas a 55 °C) nos diversos simulantes de alimento. Estruturas DLCH e PLCH com espessuras de 100 nm (a e b), 250 nm (c e d) e 500 nm (e e f).

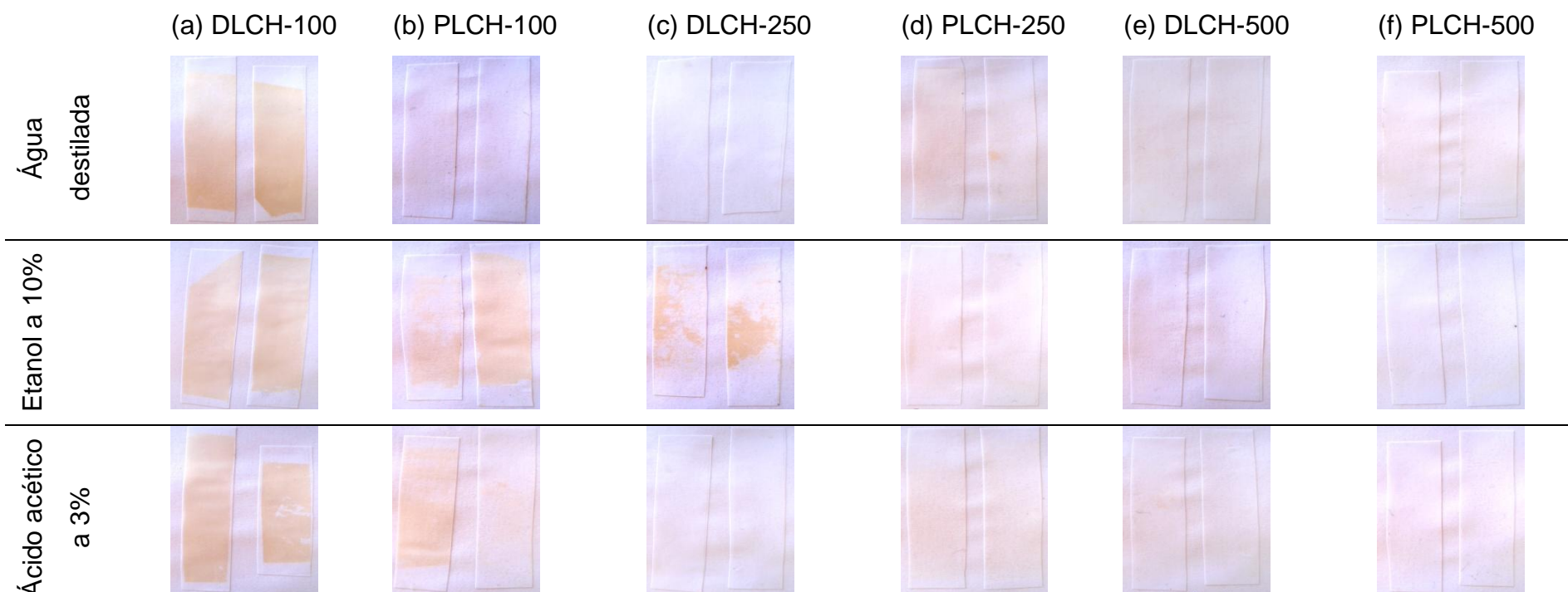


Figura 46 - Teste da fita adesiva para os filmes de a-C:H depositadas sobre PETp e submetidas ao ensaio de envelhecimento acelerado (Ensaio 3 - 168 horas a 65 °C) nos diversos simulantes de alimento. Estruturas DLCH e PLCH com espessuras de 100 nm (a e b), 250 nm (c e d) e 500 nm (e e f).

A Tabela 18 apresenta os resultados dos ensaios de envelhecimento acelerado nas três diferentes condições de ensaio e na presença dos três líquidos simulantes de alimento. O nível de adesão foi classificado em Nível 1, o qual refere-se a uma boa adesão entre os filmes de a-C:H de fase DLCH e PLCH e o PETp, Nível 2 refere-se a uma adesão regular, enquanto o Nível 3, refere-se a uma pobre adesão, com elevado índice de descolamento do filme.

Tabela 18 - Resultados dos níveis de adesão entre os filmes de a-C:H e PETp após ensaios de envelhecimento acelerado usando diferentes condições de tempo, temperatura e líquidos simulantes de alimento. Nível 1-boa adesão. Nível 2-adesão regular. Nível 3-pobre adesão.

Ensaio	Simulante	Amostra	Adesão	Ensaio	Simulante	Amostra	Adesão	Ensaio	Simulante	Amostra	Adesão
1	Água destilada	DLCH-100	Nível 3	2	Água destilada	DLCH-100	Nível 3	3	Água destilada	DLCH-100	Nível 3
		DLCH-250	Nível 3			DLCH-250	Nível 3			DLCH-250	Nível 1
		DLCH-500	Nível 3			DLCH-500	Nível 3			DLCH-500	Nível 1
		PLCH-100	Nível 3			PLCH-100	Nível 1			PLCH-100	Nível 1
		PLCH-250	Nível 3			PLCH-250	Nível 1			PLCH-250	Nível 1
		PLCH-500	Nível 3			PLCH-500	Nível 2			PLCH-500	Nível 1
	Etanol a 10%	DLCH-100	Nível 3		Etanol a 10%	DLCH-100	Nível 3		Etanol a 10%	DLCH-100	Nível 3
		DLCH-250	Nível 3			DLCH-250	Nível 3			DLCH-250	Nível 2
		DLCH-500	Nível 3			DLCH-500	Nível 3			DLCH-500	Nível 1
		PLCH-100	Nível 3			PLCH-100	Nível 1			PLCH-100	Nível 2
		PLCH-250	Nível 3			PLCH-250	Nível 1			PLCH-250	Nível 1
		PLCH-500	Nível 3			PLCH-500	Nível 2			PLCH-500	Nível 1
	Ácido acético a 3%	DLCH-100	Nível 3		Ácido acético a 3%	DLCH-100	Nível 2		Ácido acético a 3%	DLCH-100	Nível 3
		DLCH-250	Nível 3			DLCH-250	Nível 3			DLCH-250	Nível 1
		DLCH-500	Nível 3			DLCH-500	Nível 3			DLCH-500	Nível 1
		PLCH-100	Nível 3			PLCH-100	Nível 1			PLCH-100	Nível 2
		PLCH-250	Nível 3			PLCH-250	Nível 1			PLCH-250	Nível 1
		PLCH-500	Nível 3			PLCH-500	Nível 2			PLCH-500	Nível 1

Pode-se observar pelas imagens das Figuras 44, 45 e 46 que os filmes de a-C:H são visualmente identificados sobre a fita adesiva pois apresentam coloração característica. Após os ensaios de envelhecimento acelerado, os filmes de a-C:H apresentaram distintos níveis de descolamento conforme variou-se a estrutura carbonácea, espessura, condições de tempo e temperatura na presença dos diferentes simulantes alimentícios.

As imagens do teste da fita adesiva apresentados na Figura 44 (Ensaio 1) bem como os níveis de adesão (Tabela 18) mostraram que ocorreu um alto nível de descolamento dos filmes de a-C:H, para todas as espessuras e na presença de todos os simulantes avaliados. Mesmo que outros estudos tenham reportado uma eficiente adesão dos filmes de a-C:H e o polímero, após tratamento prévio com plasma de oxigênio e submetidos ao envelhecimento acelerado<sup>105</sup>, no presente estudo não foi observado esse comportamento, uma vez que as estruturas carbonáceas não resistiram a condição do ensaio.

Os resultados apresentados na Figura 45 (Ensaio 2) mostraram que para as amostras DLCH ocorreu descolamento na presença de todos os simulantes alimentícios e em todas as espessuras avaliadas. Ao passo que os filmes PLCH mantiveram a adesão com o polímero nas espessuras de 100 e 250 nm e ainda, o nível de adesão em 500 nm foi superior ao filme DLCH de igual espessura. Segundo alguns trabalhos<sup>19; 21</sup> a aderência dos filmes de a-C:H é justificada pelo teor de átomos de hidrogênio presentes na composição dos mesmos.

A presença desse átomo na mistura gasosa, durante a deposição por plasma, favorece uma rede estrutural menos rígida e a formação de superfícies flexíveis e, portanto, com menor *stress* compressivo proporcionando maior aderência. Estudos anteriores<sup>89</sup> mostraram que os parâmetros de deposição que levam a formação de filmes com características PLCH são aqueles depositados com pressão de 1,5 Torr. Nessa condição ocorre uma baixa energia de incidência dos íons no substrato polimérico ocorrendo a formação de estruturas mais hidrogenadas e, portanto, menos rígidas e com menor *stress* compressivo. Ao contrário dos filmes DLCH, que foram depositados com pressão de 0,5 Torr que proporciona altas incidências de íons, levando ao crescimento de filmes densos, rígidos e com alto *stress* compressivo<sup>92</sup>. Baseando-se nessas considerações, justifica-se o maior nível de adesão verificado pelo teste da fita adesiva nas amostras PLCH em comparação com os filmes DLCH.

Com relação aos resultados das análises realizadas para a Ensaio 3 (Figura 46 e Tabela 18) foi observado um melhor desempenho na adesão dos filmes de

a-C:H ao PET. Em simulante água, observa-se que ocorreu o descolamento apenas dos filmes DLCH de 100 nm. Em simulante etanol a 10% a pobre adesão foi verificada para as amostras recobertas com DLCH de 100 nm e PLCH de 250 nm e uma adesão regular para os filmes DLCH de 250 nm. Para simulante acético a pobre adesão foi novamente verificada apenas para a amostra DLCH de 100 nm enquanto uma adesão regular foi observada para PLCH de mesma espessura. Novamente foi observado que os níveis de adesão dos filmes PLCH foram superiores aos filmes DLCH. Quando se compara as espessuras com os níveis de adesão dos filmes depositados verifica-se que, nessa condição, quanto mais espesso o filme melhor é a aderência.

#### **4.2.3.2. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura**

A fim de obter maiores informações a respeito da adesão entre os filmes de a-C:H e o PETp foram realizadas análises por MEV. A Figura 47 apresenta as micrografias das superfícies da estrutura DLCH e PLCH antes do envelhecimento acelerado. As imagens correspondem aos filmes depositados com 250 nm de espessura.

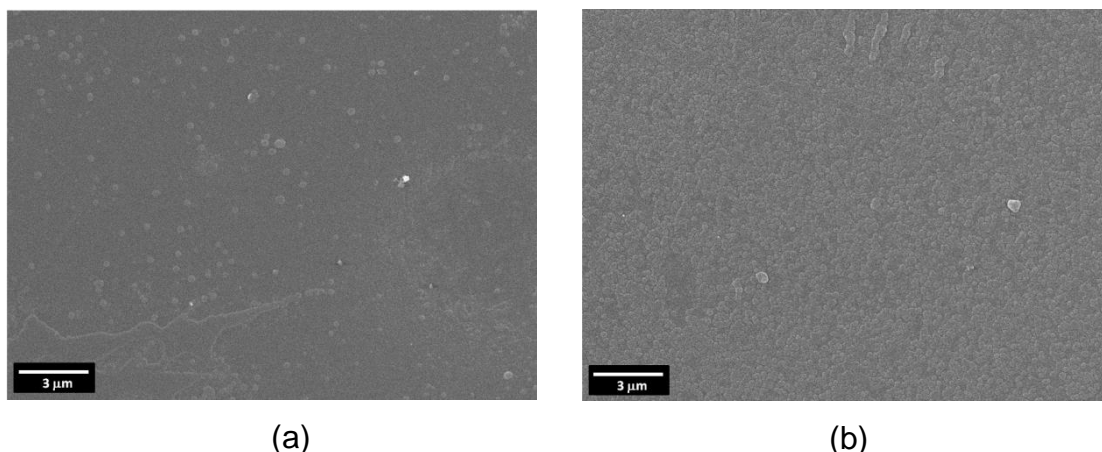


Figura 47 - Micrografias de MEV dos filmes DLCH (a) e PLCH (b) com espessuras de 250 nm depositados sobre a superfície de PETp previamente tratados com plasma de oxigênio.

As imagens mostram que as superfícies dos filmes DLCH e PLCH são praticamente uniformes, ou seja, não apresentaram ranhuras ou qualquer ponto de descolamento na região analisada. Esse resultado confirmou novamente que os filmes DLCH e PLCH são mecanicamente estáveis quando depositados sobre a superfície polimérica previamente tratada com plasma de oxigênio. Conforme foi mostrado nos resultados do teste da fita adesiva (Figura 43) comprova-se que o tratamento superficial realizado anteriormente as deposições, proporcionou maior grau de estabilidade mecânica. Outros estudos apresentaram a formação de uma rede de microtrincas ou *cracks* na superfície de a-C:H quando depositados em diferentes substratos poliméricos como, por exemplo, PET<sup>19; 105</sup>, politetrafluoretileno<sup>143</sup> e polipropileno clarificado<sup>102</sup> sem tratamento prévio com plasma de oxigênio e alguns casos também tratados com nitrogênio. Alguns trabalhos reportam que o tratamento prévio superficial diminui o *stress* interno dos filmes de a-C:H o qual induz a deformação da estrutura. A redução do *stress* compressivo ocorre principalmente pelo aumento da rugosidade média superficial dos substratos<sup>103</sup>, levando a superfícies mais homogêneas. Ainda, deve-se considerar que o tratamento superficial resulta na funcionalização da superfície.

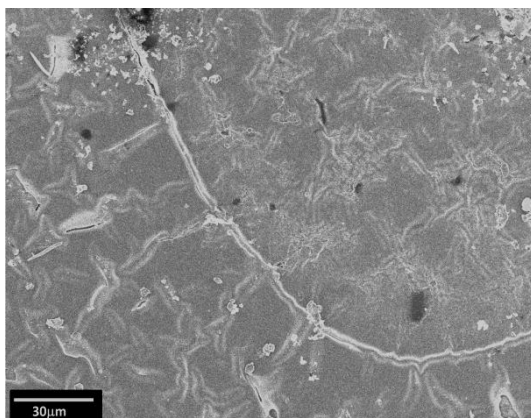
Tendo em vista o grande número de amostras ensaiadas após o envelhecimento acelerado para os testes de fita adesiva, foi selecionado para as análises de MEV os filmes de a-C:H depositados na superfície polimérica com espessuras de 250 nm. Ainda, para fazer uma relação com os ensaios do teste da fita adesiva, foram feitas as micrografias dos filmes na presença dos simulantes

alimentícios que levaram ao maior nível de descolamento nas três diferentes condições de ensaio. Nesse sentido, foram averiguadas as superfícies dos filmes DLCH e PLCH-250 nm submetidos aos Ensaios 1 na presença de simulante água, Ensaio 2 na presença do simulante ácido acético a 3% e Ensaio 3 na presença do simulante etanol a 10%. As micrografias estão apresentadas na Figura 48.

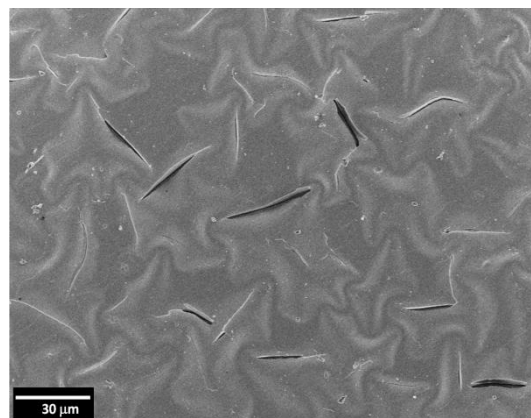


**Ensaio 1 (1000 horas a 45 °C)**

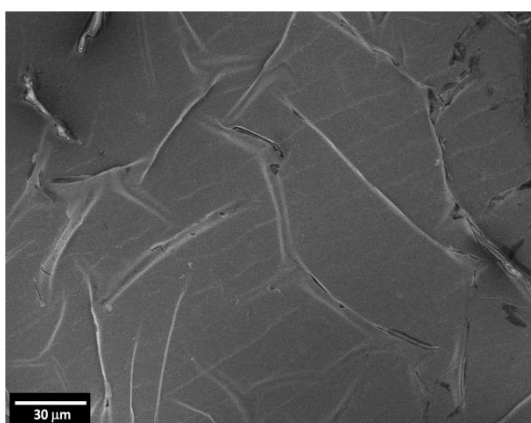
DLCH-250 em água



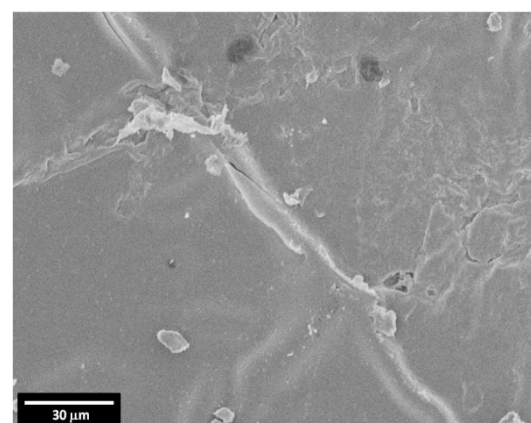
PLCH-250 em água

**Ensaio 2 (450 horas a 55 °C)**

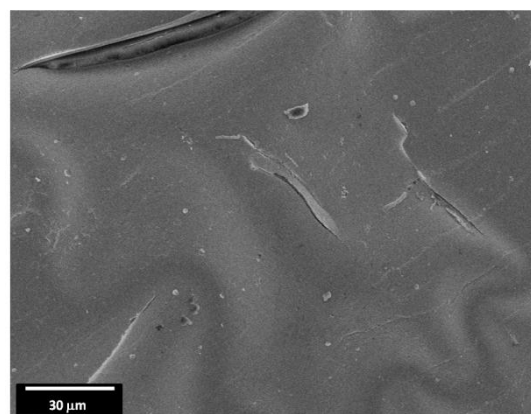
DLCH-250 em ácido acético a 3%



PLCH-250 em ácido acético a 3%

**Ensaio 3 (168 horas a 65 °C)**

DLCH-250 em etanol a 10%



PLCH-250 em etanol a 10%

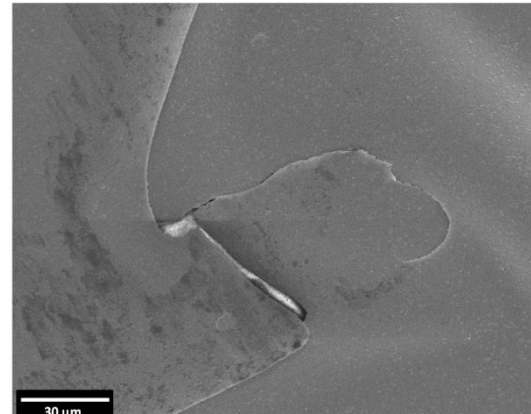


Figura 48 - Micrografias de MEV realizadas nas superfícies de filmes DLCH e PLCH de 250 nm após ensaios de envelhecimento acelerado na presença dos simulante alimentícios.

Foi visto pelo teste da fita adesiva que no Ensaio 1 todos os filmes de a-C:H descolaram após o ensaio de envelhecimento acelerado, assim foram realizadas as análises de MEV dos filmes DLCH e PLCH de 250 nm submetidos ao simulante água ( Figura 48). Tanto os filmes DLCH quanto PLCH apresentam uma superfície comprometida com vários pontos de descolamento confirmando que a pobre adesão, verificada pelos testes da fita adesiva, foi devido à presença de microtrincas distribuídos ao longo das superfícies.

Com relação ao Ensaio 2 todos os filmes tipo DLCH 250 nm apresentaram descolamento no simulante de alimentício ácido acético a 3%. Conforme pode ser visto pela micrografia da Figura 48, ocorreu a desestruturação pelo aparecimento de pontos de descolamento o que certamente levou a não adesão do filme com o PET, corroborando com os resultados pelo teste da fita adesiva. Por outro lado, filmes PLCH de 250 nm apresentaram, nas mesmas condições, uma superfície menos danificada e mesmo que observado algumas imperfeições na superfície, o filme apresentou uma boa adesão com o polímero.

Por fim, no Ensaio 3, após contato com o simulante alcoólico, pode-se observar que o filme DLCH-250 ( Figura 48) apresenta menores fissuras distribuídas ao longo da superfície quando comparado às imagens feitas nos Ensaios 1 e 2 dessa mesma estrutura, o que pode ter levado ao descolamento menos acentuado desse material. Na micrografia do filme PLCH-250, submetido às mesmas condições, observa-se uma área quase que isenta de microtrincas corroborando as análises de adesão pelo teste da fita adesiva de filmes PLCH com o PETp.

Assim, as análises de MEV foram coerentes com os resultados de adesão e mostraram que os diferentes níveis de descolamento, observados pelos ensaios da fita adesiva, ocorrem por conta da desestruturação das superfícies e pela formação de microtrincas. Além disso, mais uma vez, pode ser comprovado que filmes PLCH apresentaram melhores desempenhos frente ao envelhecimento acelerado, tendo em vista as superfícies mais homogêneas e livres de fissuras quando comparadas aos filmes tipo DLCH. Pode-se confirmar ainda que os filmes depositados com alta energia de incidência, no caso DLCH, leva o crescimento de filmes com maior grau de *stress* compressivo, responsável pelo desprendimento com polímero.

#### 4.2.3.3. Análises por ângulo de contato

Medidas de ângulo de contato foram feitas na superfície dos filmes de a-C:H, de fase DLCH e PLCH nas três diferentes espessuras, depositados em substrato polimérico tratado com plasma de oxigênio por 2,5 minutos. Os resultados estão apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 - Valores médios de ângulo de contato, com seus respectivos desvios padrão, para amostras de PET previamente tratadas com plasma oxigênio por 2,5 minutos e recobertas com filmes DLCH e PLCH com espessuras de 100, 250 e 500 nm.

<b>Amostra</b>	<b>Ângulo de contato<math>\pm</math>DP</b>
PET	30,42 $\pm$ 0,79
DLCH-100	84,70 $\pm$ 1,70
DLCH-250	88,47 $\pm$ 0,78
DLCH-500	75,22 $\pm$ 0,36
PLCH-100	71,43 $\pm$ 0,81
PLCH-250	70,32 $\pm$ 4,62
PLCH-500	77,65 $\pm$ 0,77

É importante destacar que as medidas de ângulo de contato foram feitas com água, uma substância polar, sendo o oxigênio proveniente do plasma, um elemento também polar e muito eletronegativo. Assim, é esperado que a afinidade entre a superfície do PET tratado e a água seja favorável. Por isso, observa-se um valor reduzido do ângulo de contato entre a gota de água e a superfície do PET tratado, como mostrado nos resultados da Tabela 19.

