

CENTRO UNIVERSITÁRIO FEEVALE
BACHARELADO ENGENHARIA INDUSTRIAL
HABILITAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL QUÍMICA
CONCENTRAÇÃO DESENVOLVIMENTO DE MATÉRIAS PRIMAS

PAOLA MOMBACH DIETRICH

CARACTERIZAÇÃO DE EMBALAGENS
MULTICAMADAS PARA USO EM *PET FOOD*

Novo Hamburgo
2009

PAOLA MOMBACH DIETRICH

**CARACTERIZAÇÃO DE EMBALAGENS
MULTICAMADAS PARA USO EM *PET FOOD***

Trabalho realizado no Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas, curso de Engenharia Industrial Química – Habilitação em Desenvolvimento de Matérias-primas, como parte dos requisitos para obtenção do título de graduação em Engenharia Industrial Química.

**Orientador: Nei Sebastião Domingues Júnior
Co-orientadora: Márcia Pires Fortes Ferreira**

**Novo Hamburgo
2009**

PAOLA MOMBACH DIETRICH

Trabalho de Conclusão de Curso Bacharel em Engenharia Industrial Química, com título Caracterização de embalagens multicamadas para uso em *pet food*, submetido ao corpo docente do Centro Universitário Feevale, como requisito necessário para obtenção do título de graduação em Engenharia Industrial Química.

Banca examinadora:

Orientador: Nei Sebastião Domingues Júnior

Cristina Dias Cordella

Olyr Celestino Kreutz

Adriana Benetti Martinelli

Novo Hamburgo, 20.11.2009.

Gostaria de dedicar este trabalho aos meus pais, por todos os exemplos que sempre me passaram, pelo incentivo ao estudo e apoio em todas as etapas da minha vida. Ao meu namorado, Vinícius, pela atenção especial, companheirismo e força na busca dos meus objetivos. Ainda, à minha irmã Bruna, pelo apoio, troca de experiências e incentivo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente à Deus por tudo que oportunizou na minha vida e pelas pessoas que colocou no meu caminho. Agradeço também ao meu companheiro de todas as horas Vinícius, pelo amor, motivação e compreensão. Aos meus pais e irmã, pelo carinho e apoio.

Ao professor Nei, exemplo de profissional, pela experiência, conhecimentos repassados e apoio em todas as etapas deste trabalho.

A empresa Braskem, especialmente à Márcia Pires pela colaboração e apoio, e à todos técnicos do laboratório que tornaram minhas análises possíveis.

Aos amigos, pelas horas de desabafo e pela amizade.

RESUMO

O mercado de embalagens alimentícias encontra-se em expansão e está continuamente em busca de inovações, com investimentos em pesquisas na área de novos materiais. A demanda por filmes plásticos com estruturas multicamadas vem aumentando diante da necessidade de se garantir e melhorar as propriedades relacionadas à conservação dos produtos. Algumas propriedades requeridas para este tipo de embalagens são a barreira ao oxigênio, a barreira ao vapor d'água, barreira a gordura, a resistência a perfurações, entre outros, dependendo do tipo de produto embalado. Os alimentos tipo *pet food*, destinados à animais de estimação como cães e gatos, são encontrados no mercado com características variadas e