Após o recobrimento com filmes de a-C:H, foi observado um considerável aumento nos valores de ângulo de contato. Esse resultado mostra que os filmes de a-C:H apresentam um caráter fortemente apolar. Pode-se afirmar ainda que, filmes com características DLCH apresentam uma tendência a serem mais apolares comparados com os filmes PLCH, tendo em vista os valores de ângulos de contato apresentados para cada estrutura.

Segundo Stryga e Bak<sup>90</sup>, a estrutura química dos filmes de a-C:H constitui-se em uma rede ligada por átomos de C e H, por isso a molécula tende a formar

regiões com reduzidas diferenças de densidade eletrônica, levando à característica de material apolar. O comportamento pouco apolar dos filmes PLCH comparados aos filmes DLCH pode estar associado ao fato da maior concentração de átomos de hidrogênio presentes nessa estrutura como destacado por Keudell<sup>91</sup> onde filmes de a-C:H depositados a plasma com baixa energia de íons favorecem a incorporação de, aproximadamente, 50% de átomos de hidrogênio na estrutura, enquanto que para altas energias de incidências, a concentração dos átomos de hidrogênio pode diminuir até 30%. Como filmes DLCH são favorecidos principalmente pela alta energia de incidência ao contrário de filmes tipo PLCH, supõe-se uma maior concentração de átomos de hidrogênio nessa estrutura e, portanto um caráter mais polar quando comparado com filmes DLCH.

Com o intuito de averiguar mudanças químicas superfícies após os experimentos de envelhecimento acelerado, foram realizadas medidas de ângulo de contato nas superfícies dos filmes DLCH e PLCH depositados sobre PETp. As análises foram feitas nas três diferentes condições e nos três diferentes simulantes e também em todas as espessuras depositadas. Os resultados para cada tipo de ensaio estão apresentados nas Figuras 50, 52 e 53. Para efeito de comparação, também estão apresentados os resultados de ângulo de contato das superfícies dos filmes de a-C:H antes do envelhecimento acelerado, bem como do PET sem recobrimento.

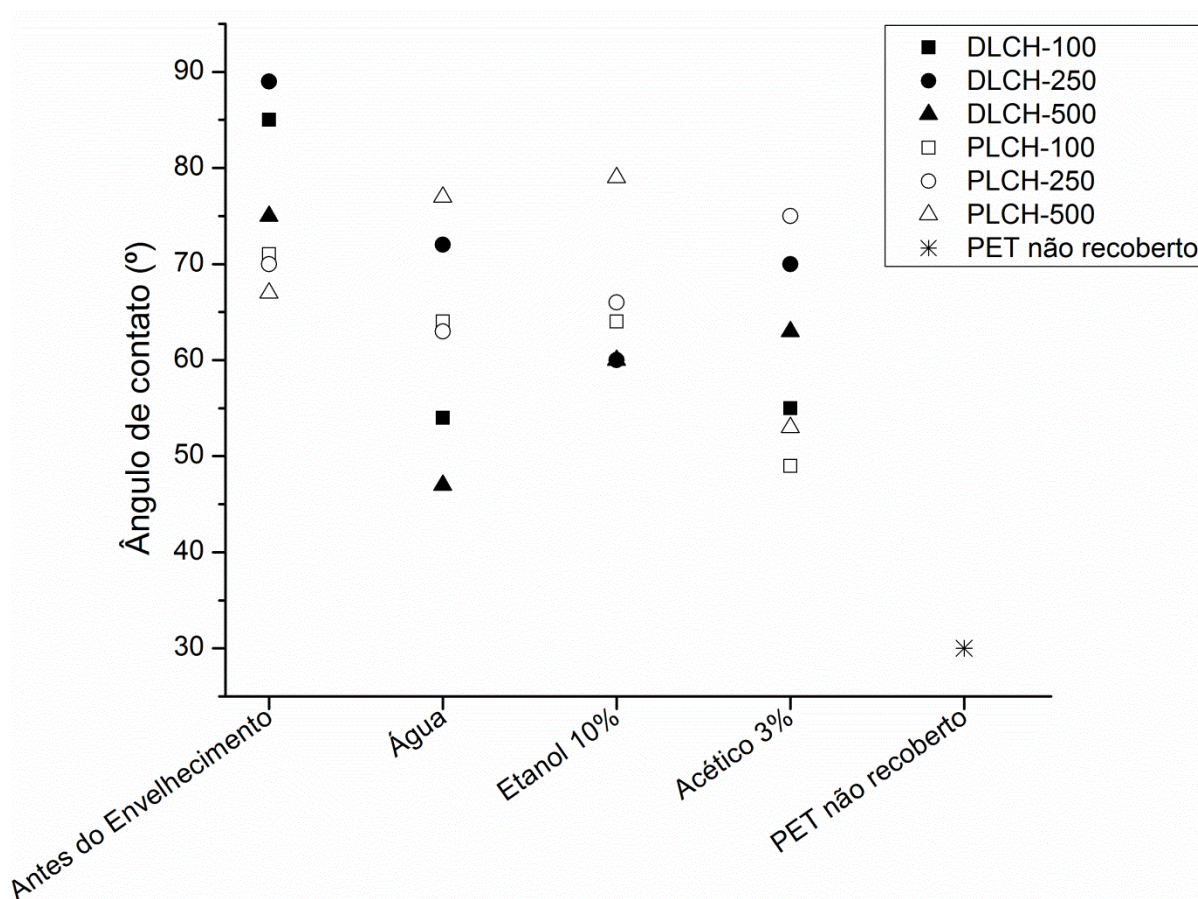


Figura 49 - Valores médios de ângulo de contato das amostras de PET recobertas com filmes DLCH e PLCH com espessuras de 100, 250 e 500 nm e submetidas ao ensaio de envelhecimento acelerado na presença dos simulantes alimentícios sob a Condição 1 (1000 horas a 40 °C).

Após o envelhecimento acelerado no Ensaio 1 (1000 horas a 45°C) foram observadas modificações químicas superficiais tanto nos filmes DLCH quanto PLCH em contato com todos os simulantes alimentícios. Observa-se uma diminuição nos valores de ângulo de contato quando comparados com as análises realizadas antes do envelhecimento acelerado, demonstrando um aumento na polaridade dos filmes de a-C:H. Como todos os simulantes alimentícios são aquosos a mudança da polaridade dos filmes de a-C:H pode estar associado ao processo de incorporação de grupos hidroxilas, segundo a reação apresentada na Figura 50, promovendo assim a redução no ângulo de contato.

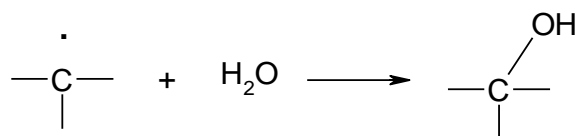


Figura 50 - Incorporação de um grupo hidroxila pela reação entre um radical livre presente na estrutura de filmes de a-C:H com uma molécula de água<sup>104; 144</sup>.

Isto ocorre porque o processo a plasma pode produzir uma superfície com presença de radicais livres de longa vida que pode ficar reativo por períodos de até 15 meses<sup>144</sup>.

Fazendo uma comparação geral, observa-se que os filmes de fase DLCH apresentam reduções mais significativas dos valores de ângulo de contato em relação aos filmes PLCH. Isso significa que, por um lado, esse resultado é coerente com o caráter mais apolar DLCH e menos apolar dos filmes PLCH. Devido ao prolongado tempo do experimento no Ensaio 1, os grupos funcionais à base de oxigênio foram, aos poucos, sendo incorporados as estruturas DLCH e, conseqüentemente aumentando a polaridade superficial. Como filmes PLCH já apresentam caráter mais polar, naturalmente a redução no ângulo de contato foi menos acentuada, como observado nos resultados. Por outro lado, esse resultado foi contraditório porque sendo os filmes DLCH mais apolares, esperar-se-ia que não houvesse afinidade química entre a superfície e as soluções aquosas e, portanto ocorreriam menores diferenças do ângulo de contato quando comparados aos filmes PLCH. Assim, como aponta os resultados apresentados na Figura 49, sugere-se que tenha ocorrido a incorporação de tais grupos na superfície dos filmes DLCH.

As Figuras 52 e 53 apresentam os resultados de ângulo de contato realizados após o envelhecimento acelerado nos Ensaio 2 (450 h a 55°C) e 3 (168 h a 65°C).

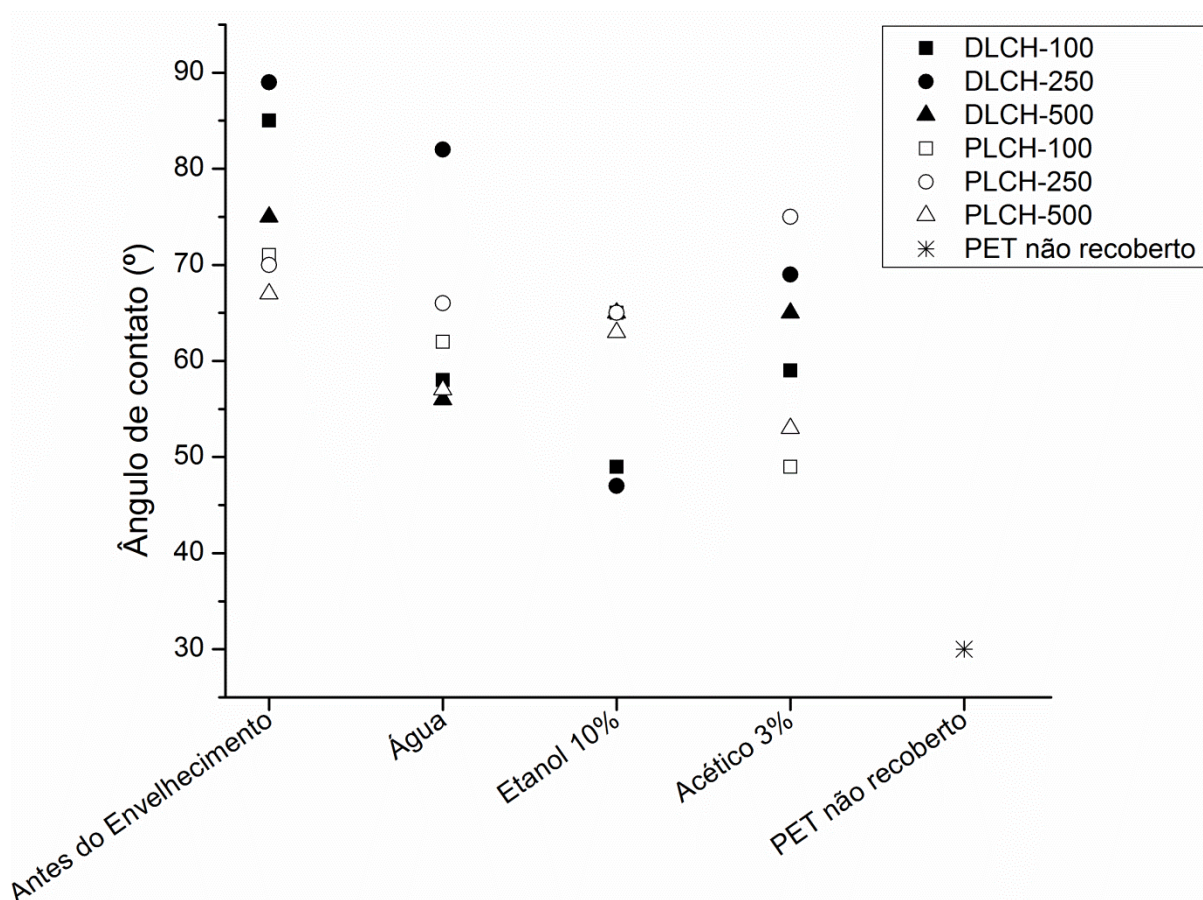


Figura 51 - Valores médios de ângulo de contato das amostras de PET recobertas com filmes DLCH e PLCH com espessuras de 100, 250 e 500 nm e submetidas ao ensaio de envelhecimento acelerado na presença dos simulantes alimentícios sob a Condição 2 (450 h a 55 °C)



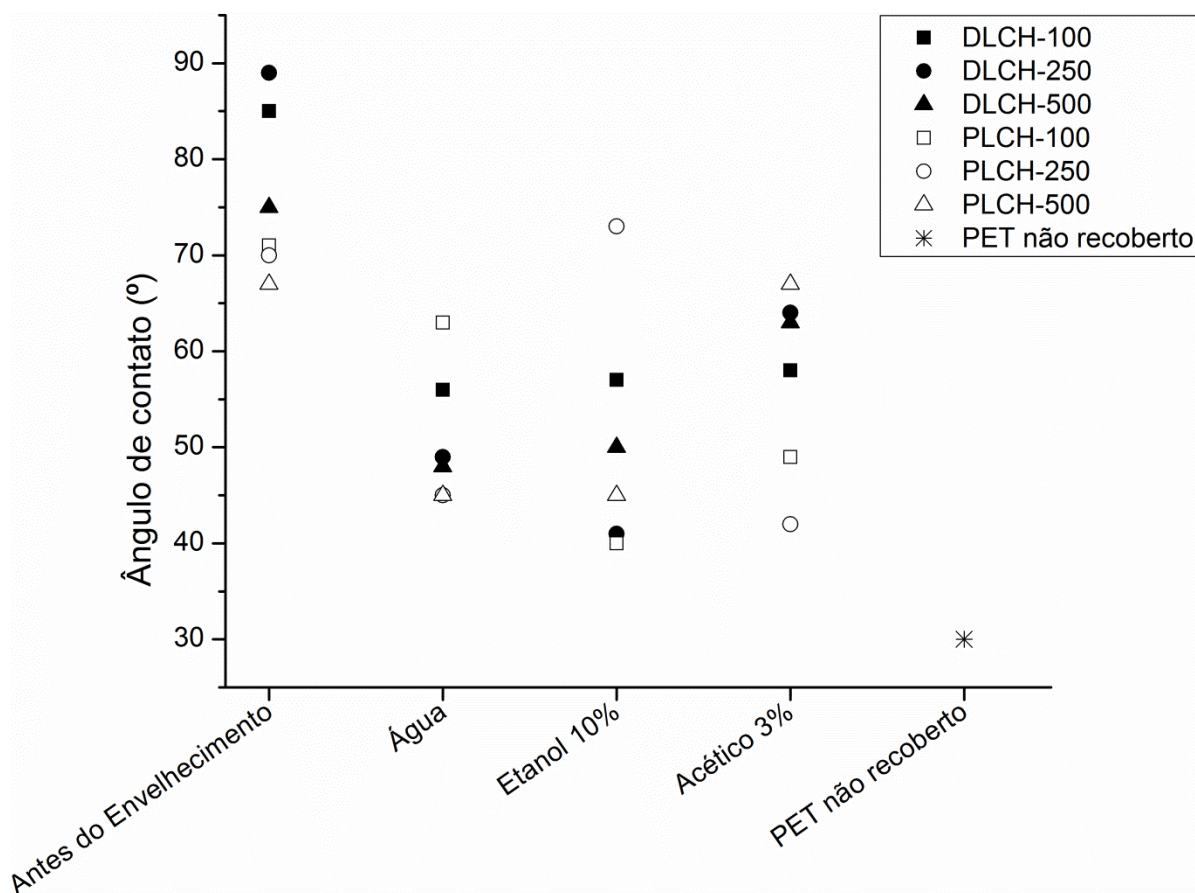


Figura 52 - Valores médios de ângulo de contato das amostras de PET recobertas com filmes DLCH e PLCH com espessuras de 100, 250 e 500 nm e submetidas ao ensaio de envelhecimento acelerado na presença dos simulantes alimentícios, sob a Condição 3 (168 h a 65 °C).

Comparado os resultados obtidos para os filmes DLCH e PLCH submetidos ao envelhecimento acelerado nos Ensaio 2 e 3 observa-se uma redução nos valores de ângulo de contato na maioria dos simulantes avaliados. Novamente foi verificado que os filmes com fase DLCH apresentaram maiores modificações de polaridade em relação aos filmes tipo PLCH, assim como observado nos resultados apresentados anteriormente na Tabela 19. Sendo assim, pode-se sugerir que a maiores modificações na polaridade dos filmes DLCH foi devido a incorporação de grupos funcionais com caráter mais polar.



#### 4.2.4. Avaliação das propriedades de barreira dos filmes a-C:H

As barreiras funcionais devem impedir ou reduzir a passagem de substâncias tóxicas à saúde do consumidor. Nesse sentido, os filmes de a-C:H com fases DLCH e PLCH foram investigados por meio de ensaios de migração em diferentes condições de tempo e temperatura.

Os substratos de PETc recobertos com os filmes de a-C:H foram expostos às condições de tempo e temperatura utilizando as células de migração conforme descrito anteriormente no item 3.3.2.2 da metodologia.

A seguir será feita uma análise da eficiência de barreira dos filmes de a-C:H com fases DLCH e PLCH. Primeiramente, foi abordada a condição de ensaio de migração de 2 horas a 70°C na presença dos simulantes alimentícios relacionado à migração de cada um dos contaminantes com a estrutura dos filmes de a-C:H bem como as espessuras de recobrimento.

Como descrito anteriormente, cabe ressaltar que as quantificações para tolueno em simulantes aquosos foram realizadas por SPME-CG-MS. Os demais contaminantes foram pré-concentrados em éter dibutílico por HF-LPME e analisados por GC-FID, no caso da benzofenona e tetracosano, enquanto clorofórmio por GC-ECD. Todas as quantificações dos contaminantes que migraram para o simulante graxo (isooctano) foram feitas por GC-MS.

A Figura 53 apresenta os resultados das concentrações de contaminantes no simulante etanol a 10% após ensaios de migração para cada estrutura e espessura de filme a-C:H na condição de ensaio 2 horas a 70°C.

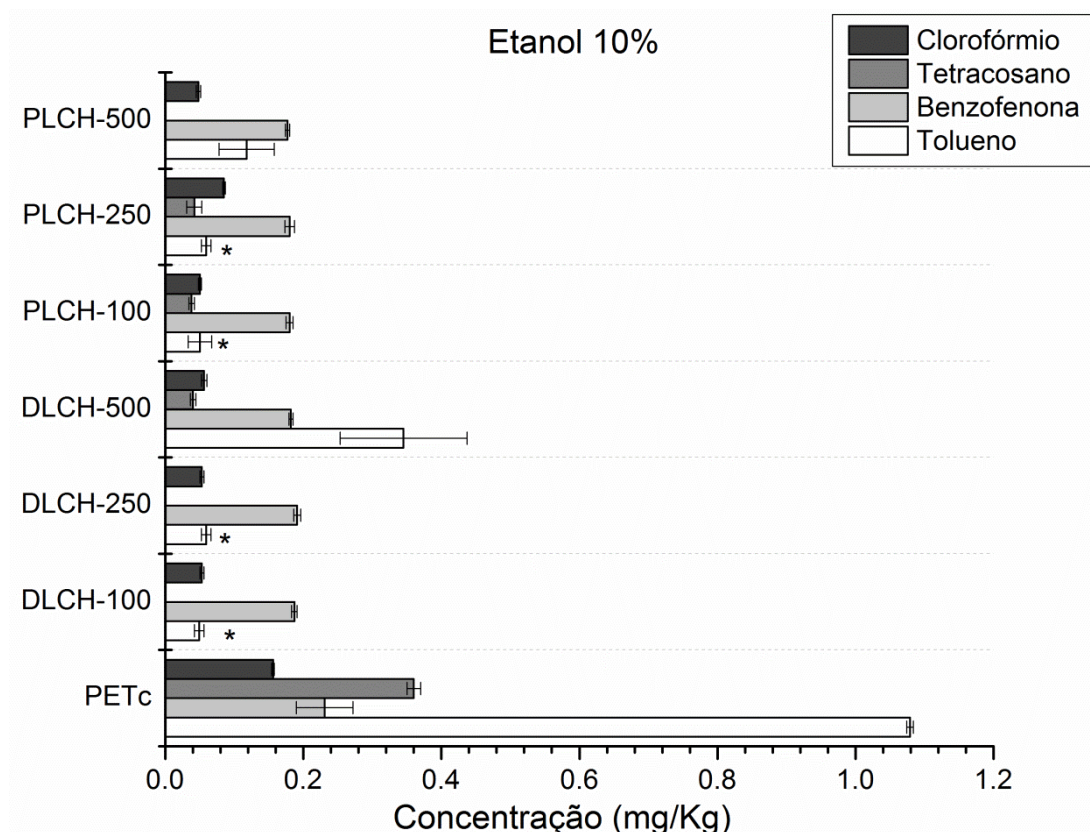


Figura 53 - Concentrações de contaminantes, mg de contaminante por Kg de simulante (ppm), após ensaios de migração com simulante de alimento etanol a 10% na condição 2 horas a 70 °C realizados nas amostras de PETc sem recobrimento e PETc recoberto com filmes DLCH e PLCH de espessuras 100, 250 e 500 nm. Barras ausentes significa que o contaminante ficou abaixo do LD. \* Valores abaixo do LQ.

Para o simulante etanol a 10% (Figura 53), observa-se que o aumento da espessura dos filmes de a-C:H reduziu o efeito de barreira ao contaminante tolueno. Filmes DLCH e PLCH de 100 e 250 nm não apresentaram diferença nas propriedades de barreira. Os valores de concentração de tolueno no simulante ficaram abaixo do LQ ( $0,104 \text{ mg/Kg}^{-1}$ ) sendo detectados entre a 0,05 e 0,06 mg/Kg, para ambas estruturas. No entanto, nos recobrimentos de 500 nm, os filmes de a-C:H apresentaram diferenças entre as propriedades de barreira. Filmes tipo PLCH-500 atuaram reduzindo a concentração deste contaminante em, aproximadamente 90% quando comparados com os recobrimentos de fase DLCH de mesma espessura (70%).

Independente da estrutura dos filmes de a-C:H bem como das espessuras dos recobrimentos, foram observados maiores níveis de migração de benzo fenona

para o simulante etanol a 10%. Esse resultado indica que a barreira funcional dos filmes tanto DLCH quanto PLCH não foram tão eficientes na redução da migração (aproximadamente 20%)

Com relação às propriedades de barreira ao tetracosano, não foram detectados valores de concentração do contaminante nos ensaios realizados com filmes DLCH nas espessuras de 100 e 250 nm. Porém, nos recobrimentos com espessura de 500 nm, ocorreu a migração de, aproximadamente, 0,04 mg/Kg. Comportamento contrário foi observado para os recobrimentos PLCH de 100 e 250 nm. Nessas espessuras, a eficiência da barreira desses filmes foi similar aos filmes DLCH-500 (90%) enquanto que para o recobrimento PLCH, com espessura de 500 nm, não foi detectado o tetracosano.

Com relação às propriedades de barreira dos filmes DLCH e PLCH para clorofórmio, uma eficiência de aproximadamente 70%, para todas as espessuras analisadas, pode ser observada em simulante alcoólico.

A Figura 54 apresenta os resultados de migração na presença do simulante ácido acético a 3%.

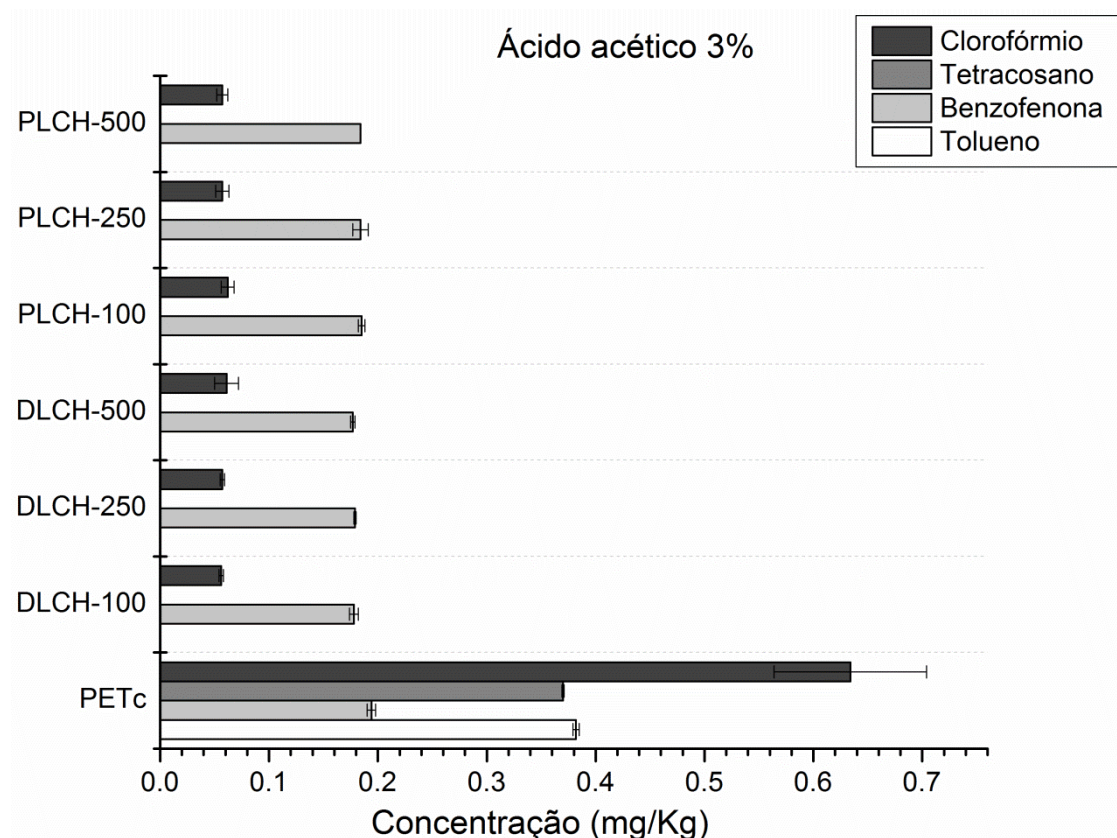


Figura 54 - Concentrações de contaminantes, mg de contaminante por Kg de simulante (ppm), após ensaios de migração com simulante de alimento ácido acético a 3% na condição 2 horas a 70 °C realizados nas amostras de PETc sem recobrimento e PETc recoberto com filmes DLCH e PLCH de espessuras 100, 250 e 500 nm. Barras ausentes significam que o contaminante ficou abaixo do LD.

Conforme apresentado na Figura 54, as propriedades de barreira dos filmes de a-C:H após ensaios de migração ao simulante ácido acético a 3% exibiram 100% de eficiência para tolueno, independentemente da estrutura dos filmes (DLCH ou PLCH). Esse resultado implica que, caso tenha ocorrido migrações de tolueno ao simulante ácido acético a 3%, as concentrações ficaram abaixo do LD (0,02 mg/Kg).

Assim como nos ensaios de migração realizados em etanol a 10%, observa-se que a migração de benzofenona no simulante acético foram acentuadas, ou seja, as propriedades de barreira foram de, aproximadamente, 7% independente das estruturas bem como das espessuras de recobrimento dos filmes de a-C:H. Esses resultados indicam que filmes DLCH e PLCH apresentam baixo desempenho de barreira funcional ao contaminante benzofenona em simulantes aquosos, principalmente em simulantes ácidos. Como já destacado, a afinidade química dos

grupamentos oxigênio entre benzofenona e simulantes podem favorecer os processos de transporte.

Considerando que o valor da migração nas amostras de PETc sem recobrimento foi, em média 0,3 mg/Kg e o LD do equipamento foi até 0,008 mg/Kg, nota-se que filmes DLCH e PLCH impediram a migração de tetracosano ao simulante ácido acético a 3% e demonstraram a alta eficiência da barreira funcional (100%) frente a esse contaminante. Novamente, observa-se que não houve diferença das propriedades de barreira entre as estruturas e espessuras de recobrimento dos filmes de a-C:H na presença de simulante acético.

Com relação às propriedades de barreira dos filmes DLCH e PLCH para clorofórmio, uma eficiência de aproximadamente 90% para todas as espessuras analisadas pode ser observada em simulante ácido.

A Figura 55 apresenta os resultados das concentrações de contaminantes no simulante isooctano onde os valores de migração foram mais elevados quando comparado aos outros simulantes aquosos, indicando a baixa eficiência da barreira neste caso.

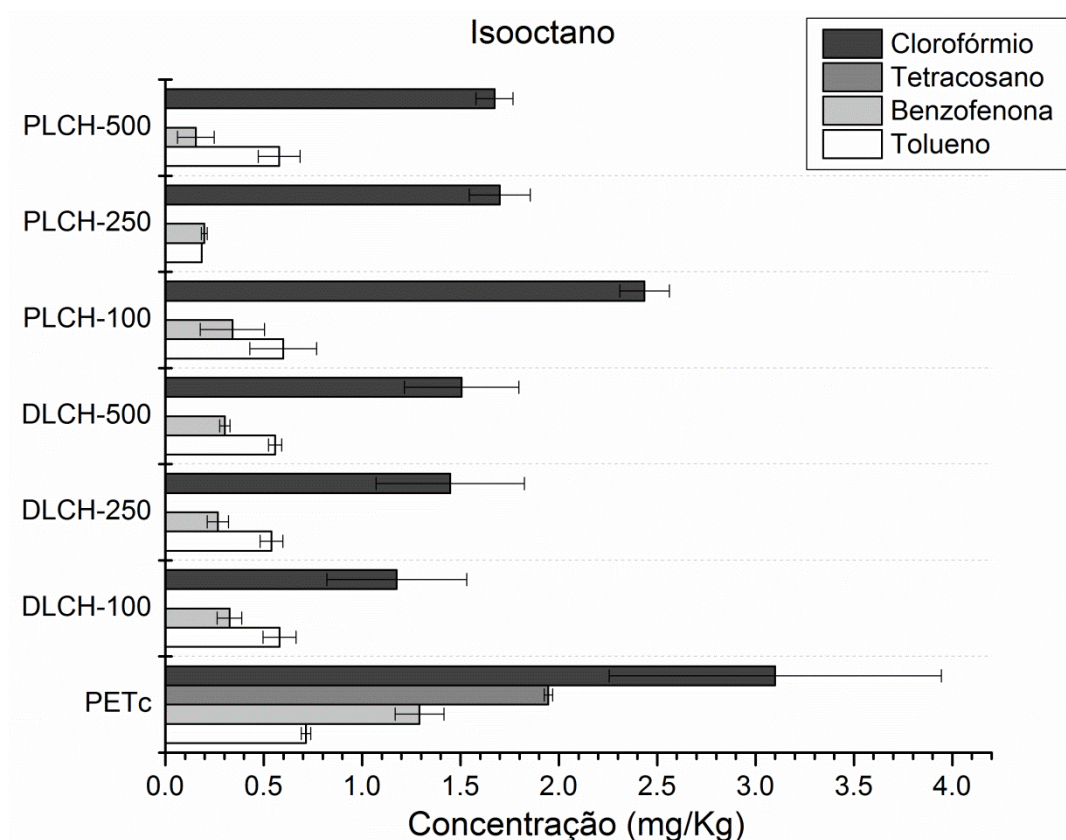


Figura 55 - Concentrações de contaminantes, mg de contaminante por Kg de simulante (ppm), após ensaios de migração com simulante de alimento isooctano na condição 2 horas a 70 °C realizados nas amostras de PETc sem recobrimento e PETc recoberto com filmes DLCH e PLCH de espessuras 100, 250 e 500 nm. Barras ausentes significam que o contaminante ficou abaixo do LD.

As interações químicas favoráveis entre as moléculas de contaminantes com o simulante isooctano pode ter sido as principais causas que permitiram o transporte através dos filmes de a-C:H. Por exemplo, tolueno e isooctano são apolares e por isso o transporte através da barreira foi mais favorecido quando comparado com os simulantes alcoólicos e ácidos. No entanto, para todas as espessuras avaliadas, os filmes DLCH ofereceram uma eficiência de aproximadamente 20%. Eficiência semelhante foi exibida para os filmes PLCH-100 e 500 nm. Ainda, filmes tipo PLCH-250 apresentaram os melhores resultados como barreira funcional à migração de tolueno para o simulante isooctano, a qual foi de 75%.

Com relação às propriedades de barreiras dos filmes de a-C:H a benzofenona, foi verificado que o aumento da espessura levou ao aumento das propriedades de barreira a esse contaminante, em até 90% para filmes tipo PLCH

após migração com simulante isooctano. Por outro lado, filmes DLCH de 100, 250 e 500 nm desempenharam uma eficiência de quase 75%.

Como esperado, para os ensaios de migração em simulante graxo, o tetracosano apresentou maiores níveis de migração devido a afinidade química, como pode ser observado nos experimentos realizados com PETc não recoberto. Os filmes de a-C:H, independente da espessura e do tipo de filme, demonstraram elevada propriedade de barreira a este contaminante uma vez que não foram detectadas concentrações acima do LD. Porém, é importante ressaltar que as análises realizadas para avaliar as migrações dos contaminantes para o simulante isooctano, não foram pré-concentradas para posteriores análises cromatográficas, o que poderia resultar na menor sensibilidade instrumental para detecção desse composto. De fato, o LD foi 0,5 mg/Kg, então concentrações de tetracosano poderiam estar presentes abaixo dessas concentrações.

Com relação às propriedades de barreira dos filmes DLCH e PLCH para clorofórmio, observam-se melhores desempenhos dos filmes tipo DLCH em relação aos recobrimentos PLCH. Nota-se ainda uma tendência em que o aumento da espessura reduz as propriedades de barreira dos filmes DLCH.

De um modo geral, os resultados obtidos dos ensaios de migração na condição 2 horas a 70°C mostraram que os filmes de a-C:H atuaram reduzindo a passagem de contaminantes aumentando as propriedades de barreira. A maioria dos filmes investigados levou a redução das concentrações dos contaminantes nos simulantes de alimentos, quando comparados ao PETc não recoberto. Exceção foi observada para o contaminante benzofenona em que verifica-se que os filmes de a-C:H praticamente não atuaram na redução da passagem deste contaminante para o simulante de alimento.

Os filmes de a-C:H também reduziram a passagem de contaminantes aos simulantes alimentícios nos ensaios de migração realizadas na condição 10 dias a 40°C. A Figura 56 apresenta os resultados referentes aos ensaios realizado em simulante etanol a 10%



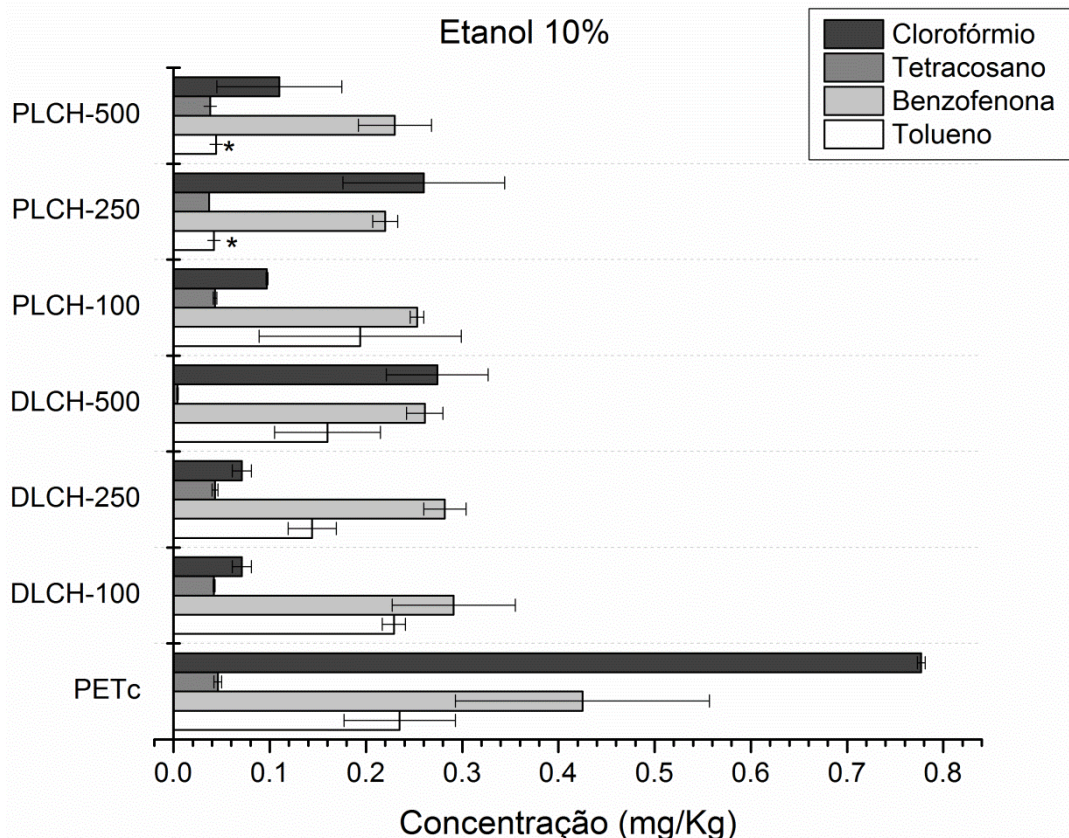


Figura 56 - Concentrações de contaminantes, mg de contaminante por Kg de simulante (ppm), após ensaios de migração com simulante de alimento etanol a 10% na condição 10 dias a 40 °C realizados nas amostras de PETc sem recobrimento e PETc recoberto com filmes DLCH e PLCH de espessuras 100, 250 e 500 nm. \* Valores abaixo do LQ.

O filme DLCH-100 praticamente não ofereceu propriedade de barreira para tolueno, o qual migrou em concentrações equivalentes à amostra de PETc não recoberta para o simulante etanol a 10%. Nos recobrimentos DLCH-250 e 500 nm, os valores de eficiência variaram entre 30 e 40%. Para os filmes PLCH observa-se um melhor desempenho frente a este contaminante, principalmente para filmes com espessura 250 e 500 nm, uma vez que valores determinados ficaram abaixo do LQ (0,04 mg/Kg).

Em relação ao contaminante benzofenona, foi observado similar propriedade de barreira dos filmes DLCH e PLCH. No entanto, assim como observado nos ensaios de migração na condição de 2 horas a 70°C, a eficiência de barreira dos filmes de a-C:H ao contaminante benzofenona foi menor que 50%.

Os resultados das concentrações do contaminante tetracosano migrado da amostra PETc não recoberta para o simulante alcoólico foram reduzidos



comparados aos demais contaminantes. Como já destacado, as propriedades de transporte deste contaminante não são favorecidas devido à reduzida afinidade química entre solvente e contaminante. No entanto, os recobrimentos com filmes DLCH e PLCH, independentemente das espessuras, não impediram o transporte desse contaminante ao simulante. Esse resultado demonstrou que as propriedades de barreira dos filmes de a-C:H ao tetracosano foram prejudicadas pela condição de ensaio de migração (10 dias a 40°C). Conforme apresentado nos resultados da Figura 55, na Condição 2 horas a 70°C, não ocorreram migrações desse contaminante ao simulante alcoólico após o recobrimento com filmes DLCH-100 e 250 nm e filmes PLCH-500 nm.

Com relação às análises de migração do clorofórmio para simulante alcoólico, as barreiras funcionais exibiram alta eficiência, cerca de 90% para filmes DLCH 100 e 250 nm. Para filme DLCH-500 e PLCH-250 foi observado maior nível de migração, refletindo na redução da eficiência para 65%.

A Figura 57 apresenta os resultados referentes aos ensaios realizados em simulante ácido acético a 3%.

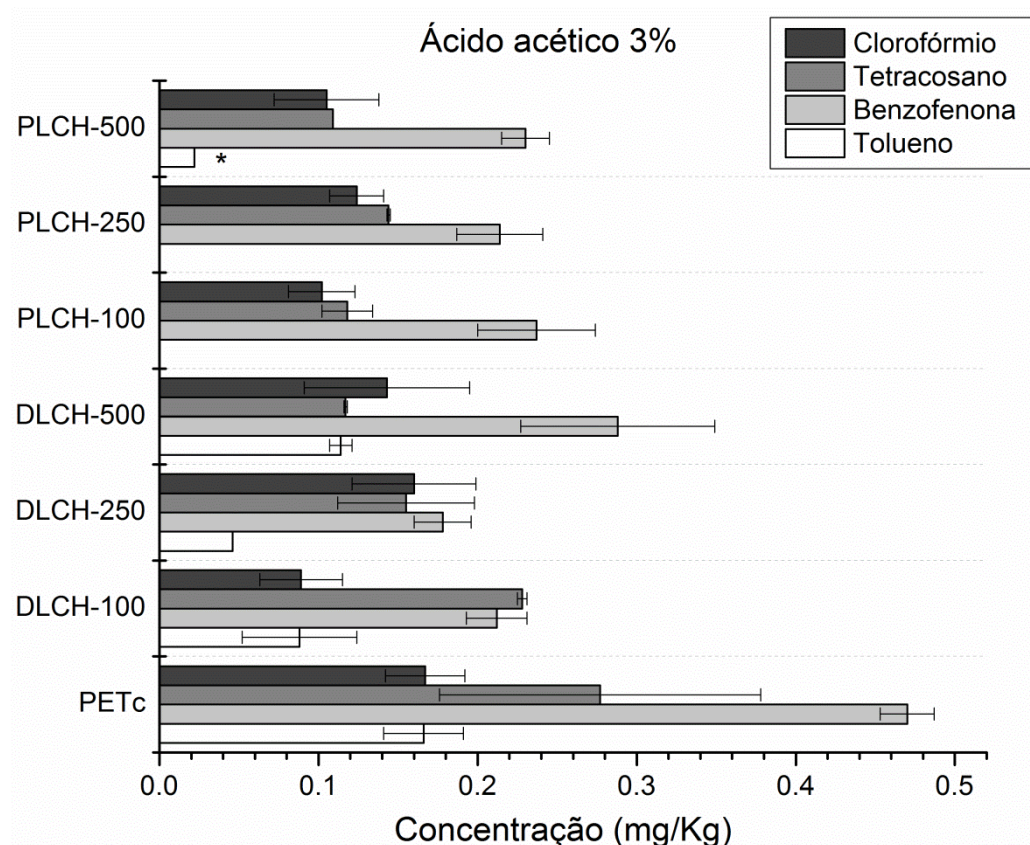


Figura 57 - Concentrações de contaminantes, mg de contaminante por Kg de simulante (ppm), após ensaios de migração com simulante de alimento ácido acético a 3% na condição 10 dias a 40 °C realizados nas amostras de PETc sem recobrimento e PETc recoberto com filmes DLCH e PLCH de espessuras 100, 250 e 500 nm. \* Valores abaixo do LQ.

Novamente, os filmes PLCH-100 e 250 nm impediram a migração do contaminante tolueno em concentrações abaixo do LD (0,02 mg/Kg). Em contrapartida, filmes tipo DLCH apresentaram desempenho inferior à passagem do tolueno. Para o contaminante benzofenona, a redução na concentração do contaminante no simulante refletiu em uma eficiência de barreira de, basicamente, 30 a 40% para os recobrimentos DLCH e PLCH de 250 nm.

Para o tetracosano em simulante acético verifica-se que as concentrações migradas a partir de PETc não recoberto foram similares em relação ao mesmo simulante na Condição de 2 horas a 70°C. No entanto, ocorreu migração mesmo após os recobrimentos com filmes de a-C:H, fato que não foi observado na condição de 2 horas a 70 °C. Observa-se também que o aumento da espessura do filmes

DLCH dificulta o transporte desse contaminante e ainda, recobrimentos PLCH apresentaram melhores propriedades de barreira em relação aos filmes DLCH.

Com relação às migrações de clorofórmio ao simulante acético, notou-se que recobrimentos de PLCH-100 e 500 nm tiveram o melhor desempenho, com redução de aproximadamente 60% para estes filmes, enquanto que para os filmes DLCH-100 foi observada um decréscimo de 45%.

A Figura 58 apresenta os resultados referentes aos ensaios realizados em simulante isooctano na condição 2 dias a 20°C.

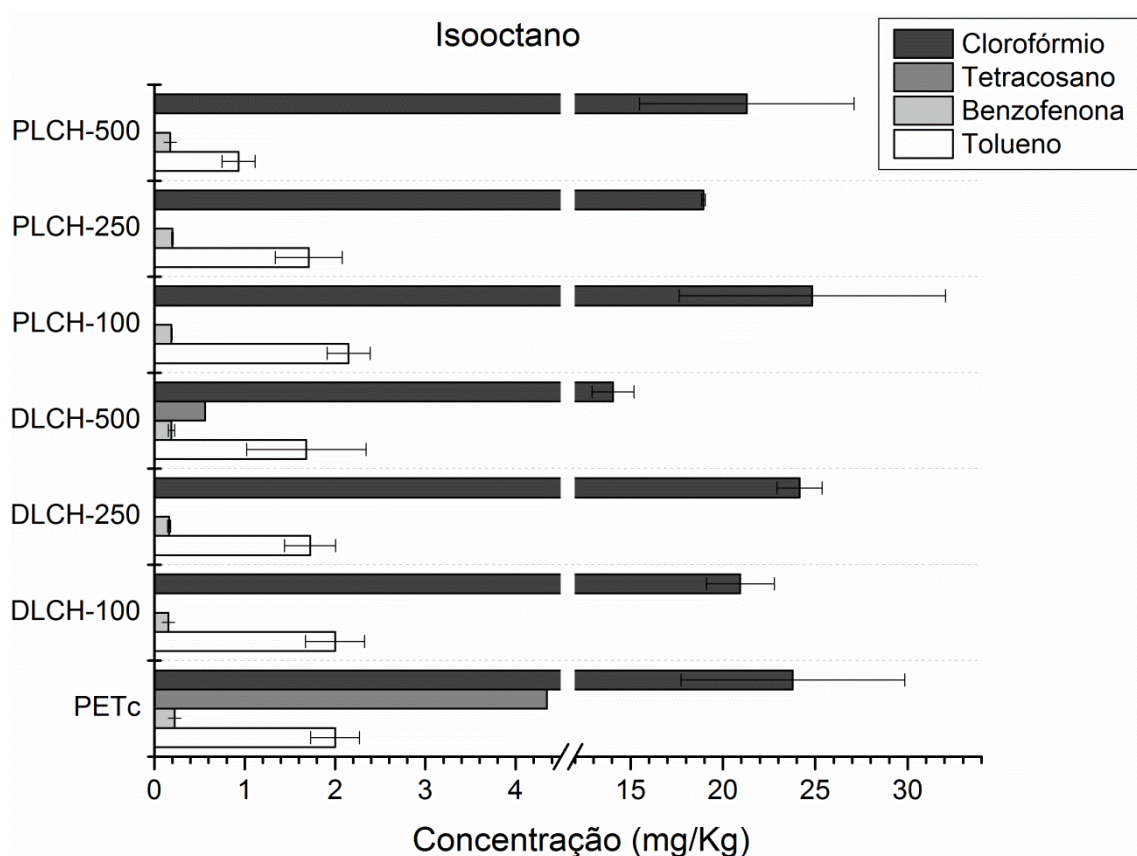


Figura 58 - Concentrações de contaminantes, mg de contaminante por Kg de simulante, após ensaios de migração com simulante de alimento isooctano na condição 2 dias a 20 °C realizados nas amostras de PETc sem recobrimento e PETc recoberto com filmes DLCH e PLCH de espessuras 100, 250 e 500 nm. Barras ausentes significam que o contaminante ficou abaixo do LD.

O tempo prolongado de ensaio bem como a afinidade química entre o simulante graxo e os contaminantes favoreceu a migração dos mesmos em relação

aos ensaios realizadas com 2 horas a 70°C. Na presença desse simulante alimentício, independente do tipo de estrutura e espessura, a migração de tolueno foi verificada em quantidades similares a amostra polimérica não recoberta, com exceção dos filmes PLCH-500, que impediram a migração de concentrações abaixo do LD (0,06 mg/Kg).

Os resultados das migrações de benzofenona para amostra PETc foram muito reduzidos em relação aos demais contaminantes. Resultado que não foi esperado, uma vez que, levando-se em consideração que o tempo de exposição das amostras ao simulante favoreceria os processos de transporte. Esse resultado pode ser devido a pouca afinidade química entre contaminante e simulante. Porém, com relação às propriedades de barreira dos filmes de a-C:H, o mesmo comportamento anteriormente discutido foi observado, ou seja, verifica-se a reduzida capacidade de impedir o transporte desse contaminante para o simulante alimentício.

Aparentemente, as propriedades de barreira dos filmes DLCH e PLCH frente ao tetracosano foram eficientes, mesmo a molécula deste contaminante apresentando elevada afinidade química pela simulante isooctano. Vale ressaltar que o LD para tetracosano na presença de isooctano foi relativamente maior em relação às demais técnicas analíticas, conforme apresentado na Tabela 13. Obviamente poderiam ocorrer migrações em concentração que não foi possível a quantificação e detecção desse composto.

Reduzida eficiência nas propriedades de barreira foram oferecidas pelas estruturas carbonáceas DLCH e PLCH ao contaminante clorofórmio, onde os melhores resultados atingiram 40% para filmes DLCH-500. Esse resultado se deve, além da afinidade química, à massa molar reduzida do clorofórmio, a qual permite maior mobilidade através do polímero e filme de a-C:H.

Para melhor visualizar os resultados de migração nas diferentes condições de ensaio usando simulantes alimentícios, foram calculadas as porcentagens de eficiência para todos as espessuras e estruturas dos filmes de a-C:H, conforme Figuras 60 e 61. Cabe ressaltar que esta eficiência foi calculada, baseando-se no mesmo princípio apresentado no item 4.4.3, Equação 11. Neste caso, as quantidades de cada contaminante que atravessaram os recobrimentos para os simulantes de alimento foram comparadas com as quantidades migradas pelo PETc não recoberto. Assim, o PETc não recoberto foi tomado como referência na avaliação da eficiência dos filmes DLCH e PLCH.

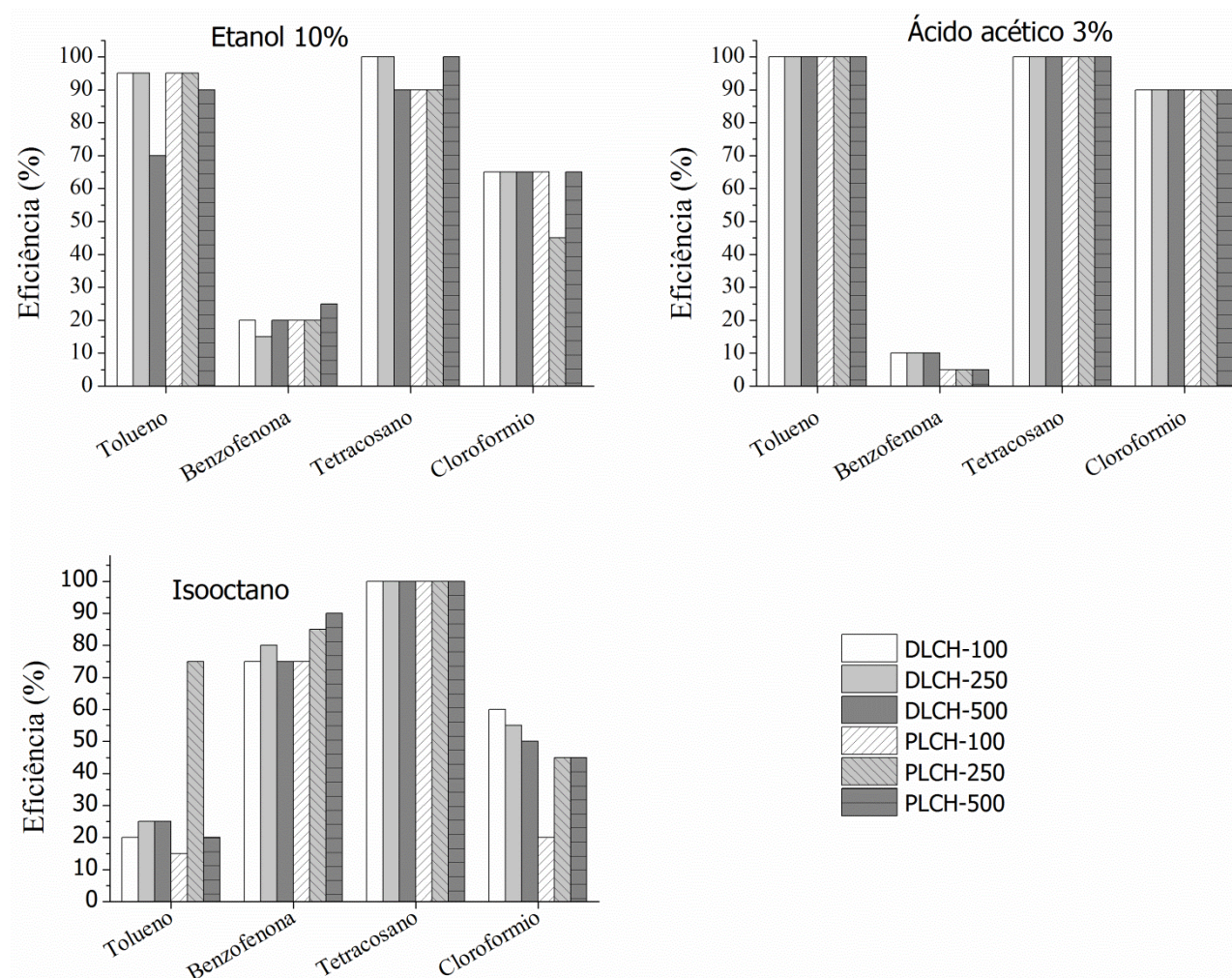


Figura 59 - Eficiência de barreira dos filmes DLCH e PLCH após ensaios de migração na condição 2 horas a 70°C.



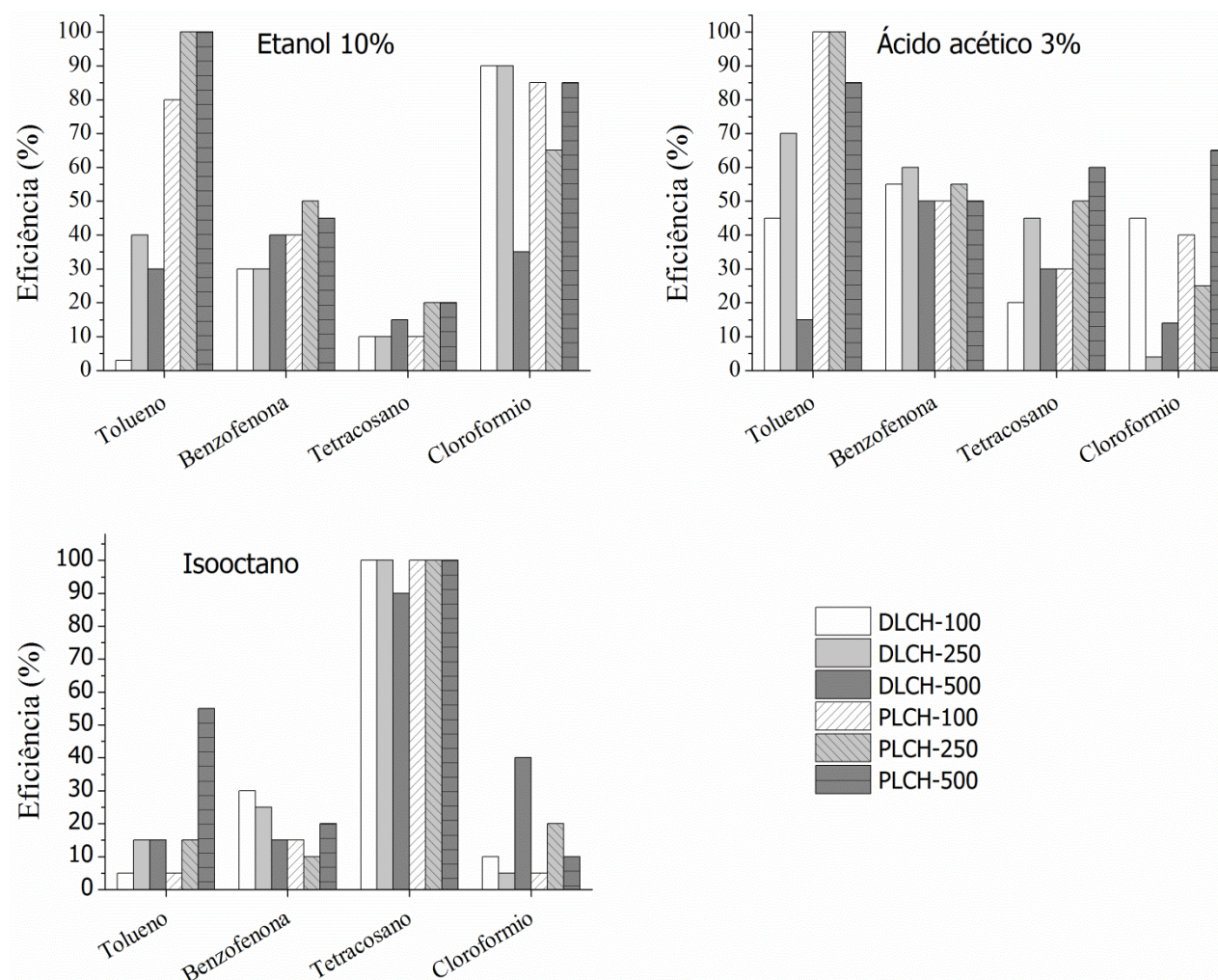


Figura 60 - Eficiência da propriedade de barreira dos filmes DLCH e PLCH após ensaios de migração na condição 10 dias a 40°C para simulantes aquosos e 2 dias a 20°C para simulante não aquoso.

Baseado nos resultados das propriedades de barreira dos filmes de a-C:H, não se pode estabelecer qual estrutura desempenhou com maior eficiência tal propriedade. O que se pode verificar é uma tendência das estruturas tipo PLCH em oferecer um melhor desempenho, conforme mostrado nos resultados de eficiência de barreira nas migrações para etanol a 10% e ácido acético a 3% na condição 10 dias a 40°C e etanol a 10% na condição 2 horas a 70°C. As migrações da maioria dos contaminantes para simulante isooctano foram mais favorecidas, o que resultou na menor eficiência de barreira dos filmes de a-C:H.

Pode-se ainda observar que a eficiência nas propriedades de barreira foi superior aos ensaios de migração na condição 2 horas a 70°C, sugerindo que nesta condição os processos de transporte dos contaminantes através da barreira foram menos favorecidos aos simulantes. Acredita-se que o tempo não suficiente do contaminante em se difundir através do polímero e atravessar a barreira funcional seja a causa para este resultado. Assim, observa-se menores concentrações dos mesmos nos simulantes alimentícios. Ainda, não foi observado uma clara relação entre as espessuras dos recobrimentos e o aumento/redução das propriedades de barreiras dos filmes de a-C:H. Vale ressaltar que, devido a não uniformidade no processo de deposição a plasma, os valores de espessuras não foram uniformes, como mostrado nos resultados de perfilometria (Figura 40).

Como descrito anteriormente, é importante destacar que, cada substância pode interagir e responder de maneira distinta frente ao tipo de simulante, polímero, condição de ensaio e com a própria barreira funcional. Como apontado por Catalá e Gavara<sup>45</sup>, diferentes espessuras de recobrimento podem produzir diferentes resultados de migração porque, normalmente, as experiências de avaliação não se levam até alcançar o equilíbrio.

Para melhor interpretar os resultados dos ensaios de migração usando as barreiras funcionais, foram realizadas análises da superfície dos filmes de a-C:H por MEV antes e após os ensaios de migração para cada classe de simulante alimentício.

A Figura 61 apresenta as imagens obtidas para os filmes DLCH-100 e PLCH-500 depositadas sobre a superfície do substrato polimérico contaminado. As análises foram adquiridas da região central de cada amostra. Para melhor detalhar a superfície analisada, foram realizados diferentes aumentos.

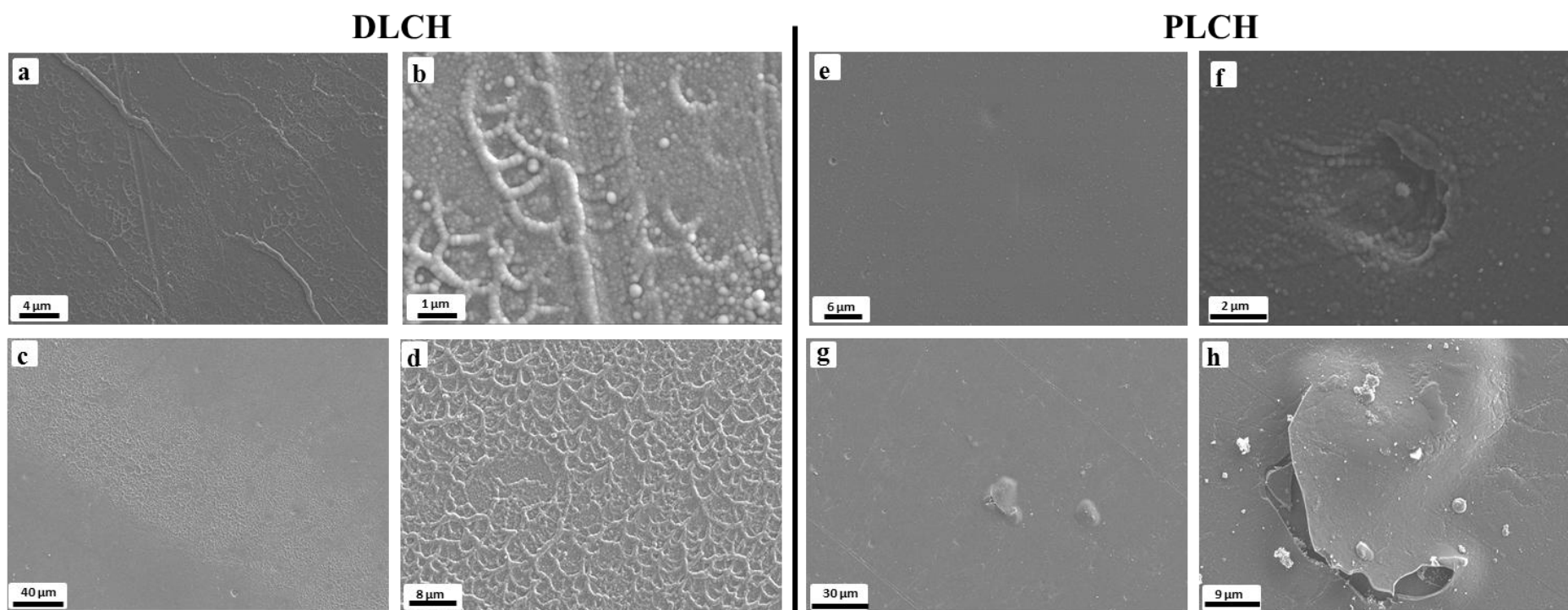


Figura 61 - Microscopias de MEV das superfícies das amostras DLCH-100 (a e b), DLCH-500 (c e d), PLCH-100 (e e f) e PLCH-500 (g e h) depositadas na superfície dos substratos de PETc antes dos ensaios de migração.



Filmes DLCH e PLCH com espessuras de 100 nm aparentemente apresentam diferenças na sua morfologia (Figura 61 a e e). Nota-se que filmes PLCH possui uma topografia mais uniforme em relação aos filmes DLCH, os quais apresentam algumas irregularidades distribuídas por parte da superfície analisada. Filmes DLCH possuem regiões caracterizadas por aglomerados, enquanto filmes PLCH a superfície foi similar àquelas visualizadas com menores aumentos. Comportamento semelhante pode ser verificado para espessuras de 500 nm em ambos os filmes. Porém, algumas regiões da superfície do filme PLCH-500 foram observados pontos de descolamento, como pode ser melhor visualizado pela Figura 61 (h), sugerindo que o aumento da espessura poderia levar à desestruturação do filme.

Para avaliar as condições superficiais dos filmes DLCH e PLCH após o ensaio de migração, foi realizada novamente a análise de MEV. As imagens da Figura 62 apresentam os resultados referentes às topografias dos filmes DLCH e PLCH após migração em simulante de alimento etanol a 10%. Foram selecionadas as imagens das superfícies sujeitadas à condição de ensaio de 10 dias a 40°C.

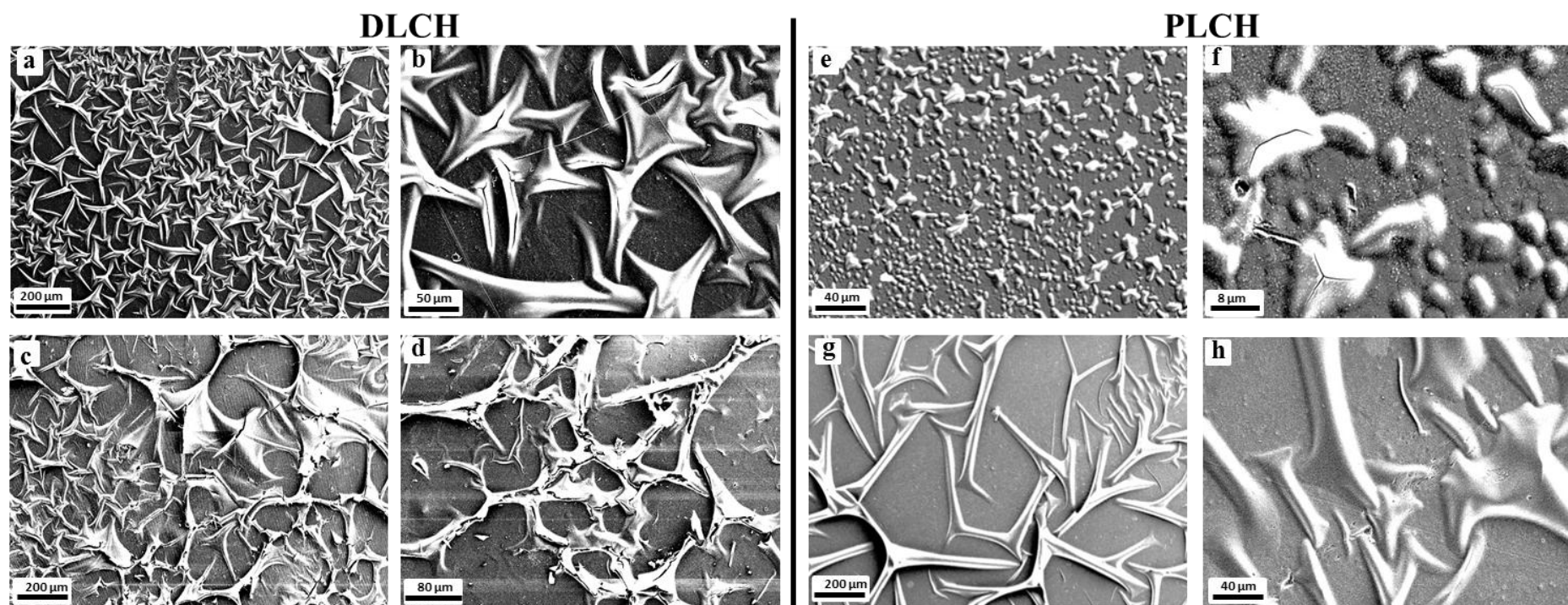


Figura 62 - Microscopias de MEV das superfícies das amostras DLCH-100 (a e b), DLCH-500 (c e d), PLCH-100 (e e f) e PLCH-500 (g e h) depositadas na superfície dos substratos de PETc após ensaios de migração em simulante etanol a 10% na condição de 10 dias a 40°C.

Verifica-se que o filme DLCH-100 foi comprometido pelo surgimento de pontos de descolamento que tendem a formar microtrincas, as quais podem ser melhor visualizadas após ampliação (Figura 62 b). Filmes PLCH-100 também apresentaram uma superfície com pontos de descolamentos que também levou a formação de microtrincas (Figura 62 e e f), porém, em menor proporção em relação aos filmes DLCH-100. Referente aos filmes de a-C:H depositados com espessura de 500 nm, nota-se uma superfície totalmente danificada pelo surgimento de microtrincas ou *cracks* (Figura 62 c e d). Por outro lado, a imagem que representa a amostra PLCH-500 (Figura 62, g) verifica-se o desprendimento de alguns pontos da estrutura pela formação de microrrugosidades. Na imagem ampliada (Figura 62 h) foi possível averiguar que nas superfícies dessas microrrugosidades não ocorreu a formação de microtrinca e, portanto, prevaleceu a integridade superficial.

Pelas análises de microscopia é possível sugerir que a presença de microtrincas pode estar associada aos processos de migração dos contaminantes através das barreiras, como verificadas nos ensaios de migração com simulantes de alimento e, ainda apontar dois comportamentos distintos com relação à eficiência das propriedades de barreira dos filmes DLCH e PLCH. Primeiro, o desempenho de barreira dos filmes PLCH frente aos contaminantes nos ensaios de migração com etanol a 10% foi superior porque apresentaram menor comprometimento topográfico quando comparado aos filmes DLCH. Segundo, o aumento da espessura contribuiu para a formação de *cracks* para filmes DLCH e formação de rugosidades ao longo da superfície de filmes PLCH.

A Figura 63 apresenta os resultados de MEV realizados para as superfícies dos filmes de a-C:H depositados com espessura de 100 e 250 nm sobre o substrato de PETc após ensaios de migração em ácido acético a 3%. Foram selecionadas as imagens das superfícies sujeitadas à condição de ensaio de 2 horas a 70°C.

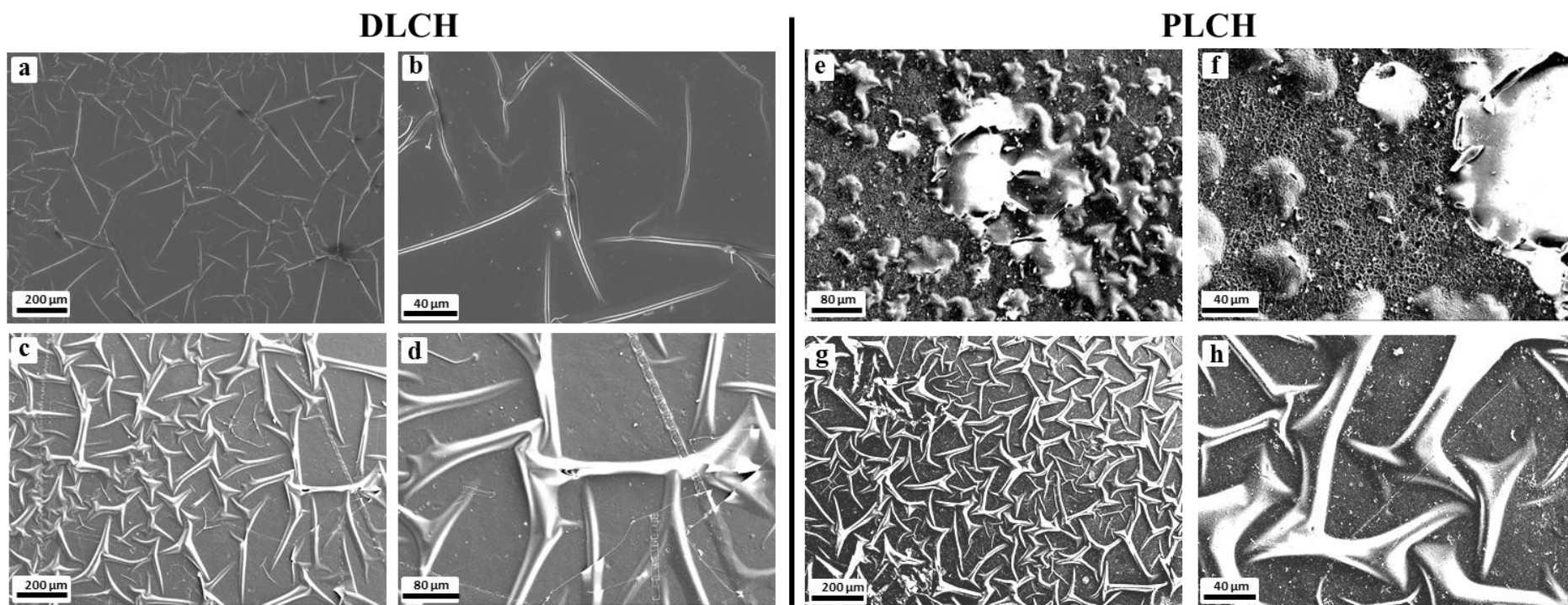


Figura 63 - Microscopias de MEV das superfícies das amostras DLCH-100 (a e b), DLCH-250 (c e d), PLCH-100 (e e f) e PLCH-250 (g e h) depositadas na superfície dos substratos de PETc após ensaios de migração em simulante ácido acético a 3% na condição de 2 horas a 70°C.

O comportamento superficial dos filmes DLCH-250 submetidos ao simulante acético (Figura 63 c e d) foi praticamente o mesmo observado para o simulante alcoólico (Figura 62 a e b). Novamente foi observada uma topografia irregular, como pode ser visto pelas micrografias. Essas morfologias não apresentaram *cracks* superficiais. Por outro lado, pela micrografia do filme DLCH-250 (Figura 63 d), observa-se uma região com alguns pontos de descolamentos e *cracks*, porém, os mesmos apresentaram-se em menor quantidade quando comparados com as amostras submetidas ao simulante etanol a 10% (Figura 62 c e d). Tal comportamento poderia explicar a melhor eficiência de barreira à maioria dos contaminantes em relação aos filmes menos espessos como DLCH-250. Filmes PLCH-250 (Figura 63 e-h) apresentaram uma topografia irregular ausente de fissuras ou desestruturação superficial acentuada, o que pode ter proporcionado melhores propriedades de barreira desses filmes. Explicando, de certa forma, alguns dos resultados apresentados sobre as propriedades de barreira, onde a maior eficiência foi para filmes PLCH-250 e resultados menos satisfatório para DLCH de mesma espessura.

A Figura 64 apresenta os resultados morfológicos das superfícies dos filmes de a-C:H após ensaios de migração com simulante alimentício isooctano na Condição 2 dias a 20°C.

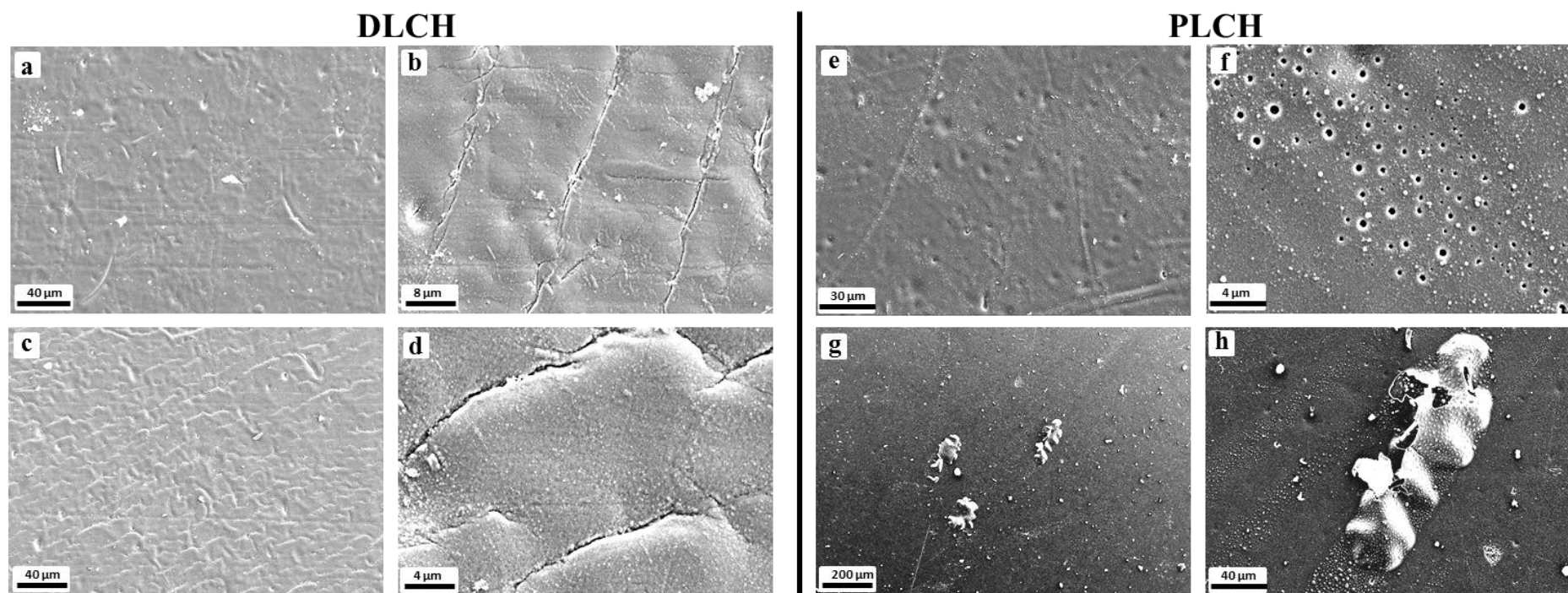


Figura 64 - Microscopias de MEV das superfícies das amostras DLCH-100 (a,b), DLCH-500 (c,d), PLCH-100 (e,f) e PLCH-500 (g,h) depositadas na superfície dos substratos de PETc após ensaios de migração em simulante isooctano na condição 2 dias a 20°C.

Como discutido anteriormente, para o simulante alimentício isooctano foram observados maiores níveis de migração que levaram às menores eficiências das propriedades de barreira, exceto para o contaminante tetracosano que, devido à técnica analítica utilizada, não foi possível detectar concentrações menores que 0,5 mg/Kg. Ao realizar as análises morfológicas verificou-se que as superfícies dos filmes, de um modo geral, foram menos danificadas em comparação com os ensaios realizados em simulantes aquosos, demonstrando que o tipo de simulante alimentício exerceu influência nas características morfológicas dos filmes após a condição de ensaio. Por exemplo, a superfície do filme PLCH-100 (Figura 64 f) nenhum *crack* foi observado, ao invés disso foi possível visualizar, uma morfologia repleta de microburacos os quais não foram observados nos filmes DLCH bem como nas análises anteriores com simulante aquoso. Este resultado demonstra que os microburacos foram característicos apenas em menores espessuras dos filmes PLCH.

As imagens dos filmes DLCH-500 (Figura 64 c e d) mostra uma superfície mais danificada em comparação com a amostra DLCH-100 (Figura 64, a e b), demonstrando nitidamente que o aumento da espessura levou a um aumento na tensão superficial e desestruturação de algumas regiões ao longo da superfície. Ainda com relação às análises das superfícies dos filmes de PLCH-500 (Figura 64 g, h), verifica-se uma superfície quase uniforme. Entretanto, é possível notar após ampliação, pontos danificados.

Como já discutido anteriormente as diferenças morfológicas e estruturais entre os filmes DLCH e PLCH normalmente estão associadas com os processos de deposição por plasma onde filmes PLCH apresentam estrutura menos rígida devido ao maior teor de hidrogênio na rede estrutural. Ao contrário, filmes com caráter DLCH são crescidos pela alta incidência de energia dos íons que favorece a formação de filmes rígidos e com alto *stress* compressivo.

Por fim, é importante enfatizar que filmes de a-C:H apresentam uma predominância de características químicas flutuando entre um filme de a-C:H com fase DLCH e PLCH. Por isso, o que se observou foi uma tendência de um tipo de recobrimento apresentar melhores resultados frente a outro. Por fim, conclui-se que filmes PLCH apresentaram resultados mais satisfatórios.

### **4.3. Etapa C: Avaliação dos processos degradativos na presença de contaminantes**

Os processos degradativos na presença dos contaminantes foram avaliados para todas as amostras de PET conforme nomenclatura descrita da Tabela 4. A seguir estão apresentados os resultados das análises realizadas nesta etapa do trabalho.

#### **4.3.1. Índice de fluidez**

Foram realizadas medidas de IF (Figura 65) para o acompanhamento da variação da fluidez e, portanto, de massa molar referente aos processos degradativos que podem ter ocorrido nas amostras em decorrência da presença de contaminantes nas mesmas.



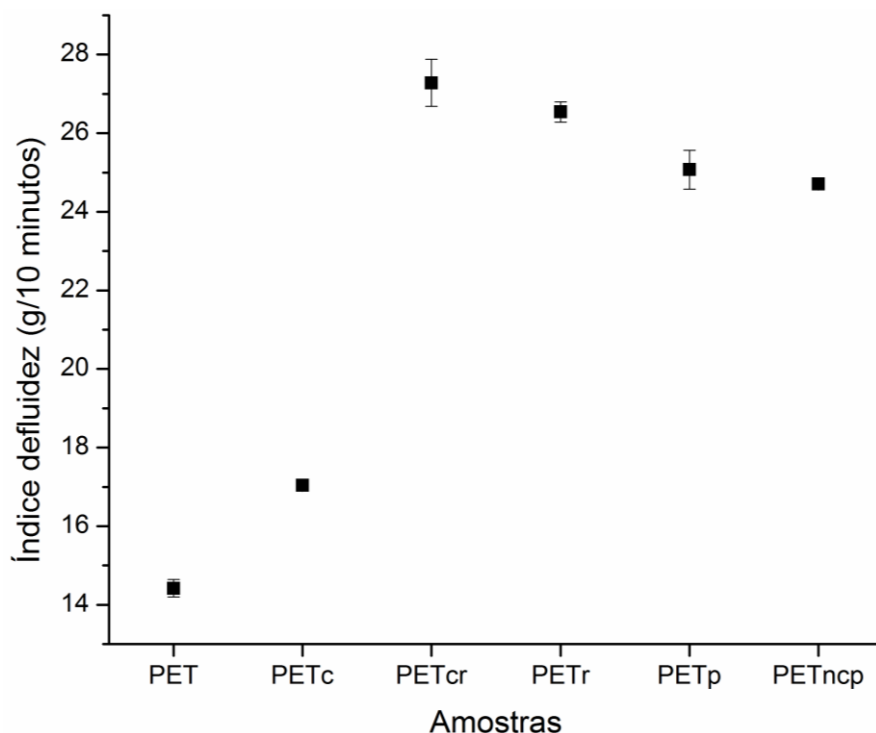


Figura 65 - Resultados de índice de fluidez com desvios padrões das amostras de PET, PETc, PETcr, PETr, PETp e PETncp.

Os resultados apresentados na Figura 65 mostram que o valor do IF da amostra de PETc aumenta em, aproximadamente, 18% em relação a amostra de PET não contaminada (PET). Para o material contaminado e submetido ao reprocessamento (PETcr) e o não contaminado (PETr), observa-se um aumento de 89 e 84% no IF, respectivamente. Um maior valor do IF significa que, quando no estado fundido, a amostra flui com mais facilidade decorrente da queda da massa molar. De forma análoga, um índice de fluidez menor indica que o polímero apresenta maior massa molar. Sendo assim, ocorreu uma queda da massa molar após a contaminação do material, mostrando que a presença das substâncias tolueno, benzofenona, tetracosano e clorofórmio atuaram como agentes degradantes resultando na cisão de cadeias do polímero. Este efeito embora pequeno foi observado para todas as amostras. Pode-se ainda sugerir que a presença de contaminantes residuais nas amostras de PET reciclado possivelmente atuaram como plastificantes, aumentando o IF.

Observa-se um efeito mais pronunciado de alteração no IF com o reprocessamento do material para todas as amostras quando comparado ao material não processado. Este comportamento indica claramente que o cisalhamento e a alta temperatura empregada, decorrentes do processo de extrusão, promoveram uma maior redução na massa molar, quando comparado ao material sem reprocessamento. Observa-se também que o IF da amostra de PETcr foi um pouco maior em relação a PETr, cerca de 3%. Esse comportamento é esperado uma vez que as cadeias macromoleculares foram submetidas a níveis de cisalhamento e temperatura que, juntamente com os contaminantes, ocasionaram maiores cisões de cadeias.

Verificou-se também que após o SSP ocorreu a redução do IF como observado pelos resultados das amostras PETp e PETncp indicando que as condições de vácuo, temperatura e rotação constante, utilizados durante a etapa de SSP, propiciaram a repolimerização. Esse comportamento pode ser atribuído às reações de esterificação e transesterificação do PET que promoveram um aumento da massa molar das amostras.

Outro importante resultado observado nas análises de IF foi a redução dessa propriedade para amostra PETp e PETncp em relação às amostras PETcr e PETr após o processo de SSP. Comparando as amostras de PET submetidas à contaminação e reprocessamento (PETcr), o IF diminuiu cerca de 8% após o SSP. Redução similar, de quase 7%, foi em relação a amostra não contaminada e reprocessada (PETr). De acordo com esses resultados, pode-se verificar que os contaminantes residuais não afetaram o processo de SSP pois os valores de IF das amostras PETp e PETncp foram muito próximos. Corroborando os ensaios de migração específica como anteriormente discutidos, os quais mostraram que durante a extrusão das amostras contaminadas ocorreu a descontaminação de 90-100% da resina.

Vários trabalhos na literatura relacionam a queda do índice fluidez do PET devido ao reprocessamento. Por exemplo, Mancini e Zanin<sup>145; 146</sup> avaliaram a reciclagem de PET advindo de garrafas de refrigerante pós-consumo após sucessivos passos de processamento e também observaram que o IF aumentou a cada reciclagem efetuada.

#### 4.3.2. Viscosidade intrínseca

Uma das principais vantagens das análises de  $(\eta)$  é correlacionar esta propriedade com a massa molar uma vez que há uma relação direta entre ambas, ou seja, quanto maior a massa molar maior a  $(\eta)$ . Assim, é possível investigar processos degradativos bem como a eficácia do processo de SSP utilizando essa técnica.

Os resultados de  $(\eta)$  e Mn com os respectivos desvios padrão ( $\pm$ DP) para as amostras PET, PETc, PETcr, PETr, PETp e PETncp estão listados na Tabela 20.

Tabela 20 - Valores médios com os respectivos desvios padrão ( $\pm$ DP) de  $(\eta)$ , em dL/g, e Mn, em g/mol, para as amostras de PET, PETc, PETcr, PETr, PETp e PETncp.

<b>Amostra</b>	<b><math>(\eta)</math> (dL/g) (<math>\pm</math>DP)</b>	<b>Mn (g/mol) (<math>\pm</math>DP)</b>
PET	$0,85 \pm 0,03$	$25.769 \pm 1.519$
PETc	$0,74 \pm 0,04$	$20.759 \pm 1.301$
PETcr	$0,68 \pm 0,01$	$18.296 \pm 415$
PETr	$0,71 \pm 0,02$	$19.383 \pm 824$
PETp	$0,73 \pm 0,01$	$20.328 \pm 254$
PETncp	$0,72 \pm 0,01$	$19.842 \pm 231$

Novamente, verifica-se pelos resultados de viscosidade apresentados na Tabela 20, que a contaminação do PET (amostra PETc) levou a uma queda na viscosidade de, aproximadamente, 13% em relação ao PET não contaminado e, conseqüentemente, da massa molar. Observa-se também que, a maior queda de viscosidade ocorreu para a amostra PETcr, estimada em 20%. Esses resultados convergem para as mesmas observações apresentadas nos resultados de IF (Figura 65), em que a combinação entre o reprocessamento das amostras e a presença de substâncias químicas resultam em níveis maiores de degradação. O aumento da viscosidade após o processo de SSP verificada nas amostras de PETp (0,73 dL/g) e PETncp (0,72 dL/g), também estão de acordo com os resultados de IF confirmando que o processo de SSP

promoveu o aumento da massa molar do polímero por reações de esterificação e transesterificação. Observa-se que os valores de viscosidade intrínseca entre o PETp e PETncp apresentaram valores muito parecidos uma vez que, neste caso, os contaminantes residuais não estavam presentes, como observado pelos ensaios de migração específica. Sendo assim, não houve interferência dos contaminantes nos processos degradativos nas amostras PETp e PETncp.

Mesmo com o aumento da massa molar durante o processo de SSP, a viscosidade ainda não está adequada para processos de injeção-sopro para confecções de garrafas. Nesses processos, são recomendados a mesma viscosidade de PET virgem (0,80 dL/g). Cruz e Zanin<sup>11</sup> reportaram que o processo de SSP após extrusão de PET alcançou resultados satisfatórios, em que a viscosidade do material atingiu valores idênticos à resina virgem (0,80 dL/g). Oliveira também investigou diferentes condições de processos para SSP em PET obtendo o polímero com características reológicas adequadas para o processo injeção-sopro. Mendes e Pereira<sup>125</sup> obtiveram valores de viscosidade acima de 0,9 dL/g após processo de SSP nas condições de 180 °C, 6 horas a 0,08 bar.

#### **4.3.3. Termogravimetria**

A degradação térmica, na maioria dos polímeros, ocorre em altas temperaturas quando este material, ao absorver certa quantidade de calor, sofre alterações associadas à cisão das cadeias poliméricas e consequentemente queda da massa molar. Diferentes tipos de polímeros apresentam diferentes resistências térmicas assim, a estrutura química influencia fortemente no mecanismo termo-oxidativo e nas reações exotérmicas. Portanto, as mudanças ocorridas durante a degradação térmica indicam mudanças na estrutura do material.

A degradação por oxidação térmica dos polímeros pode fornecer importantes informações de como os mesmos se comportam em condições

atmosféricas mais realistas<sup>147</sup>. A intensidade da degradação termooxidativa dos polímeros depende, principalmente, da difusão do oxigênio no polímero, da temperatura e da estrutura química da cadeia polimérica. O PET apresenta em sua estrutura química pontos suscetíveis a termooxidação, sendo estes, o éster, grupos carboxílicos e hidroxílicos.

Para obter informações de como a presença de contaminantes, o reprocessamento e o processo de SSP influenciam na estabilidade térmica das amostras, foram realizadas análises de TGA. Geralmente, quando se utiliza a termogravimetria para avaliar a degradação de materiais poliméricos, os parâmetros determinados são a temperatura de perda inicial de massa ( $T_i$ ), em que pode ser detectado a temperatura de início da saída de voláteis do polímero; a temperatura que ocorrem com a máxima velocidade de perda de massa ( $T_{máx}$ ) e a variação entre  $T_{máx}$  e  $T_i$  ( $\Delta T$ ), para obtenção de informações sobre a cinética de perda de massa desde o seu início ( $T_i$ ) até o momento em que esta perda ocorre em maior velocidade ( $T_{máx}$ ). É importante salientar que o parâmetro  $\Delta T$  mostra se a evolução da perda de massa até seu máximo ocorre de forma rápida ou lenta, possibilitando fazer uma comparação entre materiais puros, contaminados e reprocessados. Portanto, quanto maior o valor de  $\Delta T$  mais lenta é a cinética de perda massa e liberação de voláteis durante os processos degradativos que ocorrem durante o ensaio de TGA<sup>148</sup>.

Na Figura 66, são mostradas as curvas de TGA das amostras de PET. A partir das quais foram calculados a  $T_i$ ,  $T_{máx}$  e  $\Delta T$ , cujos valores estão apresentados na Tabela 21.

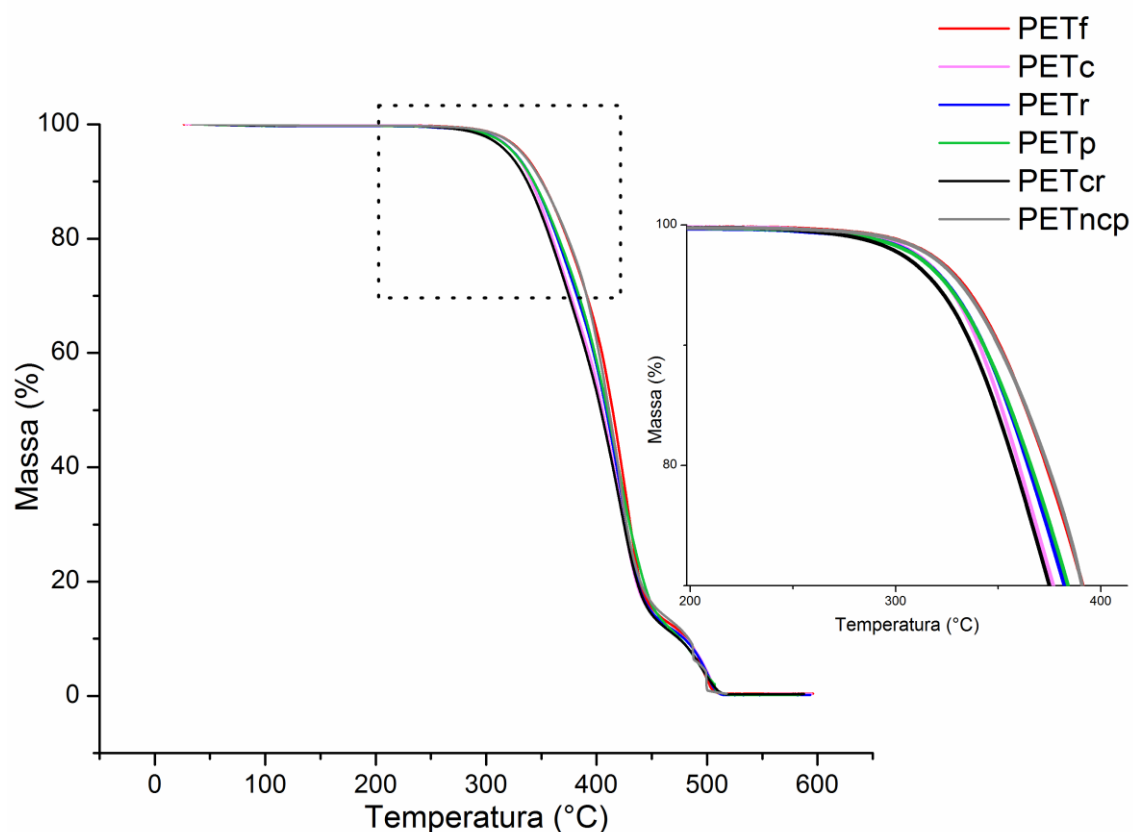


Figura 66 - Curvas médias de termogravimetria da porcentagem de perda de massa em função da temperatura para as amostras de PET.

Observa-se pelo perfil da curva apresentada na Figura 67 que a perda de massa não ocorre em uma única etapa, como normalmente é observado quando a análise é realizada em atmosfera inerte<sup>79; 149</sup>. A primeira etapa de perda de massa do PET ocorreu entre 300 e 450 °C devido à degradação das cadeias do polímero em fragmentos menores. A segunda etapa de perda de massa ocorreu por volta de 450 a 500 °C em consequência da degradação termo-oxidativa de pequenos fragmentos em produtos voláteis<sup>147</sup>.

Tabela 21 - Temperaturas de início de perda de massa (Ti), temperatura de velocidade máxima de perda de massa (Tmáx) e a diferença entre o valor de Ti e Tmax ( $\Delta T$ ) obtidos a partir dos termogramas de TGA.

<b>Amostra</b>	<b>Ti (°C) <math>\pm</math> DP</b>	<b>Tmáx (°C) <math>\pm</math> DP</b>	<b><math>\Delta T</math> (°C)</b>
PET	353 $\pm$ 4	426 $\pm$ 5	73
PETc	343 $\pm$ 1	371 $\pm$ 11	30
PETr	341 $\pm$ 4	385 $\pm$ 1	42
PETcr	337 $\pm$ 1	380 $\pm$ 7	43
PETp	345 $\pm$ 2	418 $\pm$ 2	74
PETncp	347 $\pm$ 7	422 $\pm$ 4	74

Vale ressaltar que a partir das curvas termogravimétricas em atmosfera oxidativas, o cálculo da Ti foi a partir de 10% da média da porcentagem de perda de massa e a Tmáx por meio da média da derivada da massa em relação à temperatura de cada amostra polimérica (dm/dT). As curvas das derivadas de cada amostra estão no Apêndice I.

Como observado nas curvas de TGA (Figura 66) bem como nos valores da Tabela 21, todas as amostras apresentaram uma redução na Ti quando comparado ao PET puro. Ainda, a presença de contaminantes associado ao reprocessamento reduz ainda mais os valores de início de perda de massa quando comparado as amostras somente contaminadas. Ainda, as amostras submetidas ao processo de SSP apresentaram um leve aumento nos valores de Ti quando comparadas as outras amostras que não passaram por este processo.

Com relação à amostra de PETc, observa-se que a estabilidade térmica foi diminuída em praticamente 10°C em relação a amostra PET, demonstrando que a degradação na presença de contaminantes afetou as propriedades térmicas do polímero. Na amostra PETr a Ti ocorreu a partir de 341 $\pm$ 4°C enquanto para PETcr foi de 337 $\pm$ 1°C. Esse comportamento mostra claramente o efeito acumulativo da degradação térmica provocada pela contaminação forçada e degradação mecânica promovida pela extrusão. Por outro lado, a amostra PETp apresentou Ti de 345 °C indicando que a degradação térmica foi menor, evidenciando mais uma vez que o processo de SSP promoveu o

aumento da massa molar e, por isso, ocorreu redução da degradação térmica. Em relação à amostra PETncp é possível dizer que o efeito da SSP foi mais eficiente tendo em vista que a  $T_i$  foi a partir de 347,4°C. Esse resultado indica mais uma vez que a presença dos contaminantes influenciaram nas propriedades térmicas do polímero.

Os resultados de  $T_{m\acute{a}x}$  estão de acordo com os de  $T_i$ . Inicialmente, verifica-se que todas as amostras apresentaram redução nos valores de  $T_{m\acute{a}x}$  quando comparado ao PET. Este resultado indica que tanto o reprocessamento quanto a presença de contaminantes corroboram para redução na  $T_{m\acute{a}x}$ . A redução da massa molar pode ter contribuído para este resultado. Por outro lado, observa-se maiores valores de  $T_{m\acute{a}x}$  para as amostras submetidas ao processo de SSP. Estas amostras apresentam massa molar mais elevada e portanto, uma maior estabilidade térmica.

Com relação aos valores de  $\Delta T$ , o PETc apresentou o menor valor, ou seja, a cinética de perda de massa foi maior e, portanto, os processos degradativos para esta amostra ocorre de maneira mais rápida. Por outra lado, para as amostras que passaram pelo processo de SSP (PETp e PETncp) a cinética de perda de massa foi similar a resina virgem. Este dado indica que apesar do processo de SSP não promover significativamente o aumento da massa molar e, portanto da viscosidade intrínseca para valores próximos a da resina virgem, a sua cinética de perda de massa bem como a sua estabilidade térmica foi muito parecida à resina pura. Apesar dos diversos trabalhos reportados na literatura a respeito da degradação do PET, existe apenas um estudo recente que relaciona o impacto da contaminação forçada nas propriedades térmicas de PET por análises de TGA. Dimitrov e colaboradores<sup>79</sup> verificaram que a decomposição térmica para algumas frações de PET contaminado inicia-se em 202 °C, seguida por outro pico ( $dm/dT$ ) em 234°C, enquanto que o PET contaminado e posteriormente reciclado inicia a decomposição em 249°C. Já para a resina virgem apenas uma  $T_{m\acute{a}x}$  pode ser calculado em 435 °C. Os autores relatam que a temperatura de 202°C corresponde a temperatura de decomposição dos contaminantes, os quais evaporam em temperaturas menores, tais como: tolueno (110 °C), limoneno (176°C) e clorobenzeno (134°C). Em seguida, inicia-se a decomposição da amostra polimérica contaminada a 234°C. Por outro lado, estruturas instáveis



presente nas amostras de PET reciclado iniciam a decomposição em 249°C. Cabe ressaltar que estruturas instáveis ou contaminantes residuais foram confirmadas por análises de Pi-CG/EM, em que a maior concentração de 2-metoxi etanol presente nessa amostra foi advinda dos produtos de degradação do dietileno glicol. Ainda, que as pequenas concentrações de contaminantes, principalmente de menor massa molar contidas nas amostras reprocessadas, induziram a degradação

## 5. CONCLUSÕES

Esse trabalho investigou a viabilidade do uso de PET reciclado para contato com alimentos empregando a reciclagem mecânica e barreiras funcionais. Também foi estudado os efeitos degradativos ocasionados pelo reprocessamento e presença de contaminantes.

Estudos preliminares foram desenvolvidos envolvendo duas diferentes metodologias analíticas de pré-concentração (SPME e HF-LPME). Foi possível estabelecer, através desses métodos, otimizações adequadas para detecções muito reduzidas de cada tipo de contaminante em simulantes de alimento, as quais, na maioria dos casos, foram capazes de atender as exigências de legislações sobre o uso de materiais reciclados para contato alimentício.

Após esses estudos prévios, o PET contaminado foi reprocessado por extrusão e repolimerizado via SSP. A descontaminação das amostras foram avaliadas para cada etapa de processo. Pode-se concluir que a eficiência de descontaminação foi de, aproximadamente, 90% para a maioria dos contaminantes logo após a etapa de extrusão. O processo de SSP promoveu ainda mais a redução dos níveis de contaminantes auxiliando a limpeza do polímero em 100% na maioria dos casos. Entretanto, a alta eficiência na remoção observada não significou que os processos foram capazes de remover os contaminantes em concentrações permitidas pelas legislações vigentes (10 ppb) para a maioria dos simulantes de alimento. Cabe ressaltar que as concentrações iniciais utilizadas no *challenge test* foram extremamente

exageradas e que não representam reais condições de mau uso da embalagem pelo consumidor.

Referente ao emprego das barreiras funcionais compostas por filmes DLCH e PLCH foi observado, por meio do envelhecimento acelerado, que a adesão entre o polímero e os filmes apresentaram distintos níveis quando submetidos as diferentes condições de ensaio. Filmes com fase DLCH quanto PLCH não apresentaram adesão aos ensaios mais longos (1000 horas a 45 °C). No entanto foi observada uma boa adesão para as demais condições principalmente para as estruturas tipo PLCH. As análises das micrografias obtidas por MEV dos filmes de a-C:H apresentaram superfícies com microtrincas, após ensaios de envelhecimento acelerado, principalmente nas estruturas DLCH, o que pode ter levado ao descolamento do filme, como verificado pelo teste da fita adesiva. Também foi verificado que filmes PLCH apresentaram superfícies homogêneas, livres de consideráveis números de fissuras e, por isso mostraram-se mais estáveis mecanicamente. Foi observado que após o envelhecimento acelerado ocorreu modificações químicas superficiais dos filmes tipo DLCH e PLCH. A polaridade dos filmes foi consideravelmente aumentada devido a incorporação de grupos polares na superfície, principalmente para os filmes de a-C:H de fase DLCH.

Nos estudos para avaliação dos processos degradativos, foi possível concluir que o comportamento de fluxo obtido por análises de IF e ( $\eta$ ) foi alterado após cada etapa de processo. As substâncias utilizadas para contaminação forçada, conforme o protocolo da FDA, atuaram como agentes degradantes aumentando a fluidez do PET e diminuindo a viscosidade em quase 20%. As amostras contaminadas e reprocessadas apresentaram maior queda de fluidez e massa molar, indicando maiores níveis de degradação nestas amostras. Por outro lado, a SSP promoveu uma redução do índice de fluidez e portanto, aumento da massa molar. Tanto as amostras contaminadas e não contaminadas, após extrusão e SSP, apresentaram resultados semelhantes no IF e ( $\eta$ ) levando a conclusão de que a descontaminação da resina foi eficiente de modo a evitar a contribuição para os processos degradativos.

Os resultados das análises térmicas corroboram os obtidos por IF e viscosidade indicando que ocorreram diferentes graus de degradação para

cada tipo de amostra. Essas análises permitiram concluir que o polímero contaminado e reprocessado apresentaram um efeito acumulativo na degradação provocada pelo resíduo de contaminantes e pelo reprocessamento do material. Ainda o processo de SSP promoveu melhorias nas propriedades térmicas.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- <sup>1</sup> DE MELLO, D.; PEZZIN, S. H.; AMICO, S. C. The effect of post-consumer PET particles on the performance of flexible polyurethane foams. *Polymer Testing*, v. 28, n. 7, p. 702-708, Out 2009. ISSN 0142-9418.
- <sup>2</sup> MANCINI, S. D.; ZANIN, M. Post consumer pet depolymerization by acid hydrolysis. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 46, n. 2, p. 135-144, Fev 2007. ISSN 0360-2559.
- <sup>3</sup> CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Inventário Estadual de Resíduos Sólidos Domiciliares. 2009.
- <sup>4</sup> HOPEWELL, J.; DVORAK, R.; KOSIOR, E. Plastics recycling: challenges and opportunities. *Philosophical Transactions of the Royal Society B-Biological Sciences*, v. 364, n. 1526, p. 2115-2126, Jul 2009. ISSN 0962-8436.
- <sup>5</sup> FORLIN, F. J.; FARIA, J. D. A. F. Considerações Sobre a Reciclagem de Embalagens Plásticas. *Polímeros*, v. 12, n. 1, p. 1-10, 2002. ISSN 0104-1428.
- <sup>6</sup> ABIPET. Associação Brasileira da Indústria do PET. 9º CENSO da Reciclagem de PET – Brasil. O Ano 2012. Disponível em: < <http://www.abipet.org.br/index.html?method=mostrarDownloads&categoria.id=3> >. Acesso em: agosto de 2014.
- <sup>7</sup> \_\_\_\_\_. Associação Brasileira da Indústria do PET. 9º CENSO da Reciclagem de PET – Brasil. 2012. Disponível em: < <http://www.abipet.org.br/index.html> >. Acesso em: agosto de 2013.
- <sup>8</sup> FDA. Food and Drug Administration. Guidance for Industry: Use of Recycled Plastics in Food Packaging: Chemistry Considerations. 2006. Disponível em: < <http://www.fda.gov/Food/GuidanceRegulation/GuidanceDocumentsRegulatoryInformation/default.htm> >. Acesso em: jul de 2011.
- <sup>9</sup> COMMISSION REGULATION (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food. 2011.
- <sup>10</sup> ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Resolução RDC nº 20, de 26 de março de 2008. Dispõe sobre o Regulamento Técnico sobre embalagens de polietilenotereftalato (PET) pós-consumo reciclado grau

alimentício (PET-PCR grau alimentício) destinados a entrar em contato com alimentos. .

- 11 **CRUZ, S. A.; ZANIN, M. PET recycling: Evaluation of the solid state polymerization process. Journal of Applied Polymer Science, v. 99, n. 5, p. 2117-2123, Mar 2006. ISSN 0021-8995.**
- 12 **DUTRA, C. et al. Determination of volatile organic compounds in recycled polyethylene terephthalate and high-density polyethylene by headspace solid phase microextraction gas chromatography mass spectrometry to evaluate the efficiency of recycling processes. Journal of Chromatography A, v. 1218, n. 10, p. 1319-1330, Mar 2011. ISSN 0021-9673.**
- 13 **SIMAL-GANDARA, J. et al. Tests of potential functional barriers for laminated multilayer food packages. Part I: Low molecular weight permeants. Food Additives and Contaminants, v. 17, n. 8, p. 703-711, ago 2000. ISSN 0265-203X.**
- 14 **GARCIA, P. S.; CRUZ, S. A.; NERIN, C. Comparison of Different Extrusion Processes for Cleaning the Recycled Polypropylene Removing Volatile and Non-volatile Contaminants. Progress in Rubber Plastics and Recycling Technology, v. 30, n. 1, p. 37-53, 2014. ISSN 1477-7606.**
- 15 **CRUZ, S. A. et al. Study of barrier properties and chemical resistance of recycled PET coated with amorphous carbon through a plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD) process. Food Additives and Contaminants, v. 23, n. 1, p. 100-106, jan 2006. ISSN 0265-203X.**
- 16 **BOUTROY, N. et al. Hydrogenated amorphous carbon film coating of PET bottles for gas diffusion barriers. Diamond and Related Materials, v. 15, n. 4-8, p. 921-927, abr 2006. ISSN 0925-9635.**
- 17 **LI, J. et al. Structure and gas-barrier properties of amorphous hydrogenated carbon films deposited on inner walls of cylindrical polyethylene terephthalate by plasma-enhanced chemical vapor deposition. Applied Surface Science, v. 255, n. 7, p. 3983-3988, jan 2009. ISSN 0169-4332.**
- 18 **SOBRINHO, A. D. et al. A study of defects in ultra-thin transparent coatings on polymers. Applied Physics a-Materials Science & Processing, v. 68, n. 1, p. 103-105, Jan 1999. ISSN 0947-8396.**
- 19 **VASQUEZ-BORUCKI, S.; JACOB, W.; ACHETE, C. A. Amorphous hydrogenated carbon films as barrier for gas permeation through polymer films. Diamond and Related Materials, v. 9, n. 12, p. 1971-1978, Dez 2000. ISSN 0925-9635.**

- 20 **D'AGOSTINHO. Plasma deposition, treatment and etching of polymers. Londres: 1990.**
- 21 **ABBAS, G. A.; MCLAUGHLIN, J. A.; HARKIN-JONES, E. A study of ta-C, a-C : H and Si-a : C : H thin films on polymer substrates as a gas barrier. Diamond and Related Materials, v. 13, n. 4-8, p. 1342-1345, Abr 2004. ISSN 0925-9635.**
- 22 **GOSWAMI, R.; JANA, T.; RAY, S. Transparent polymer and diamond-like hydrogenated amorphous carbon thin films by PECVD technique. Journal of Physics D-Applied Physics, v. 41, n. 15, p. 155413, Ago 2008. ISSN 0022-3727.**
- 23 **ROMAO, W.; SPINACE, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. Poly(Ethylene Terephthalate), PET. A Review on the Synthesis Processes, Degradation Mechanisms and its Recycling. Polimeros-Ciencia E Tecnologia, v. 19, n. 2, p. 121-132, Apr-Jun 2009. ISSN 0104-1428. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000267413300008 >.**
- 24 **PACI, M.; LA MANTIA, F. P. Competition between degradation and chain extension during processing of reclaimed poly(ethylene terephthalate). Polymer Degradation and Stability, v. 61, n. 3, p. 417-420, 1998. ISSN 0141-3910.**
- 25 **ROMAO, W. et al. Poly (ethylene terephthalate) thermo-mechanical and thermo-oxidative degradation mechanisms. Polymer Degradation and Stability, v. 94, n. 10, p. 1849-1859, Out 2009. ISSN 0141-3910.**
- 26 **XU, X. F. et al. Degradation of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites during melt extrusion: Effect of clay catalysis and chain extension. Polymer Degradation and Stability, v. 94, n. 1, p. 113-123, Jan 2009. ISSN 0141-3910.**
- 27 **THOMPSON, R. C. et al. Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends. Philosophical Transactions of the Royal Society B-Biological Sciences, v. 364, n. 1526, p. 2153-2166, Jul 2009. ISSN 0962-8436.**
- 28 **MOORE, C. Trashed - Across the pacific ocean, plastics, plastics, everywhere. Natural History, v. 112, n. 9, p. 46-51, Nov 2003. ISSN 0028-0712.**
- 29 **Plastics Europe. An analysis of European latest plastics production, demand and waste data. 2013.**
- 30 **ABIPLAST. A Indústria de Transformados Plásticos. Desempenho 2013.Expectativas para 2014., 2013.**

- 31 \_\_\_\_\_ . Perfil 2013. 2013. Disponível em: < <http://www.abiplast.org.br/site/publicacoes> >.
- 32 RISCH, S. J. Food Packaging History and Innovations. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 57, n. 18, p. 8089-8092, Set 2009. ISSN 0021-8561.
- 33 MAGRINI, A. et al. Impactos Ambientais causados pelos Plásticos. Uma discussão abrangente sobre os mitos e os dados científicos. Rio de Janeiro: E-Papers, 2012. 296 ISBN 978-885-7650-341-5.
- 34 ABRE. Associação Brasileira de Embalagem. Disponível em: < <http://www.abre.org.br/setor/apresentacao-do-setor/a-embalagem/> >. Acesso em: setembro de 2014.
- 35 ASHLEY, R. J.; COCHRAN, M. A.; ALLEN, K. W. Adhesives in Packaging. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 15, n. 2, p. 101-108, Apr 1995. ISSN 0143-7496.
- 36 ABNT NBR 10004. Resíduos sólidos – Classificação. 2004.
- 37 LINO, F. A. M.; ISMAIL, K. A. R. Alternative treatments for the municipal solid waste and domestic sewage in Campinas, Brazil. *Resources Conservation and Recycling*, v. 81, p. 24-30, Dec 2013. ISSN 0921-3449.
- 38 Municipal Solid Waste (MSW) in the United States: Facts and Figures. United States Environmental Protection Agency, Disponível em: < <http://www.epa.gov/solidwaste/nonhaz/municipal/msw99.htm> >. Acesso em: outubro de 2014.
- 39 ABRELPE. Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil, 2013. Disponível em: < <http://www.abrelpe.org.br/> >. Acesso em: outubro de 2014.
- 40 JACOBI, P. R.; BESEN, G. R. Gestão de resíduos sólidos em São Paulo: desafios da sustentabilidade. *Estudos avançados*, v. 71, n. 25, 2011.
- 41 PINHEIRO, A. A.; SILVEIRA, T. D. A.; PEREIRA, F. C. Quantificação dos resíduos sólidos gerados no município de Picuí/PB. *Revista Brasileira de Gestão Ambiental*, v. 6, n. 1, p. 16-20, 2012. ISSN 2317-3122.
- 42 CEMPRE. Pesquisa Ciclosoft 2012: Radiografando a Coleta Seletiva. Compromisso Empresarial para a Reciclagem, 2012. Disponível em: <

<http://cempre.org.br/artigo-publicacao/artigos> >. Acesso em: outubro de 2014.

- 43 LUIJSTERBURG, B.; GOOSSENS, H. Assessment of plastic packaging waste: Material origin, methods, properties. *Resources Conservation and Recycling*, v. 85, p. 88-97, Apr 2014. ISSN 0921-3449.
- 44 LAZAREVIC, D. et al. Plastic waste management in the context of a European recycling society: Comparing results and uncertainties in a life cycle perspective. *Resources Conservation and Recycling*, v. 55, n. 2, p. 246-259, Dec 2010. ISSN 0921-3449.
- 45 CATALÁ, R.; GAVARA, R. Migración de componentes y residuos de envases en contacto con alimentos. Valência 2002. ISBN 84-920942-4-9.
- 46 WELLE, F. Develop a food grade HDPE recycling process. The Waste & Resources Action Programme, 2005. 137 ISBN 1-84405-225-7.
- 47 WELLE, F. Is PET bottle-to-bottle recycling safe? Evaluation of post-consumer recycling processes according to the EFSA guidelines. *Resources Conservation and Recycling*, v. 73, p. 41-45, 2013. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000317702600006 >.
- 48 BAYER, F. L. Polyethylene terephthalate recycling for food-contact applications: testing, safety and technologies: a global perspective. *Food Additives and Contaminants Part a-Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment*, v. 19, p. 111-134, 2002. ISSN 1944-0049.
- 49 FRANZ, R.; WELLE, F. Recycled poly(ethylene terephthalate) for direct food contact applications: challenge test of an inline recycling process. *Food Additives and Contaminants*, v. 19, n. 5, p. 502-511, May 2002. ISSN 0265-203X. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000175338000010 >.
- 50 NASSER, A. L. M. et al. Identification of oligomers in polyethyleneterephthalate bottles for mineral water and fruit juice - Development and validation of a high-performance liquid chromatographic method for the determination of first series cyclic trimer. *Journal of Chromatography A*, v. 1097, n. 1-2, p. 130-137, Dec 2005. ISSN 0021-9673.
- 51 EVANDRI, M. G.; TUCCI, P.; BOLLE, P. Toxicological evaluation of commercial mineral water bottled in polyethylene terephthalate: a cytogenetic approach with *Allium cepa*. *Food Additives and Contaminants*, v. 17, n. 12, p. 1037-1045, Dec 2000. ISSN 0265-203X.
- 52 MÍDIO, A. F.; MARTINS, D. I. Toxicologia de alimentos. Varela-SP: 2000. 295



- 53 BILES, J. E. et al. Determination of bisphenol-A in reusable polycarbonate food-contact plastics and migration to food-simulating liquids (vol 45, pg 3541, 1997). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 46, n. 7, p. 2894-2894, Jul 1998. ISSN 0021-8561.
- 54 LOPEZ-CERVANTES, J.; PASEIRO-LOSADA, P. Determination of bisphenol A in, and its migration from, PVC stretch film used for food packaging. *Food Additives and Contaminants*, v. 20, n. 6, p. 596-606, Jun 2003. ISSN 0265-203X.
- 55 SUNGUR, S.; KOROGLU, M.; OZKAN, A. Determination of bisphenol a migrating from canned food and beverages in markets. *Food Chemistry*, v. 142, p. 87-91, Jan 2014. ISSN 0308-8146.
- 56 MANSILHA, C. et al. Bisphenol A migration from plastic materials: direct insight of ecotoxicity in *Daphnia magna*. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 20, n. 9, p. 6007-6018, Sep 2013. ISSN 0944-1344.
- 57 PEROU, A. L.; VERGNAUD, J. M. Process of contaminant transfers during coextrusion of food packages made from recycled layer and virgin polymer layer. *Plastics Rubber and Composites*, v. 28, n. 2, p. 74-79, 1999. ISSN 1465-8011. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000082925300005 >.
- 58 PENNARUN, P. Y.; DOLE, P.; FEIGENBAUM, A. Functional barriers in PET recycled bottles. Part I. Determination of diffusion coefficients in bioriented PET with and without contact with food simulants. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 92, n. 5, p. 2845-2858, Jun 2004. ISSN 0021-8995.
- 59 FEIGENBAUM, A. et al. Functional barriers: Properties and evaluation. *Food Additives and Contaminants*, v. 22, n. 10, p. 956-967, Oct 2005. ISSN 0265-203X.
- 60 ANVISA. Resolução RDC nº 17, de 17 de março 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.,
- 61 \_\_\_\_\_. Resolução RDC nº 91, de 11 de maio de 2001. Aprova o Regulamento Técnico - Critérios Gerais e Classificação de Materiais para Embalagens e Equipamentos em Contato com Alimentos constante do Anexo desta Resolução.,
- 62 Diretiva (90/128/CEE). DIRECTIVA DA COMISSÃO de 23 de Fevereiro de 1990 relativa aos materiais e objectos de matéria plástica destinados a entrar em contacto com os géneros alimentícios.

- 63 **DIRECTIVA 97/48/CE DA COMISSÃO de 29 de Julho de 1997 que altera pela segunda vez a Directiva 82/711/CEE do Conselho que estabelece as regras de base necessárias à verificação da migração dos constituintes dos materiais e objectos em matéria plástica destinados a entrar em contacto com os géneros alimentícios.**
- 64 **FDA. Food Additives; Threshold of Regulation for Substances Used in Food-Contact Article., 1995.**
- 65 **MERCOSUR/GMC/RES.Nº32/07. Reglamento técnico mercosur sobre “lista positiva de aditivos para materiales plásticos destinados a la elaboración de envases y equipamientos en contacto con alimentos” (derogación de las res. gmc nº 95/94 y 50/01).**
- 66 **ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: < <http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Alimentos/Assuntos+de+Interesse/Embalagens> >. Acesso em: outubro de 2014.**
- 67 **BAEZ, E. V. et al. Degradation of poly(ethylene terephthalate) waste with dimethyl tin distanoxane as a catalyst. Journal of Applied Polymer Science, v. 130, n. 5, p. 3482-3488, Dec 2013. ISSN 0021-8995.**
- 68 **ABIPET. Associação Brasileira da Indústria do PET. Panorama 2013., Disponível em: < <http://www.abipet.org.br/index.html?method=mostrarInstitucional&id=36> >. Acesso em: setembro de 2014.**
- 69 **ACHILIAS, D. S. et al. Effect of silica nanoparticles on solid state polymerization of poly(ethylene terephthalate). European Polymer Journal, v. 44, n. 10, p. 3096-3107, Oct 2008. ISSN 0014-3057.**
- 70 **AWAJA, F.; PAVEL, D. Recycling of PET. European Polymer Journal, v. 41, n. 7, p. 1453-1477, Jul 2005. ISSN 0014-3057.**
- 71 **SPINACE, M. A. D.; DE PAOLI, M. A. The technology of polymer recycling. Química Nova, v. 28, n. 1, p. 65-72, Jan-Feb 2005. ISSN 0100-4042.**
- 72 **WELLE, F. Decontamination efficiency of a new post-consumer poly(ethylene terephthalate) (PET) recycling concept. Food Additives and Contaminants, v. 25, n. 1, p. 123-131, 2008. ISSN 0265-203X.**
- 73 **ZAMPAROLLI, D.; JORGE, C. PET reciclado grau alimento promete revolução. Revista Plástico Moderno, p. 33-40, 2008.**

- 74 **MANCINI, S.** A garrafa de Pet 100% reciclada. Sorocaba, 2013. Disponível em: < <http://www.cruzeiroadosul.inf.br/materia/495904/a-garrafa-de-pet-100-reciclada> >. Acesso em: Setembro de 2014.
- 75 **KOSIOR, E.** Recycling process for polyethylene therephtalate (PET). WO 2008/017843A1 2008.
- 76 **SANTOS, A. S. F.; AGNELLI, J. A. M.; MANRICH, S.** Processo de descontaminação de poliéster reciclado e uso do mesmo. PCT/BR05/000117 2005.
- 77 **KREHULA, L. K. et al.** Cleaning efficiency of poly(ethylene terephthalate) washing procedure in recycling process. Journal of Elastomers and Plastics, v. 45, n. 5, p. 429-444, Sep 2013. ISSN 0095-2443.
- 78 **DEVLIEGHERE, F. et al.** Evaluation, modelling and optimization of the cleaning process of contaminated plastic food refillables. Food Additives and Contaminants, v. 14, n. 6-7, p. 671-683, Aug-Oct 1997. ISSN 0265-203X.
- 79 **DIMITROV, N. et al.** Analysis of recycled PET bottles products by pyrolysis-gas chromatography. Polymer Degradation and Stability, v. 98, n. 5, p. 972-979, May 2013. ISSN 0141-3910. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000318379200007 >.
- 80 **PIRINGER, O. et al.** Migration from food packaging containing a functional barrier: Mathematical and experimental evaluation. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 46, n. 4, p. 1532-1538, Apr 1998. ISSN 0021-8561. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000073312000059 >.
- 81 **CRIPPA, A.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; AMICO, S. C.** Performance of multilayer films of thermoformed packages. Polimeros-Ciencia E Tecnologia, v. 17, n. 3, p. 188-193, Jul-Sep 2007. ISSN 0104-1428.
- 82 **FRANZ, R.; MAUER, A.; WELLE, F.** European survey on post-consumer poly(ethylene terephthalate) (PET) materials to determine contamination levels and maximum consumer exposure from food packages made from recycled PET. Food Additives and Contaminants, v. 21, n. 3, p. 265-286, Mar 2004. ISSN 0265-203X.
- 83 **FEIGENBAUM, A.; LAOUBI, S.; VERGNAUD, J. M.** Kinetics of diffusion of a pollutant from a recycled polymer through a functional barrier: Recycling plastics for food packaging. Journal of Applied Polymer Science, v. 66, n. 3, p. 597-607, Oct 1997. ISSN 0021-8995.
- 84 **FRANZ, R. et al.** Study of functional barrier properties of multilayer recycled poly(ethylene terephthalate) bottles for soft drinks. Journal of

Agricultural and Food Chemistry, v. 44, n. 3, p. 892-897, Mar 1996. ISSN 0021-8561. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1996UB13000044 >.

- 85 NICHOLS, C. S.; MOORE, T. C. Food quality polyester recycling. WO 00/77071A1 2000.
- 86 SHIRAKURA, A. et al. Diamond-like carbon films for PET bottles and medical applications. Thin Solid Films, v. 494, n. 1-2, p. 84-91, Jan 2006. ISSN 0040-6090. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000233785600018 >.
- 87 SUZUKI, T.; KODAMA, H. Diamond-like carbon films synthesized under atmospheric pressure synthesized on PET substrates. Diamond and Related Materials, v. 18, n. 5-8, p. 990-994, May-Aug 2009. ISSN 0925-9635. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000267737000065 >.
- 88 STAN, G. E. et al. Polymer-like and diamond-like carbon coatings prepared by rf-pecvd for biomedical applications. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, v. 5, n. 3, p. 705-718, Jul-Sep 2010. ISSN 1842-3582. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000284001000004 >.
- 89 OLIVEIRA, É. C.; CRUZ, S. A.; AGUIAR, P. H. L. Effect of PECVD Deposition Parameters on the DLC/PLC Composition of a-C:H Thin Films. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 23, n. 9, p. 1657-1662, Sep 2012. ISSN 0103-5053. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000310015100011 >.
- 90 STARYGA, E.; BAK, G. W. Relation between physical structure and electrical properties of diamond-like carbon thin films. Diamond and Related Materials, v. 14, n. 1, p. 23-34, Jan 2005. ISSN 0925-9635. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000225302100005 >.
- 91 VON KEUDELL, A. Formation of polymer-like hydrocarbon films from radical beams of methyl and atomic hydrogen. Thin Solid Films, v. 402, n. 1-2, p. 1-37, Jan 2002. ISSN 0040-6090. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000173378900001 >.
- 92 ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. Materials Science & Engineering R-Reports, v. 37, n. 4-6, p. 129-281, May 2002. ISSN 0927-796X. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000176298100001 >.
- 93 ZHANG, L. et al. Polymeric amorphous carbon films with an extended range of optical gaps. Diamond and Related Materials, v. 37, p. 29-36, Aug 2013. ISSN 0925-9635. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000321536900004 >.

- 94 CHAN, C. M.; KO, T. M.; HIRAOKA, H. Polymer surface modification by plasmas and photons. *Surface Science Reports*, v. 24, n. 1-2, p. 3-54, 1996. ISSN 0167-5729.
- 95 BOGAERTS, A. et al. Gas discharge plasmas and their applications. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, v. 57, n. 4, p. 609-658, Apr 2002. ISSN 0584-8547.
- 96 GAMAN, S. et al. Diamond and polymeric-like films prepared by PECVD method. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, v. 9, n. 5, p. 1450-1453, May 2007. ISSN 1454-4164. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000246866900055 >.
- 97 DENG, X. R. et al. Effect of hydrogen flow on the properties of hydrogenated amorphous carbon films fabricated by electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition. *Surface & Coatings Technology*, v. 206, n. 5, p. 1007-1010, Nov 2011. ISSN 0257-8972. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000297877800055 >.
- 98 GUO, C. T.; CHEN, P. C. Amorphous hydrogenated carbon coatings on IC packaging mold by ECR-CVD system. *Applied Surface Science*, v. 253, n. 23, p. 9191-9197, Sep 2007. ISSN 0169-4332. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000249834900024 >.
- 99 NAIMA, B.; NASSER, B. Revêtement barriere depose par plasma comprenant au moins trois couches, procede d'obtention d'un tel revêtement et recipient revetu d'un tel revêtement. France. 2918301. 2007.
- 100 OGINO, A.; NAGATSU, M. Gas barrier properties of hydrogenated amorphous carbon films coated on polymers by surface-wave plasma chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, v. 515, n. 7-8, p. 3597-3601, Feb 2007. ISSN 0040-6090. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000244825100045 >.
- 101 MATTIOLI, S. et al. Structure, gas-barrier properties and overall migration of poly(lactic acid) films coated with hydrogenated amorphous carbon layers. *Carbon*, v. 63, p. 274-282, Nov 2013. ISSN 0008-6223. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000324845400029 >.
- 102 AGUIAR, P. H. L.; OLIVEIRA, E. C.; CRUZ, S. A. Modification of clarified polypropylene by oxygen plasma to improve the adhesion of thin amorphous hydrogenated carbon films deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Polymer Engineering and Science*, v. 53, n. 5, p. 1065-1072, May 2013. ISSN 0032-3888. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000317932200019 >.
- 103 CRUZ, S. A. et al. Superficial Modification in Recycled PET by Plasma Etching for Food Packaging. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 115,

n. 5, p. 2728-2733, Mar 2010. ISSN 0021-8995. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000274114000026 >.

- 104 AGUIAR, P. H. L.; VIDOTTI, S. E.; CRUZ, S. A. The Effects of Accelerated Aging and Contact with Food Simulants on the Adhesion of Amorphous Hydrogenated Carbon Films Deposited on Clarified Polypropylene. *Journal of Adhesion*, v. 89, n. 8, p. 611-628, Aug 2013. ISSN 0021-8464.
- 105 CRUZ, S. A.; ZANIN, M.; DE MORAES, M. A. B. Accelerated Aging and Contact with Food Simulants in Adhesion of Amorphous Hydrogenated Carbon Films Obtained by the PECVD Process from Recycled PET from Packaging. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 111, n. 1, p. 281-290, Jan 2009. ISSN 0021-8995. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000261152400034 >.
- 106 VALENTE, A. L. P.; AUGUSTO, F. SPME, solid phase micro-extraction. *Química Nova*, v. 23, n. 4, p. 523-530, Jul-Aug 2000. ISSN 0100-4042.
- 107 GONZÁLES, V. F. *Cromatografía: Fundamentos y Practica*. Zaragoza: Universidad de Zaragoza, 1997. 227
- 108 PINHO, G. P. et al. Matrix effect in pesticide quantification by gas chromatography. *Química Nova*, v. 32, n. 4, p. 987-995, 2009. ISSN 0100-4042.
- 109 KOMATSU, E.; VAZ, J. M. Parameter optimization for pesticide multiresidue determination using SPME in water samples. *Química Nova*, v. 27, n. 5, p. 720-724, Sep-Oct 2004. ISSN 0100-4042.
- 110 DOPICO-GARCIA, M. S.; LOPEZ-VILARINO, J. M.; GONZALEZ-RODRIGUEZ, M. V. Determination of antioxidant migration levels from low-density polyethylene films into food simulants. *Journal of Chromatography A*, v. 1018, n. 1, p. 53-62, Nov 7 2003. ISSN 0021-9673.
- 111 BENTAYEB, K. et al. Direct determination of carnosic acid in a new active packaging based on natural extract of rosemary. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 389, n. 6, p. 1989-1996, Nov 2007. ISSN 1618-2642.
- 112 HO, T. S.; PEDERSEN-BJERGAARD, S.; RASMUSSEN, K. E. Recovery, enrichment and selectivity in liquid-phase microextraction - Comparison with conventional liquid-liquid extraction. *Journal of Chromatography A*, v. 963, n. 1-2, p. 3-17, Jul 2002. ISSN 0021-9673.
- 113 HASHEMI, M.; JAHANSHAHI, N.; HABIBI, A. Application of ultrasound-assisted emulsification microextraction for determination of benzene,

toluene, ethylbenzene and o-xylene in water samples by gas chromatography. *Desalination*, v. 288, p. 93-97, Mar 2012. ISSN 0011-9164.

- 114 **SARAFRAZ-YAZDI, A.; AMIRI, A. H.; ES'HAGHI, Z.** Separation and determination of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene compounds in water using directly suspended droplet microextraction coupled with gas chromatography-flame ionization detector. *Talanta*, v. 78, n. 3, p. 936-941, May 2009. ISSN 0039-9140.
- 115 **EZQUERRO, O.; PONS, B.; TENA, M. T.** Multiple headspace solid-phase microextraction for the quantitative determination of volatile organic compounds in multilayer packagings. *Journal of Chromatography A*, v. 999, n. 1-2, p. 155-164, May 2003. ISSN 0021-9673.
- 116 **FELIX, J. S.; ALFARO, P.; NERIN, C.** Pros and cons of analytical methods to quantify surrogate contaminants from the challenge test in recycled polyethylene terephthalate. *Analytica Chimica Acta*, v. 687, n. 1, p. 67-74, Feb 2011. ISSN 0003-2670.
- 117 **RASMUSSEN, K. E.; PEDERSEN-BIERGAARD, S.** Developments in hollow fibre-based, liquid-phase microextraction. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, v. 23, n. 1, p. 1-10, Jan 2004. ISSN 0165-9936.
- 118 **MORAES DE OLIVEIRA, A. R. et al.** Liquid-phase microextraction (LPME): Fundamentals and applications to the analysis of drugs in biological samples. *Química Nova*, v. 31, n. 3, p. 637-644, 2008. ISSN 0100-4042.
- 119 **VORA-ADISAK, N.; VARANUSUPAKUL, P.** A simple supported liquid hollow fiber membrane microextraction for sample preparation of trihalomethanes in water samples. *Journal of Chromatography A*, v. 1121, n. 2, p. 236-241, Jul 2006. ISSN 0021-9673.
- 120 **ROSERO, M. M. et al.** Solventless Microextraction Techniques for Determination of Trihalomethanes by Gas Chromatography in Drinking Water. *Water Air and Soil Pollution*, v. 223, n. 2, p. 667-678, Feb 2012. ISSN 0049-6979.
- 121 **PEZO, D.; SALAFRANCA, J.; NERIN, C.** Development of an automatic multiple dynamic hollow fibre liquid-phase microextraction procedure for specific migration analysis of new active food packagings containing essential oils. *Journal of Chromatography A*, v. 1174, n. 1-2, p. 85-94, Dec 7 2007. ISSN 0021-9673.
- 122 **PAOLI, M.-A. D.** Degradação e estabilização de Polímeros. 2ª versão on-line - 2008,

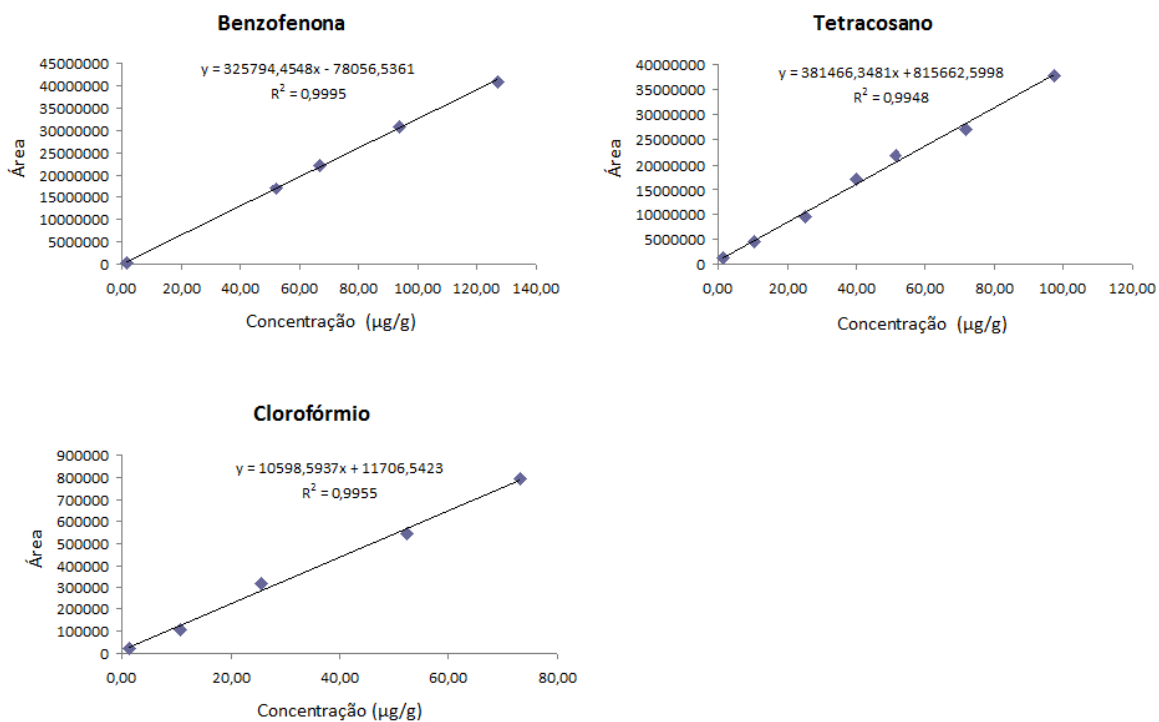
- 123 **ASSADI, R.; COLIN, X.; VERDU, J.** Irreversible structural changes during PET recycling by extrusion. *Polymer*, v. 45, n. 13, p. 4403-4412, Jun 2004. ISSN 0032-3861.
- 124 **TORRES, N.; ROBIN, J. J.; BOUTEVIN, B.** Study of thermal and mechanical properties of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate) before and after injection molding. *European Polymer Journal*, v. 36, n. 10, p. 2075-2080, Oct 2000. ISSN 0014-3057.
- 125 **MENDES, L. C.; PEREIRA, P. S. C.** Solid State Polymerization: Its Action on Thermal and Rheological Properties of PET/PC Reactive Blends. *Polimeros-Ciencia E Tecnologia*, v. 23, n. 3, p. 298-304, May-Jun 2013. ISSN 0104-1428.
- 126 **OLIVEIRA, F. C. S. D.** PÓS-CONDENSAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO: UMA ABORDAGEM PARA A RECICLAGEM DO PET. 2011. (Mestrado). Universidade Federal do ABC, Santo André-SP.
- 127 **TRIANAFYLLOU, V. I. et al.** Studies on the usability of recycled PET for food packaging applications. *European Food Research and Technology*, v. 215, n. 3, p. 243-248, Sep 2002. ISSN 1438-2377.
- 128 **S. MANRICH et al.** Lavadora e secadora para materiais poliméricos, Patente UM 7901580, 1999.
- 129 **RISTEIN, J. et al.** A comparative analysis of a-C : H by infrared spectroscopy and mass selected thermal effusion. *Journal of Applied Physics*, v. 84, n. 7, p. 3836-3847, Oct 1998. ISSN 0021-8979. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000076184800055 >.
- 130 **TRASFERETTI, B. C.; DAVANZO, C. U.** Introduction to the specular reflection and reflection-absorption techniques in the infrared: (1) specular reflection. *Química Nova*, v. 24, n. 1, p. 94-98, Jan-Feb 2001. ISSN 0100-4042.
- 131 **TAMOR, M. A.; VASSELL, W. C.** Raman fingerprinting of amorphous-carbon films *Journal of Applied Physics*, v. 76, n. 6, p. 3823-3830, Sep 1994. ISSN 0021-8979.
- 132 **ASTM.** American society for testing and materials. Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test. Designation: D 3359 – 09, 2009.
- 133 **RIBANI, M. et al.** Validation for chromatographic and electrophoretic methods. *Química Nova*, v. 27, n. 5, p. 771-780, Sep-Oct 2004. ISSN 0100-4042.



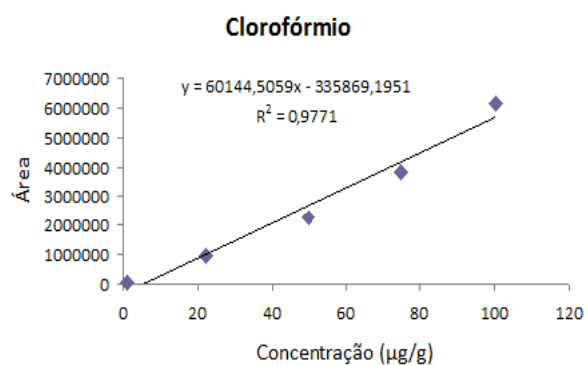
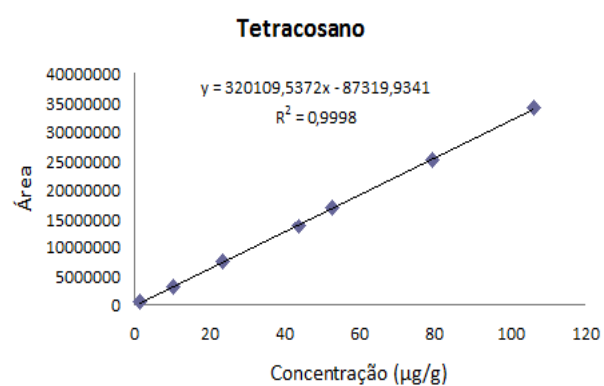
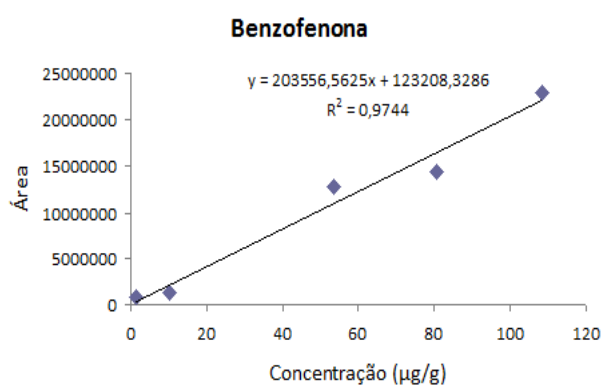
- 134 CHEMSPIDER. Disponível em: < <http://www.chemspider.com/> >. Acesso em: Julho de 2012.
- 135 PEDERSEN-BJERGAARD, S.; RASMUSSEN, K. E. Liquid-phase microextraction with porous hollow fibers, a miniaturized and highly flexible format for liquid-liquid extraction. *Journal of Chromatography A*, v. 1184, n. 1-2, p. 132-142, Mar 2008. ISSN 0021-9673.
- 136 FRANZ, R.; BAYER, F.; WELLE, F. Guidance and criteria for safe recycling of post consumer PET into new food packaging applications. European Commission, 2004.
- 137 RYU, H. J.; KIM, S. H.; HONG, S. H. Effect of deposition pressure on bonding nature in hydrogenated amorphous carbon films processed by electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, v. 277, n. 1-2, p. 57-63, Jan 2000. ISSN 0921-5093. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000084607600008 >.
- 138 CHENG, Y. H. et al. On the deposition mechanism of a-C : H films by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Surface & Coatings Technology*, v. 135, n. 1, p. 27-33, Dec 2000. ISSN 0257-8972. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000166238200005 >.
- 139 GHODSELAHI, T.; VESAGHI, M. A. Polymeric like carbon films prepared from liquid gas and the effect of nitrogen. *Applied Surface Science*, v. 254, n. 20, p. 6441-6445, Aug 2008. ISSN 0169-4332.
- 140 FEDOSENKO, G. et al. Comparison of diamond-like carbon films synthesized by 2.45 GHz microwave and 13.56 MHz multi-jet radiofrequency plasma sources. *Diamond and related materials*, v. 10, n. 3-7, p. 920-926, Mar-Jul 2001. ISSN 0925-9635.
- 141 DOUGLAS A. SKOOG; F. JAMES HOLLER; NIEMAN, T. A. *Princípios de Análises Instrumental*. Bookman Companhia editora LTDA. 2002.
- 142 SANTOS, N. M. et al. Mechanical and Tribological Properties of a-C:H:F Thin Films. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, v. 26, n. 7, p. 2525-2528, Jul 2013. ISSN 1557-1939. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000323923800034 >.
- 143 OZEKI, K.; HIRAKURI, K. K. The effect of nitrogen and oxygen plasma on the wear properties and adhesion strength of the diamond-like carbon film coated on PTFE. *Applied Surface Science*, v. 254, n. 6, p. 1614-1621, Jan 2008. ISSN 0169-4332. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000252565000012 >.

- 144 **YASUDA, H. Plasma Polymerization. Orlando: Academic Press, 1985.**
- 145 **SANDRO D. MANCINI; BEZERRA, M. N.; ZANIN, M. Reciclagem de PET Advindo de Garrafas de Refrigerante Pós-Consumo. Polímeros: ciência e tecnologia, 1998.**
- 146 **MANCINI,, S. D.; ZANIN,, M. Recyclability of Pet from Virgin Resin. Materials Research, v. 2, n. 1, p. 33-38, 1999.**
- 147 **ACAR, I.; POZAN, G. S.; OZGUMUS, S. Thermal oxidative degradation kinetics and thermal properties of poly(ethylene terephthalate) modified with poly(lactic acid). Journal of Applied Polymer Science, v. 109, n. 5, p. 2747-2755, Sep 2008. ISSN 0021-8995.**
- 148 **LAYS B. FITARONI et al. Thermal stability of polypropylene–montmorillonite clay nanocomposites: Limitation of the thermogravimetric analysis. Polymer Degradation and Stability, v. 111, p. 102-108, 2015.**
- 149 **MANCINI, S. D. et al. Additional steps in mechanical recycling of PET. Journal of Cleaner Production, v. 18, p. 92-100, 2010.**

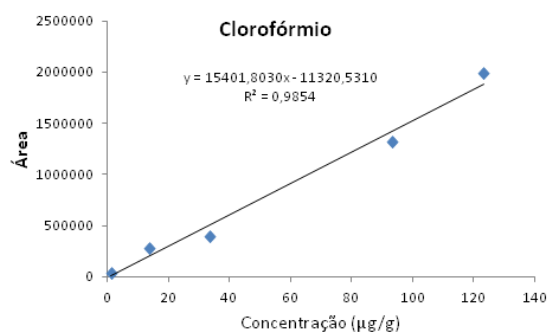
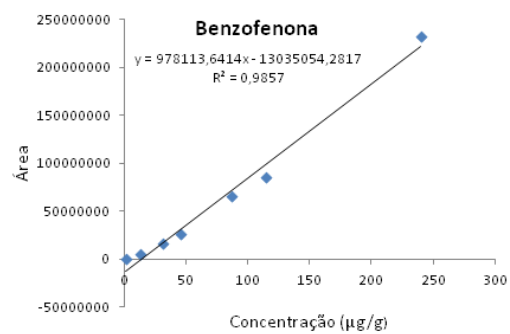
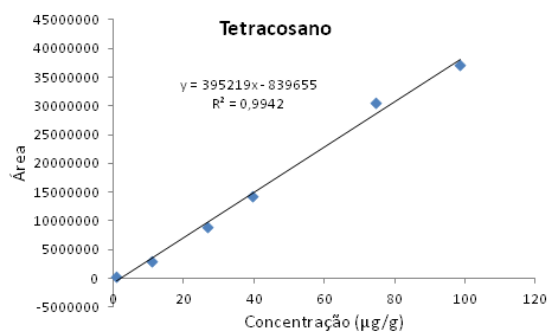
**APÊNDICE A** - Curvas de calibração obtidas por CG-FID e CG-ECD para cada contaminante na avaliação do solvente orgânico 2-octanona.



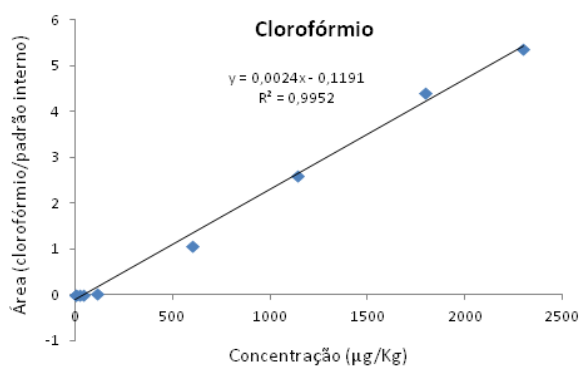
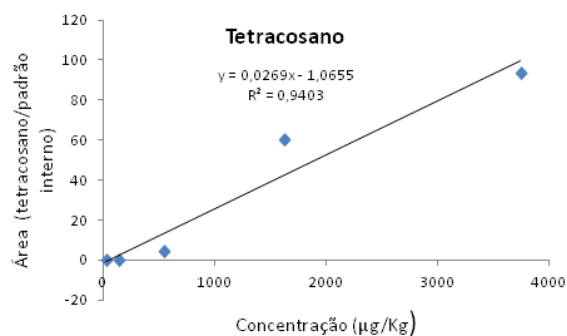
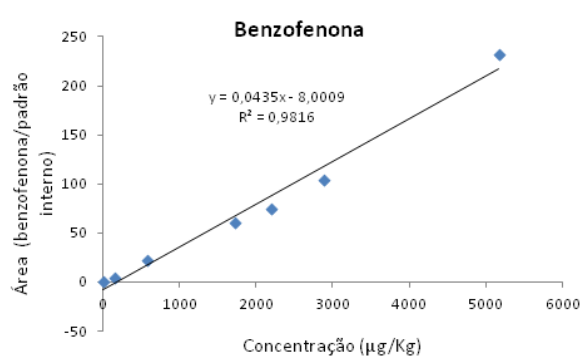
**APÊNDICE B** - Curvas de calibração obtidas por CG-FID e CG-ECD para cada contaminante na avaliação do solvente orgânico 1-heptanol.



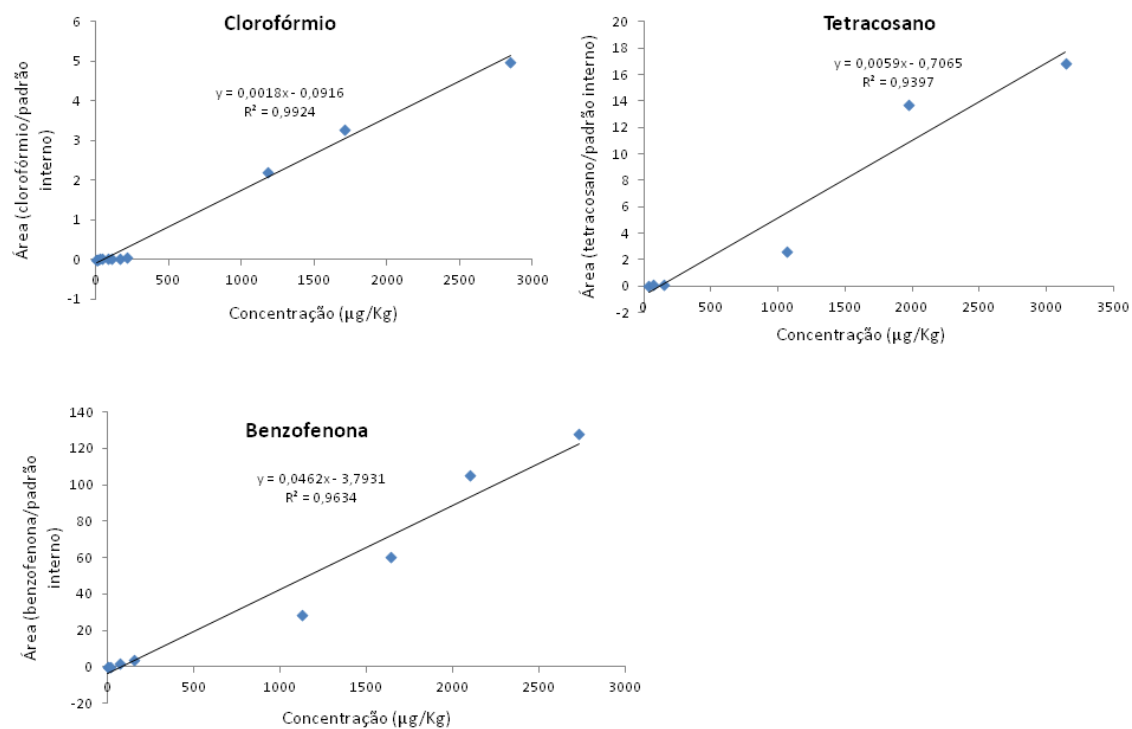
**APÊNDICE C** - Curvas de calibração obtidas por CG-FID e CG-ECD após microextração por HF-LPME para cada contaminante na avaliação do solvente orgânico éter-dibutílico.



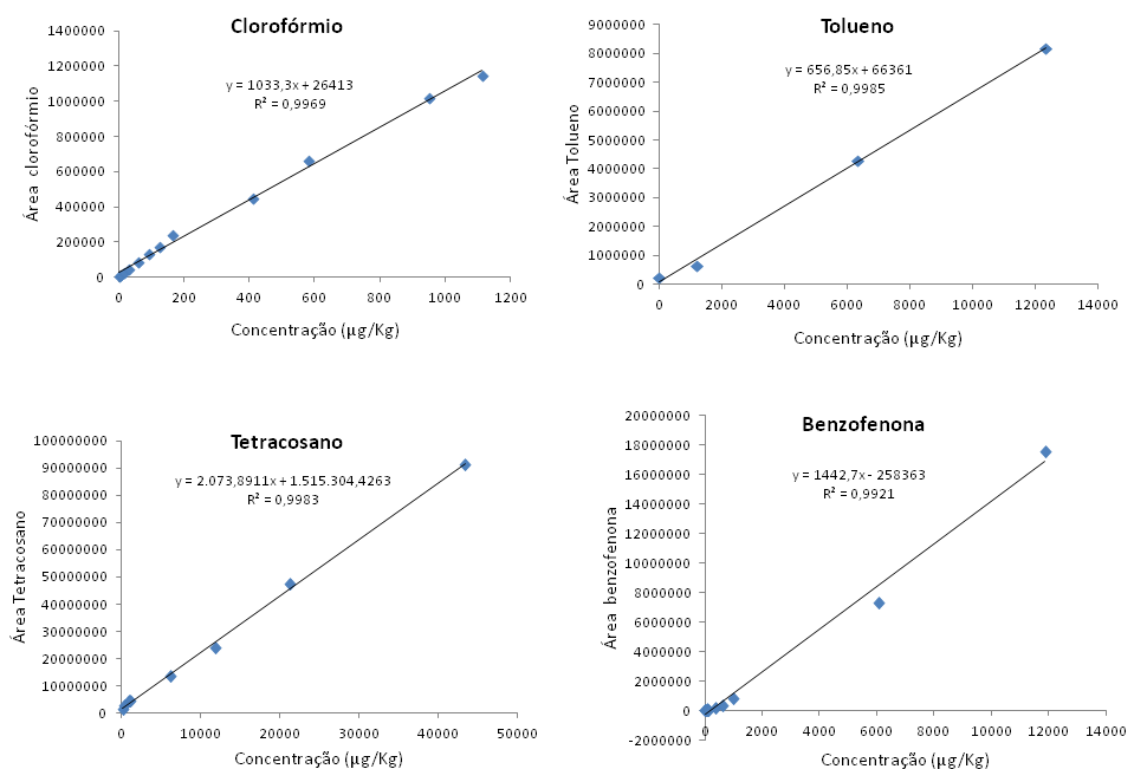
**APÊNDICE D** - Curvas de calibração para simulante etanol 10% obtidas após microextração usando éter dibutílico através da HF-LPME seguidos das análises por GC-FID/ECD.



**APÊNDICE E** - Curvas de calibração para simulante ácido acético 3% obtidas após microextração usando éter dibutílico através da HF-LPME seguidos das análises por GC-FID/ECD.

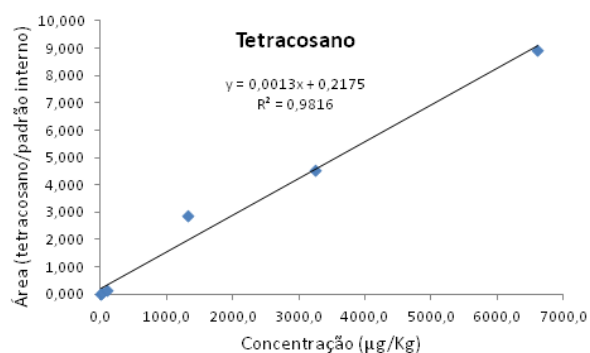
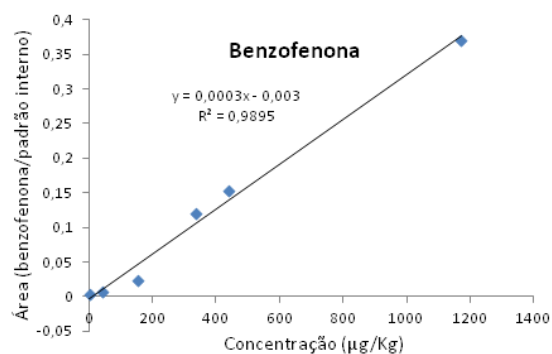
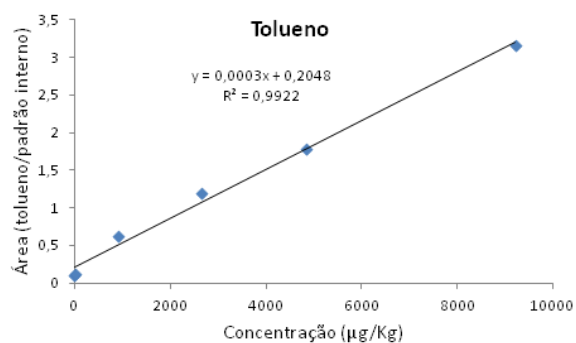


**APÊNDICE F-** Curvas de calibração para simulante isooctano obtidas após injeção direta por CG-MS e CG-ECD.

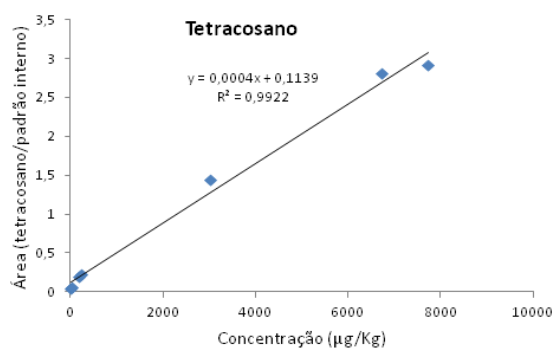
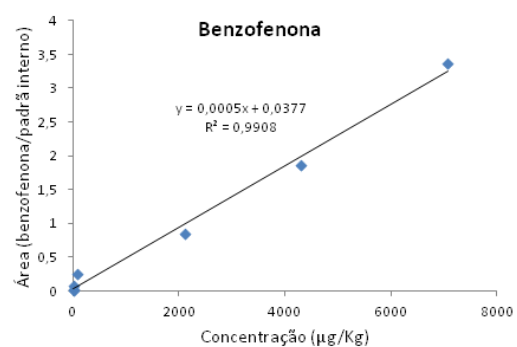
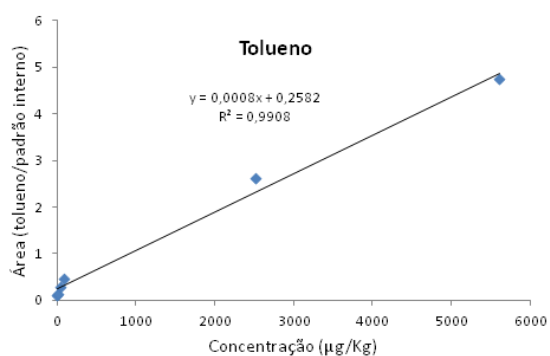




**APÊNDICE G-** Curvas de calibração para simulante etanol 10% obtidas após pré-concentração por SPME injeção por CG-MS.



**APÊNDICE H-** Curvas de calibração para simulante ácido acético 3% obtidas após pré-concentração por SPME e injeção por CG-MS



**APÊNDICE I** - Derivadas ( $dm/dT$ ) obtidos por análises de TGA para as amostras de PET, PETc, PETcr, PETr, PETp e PETncp.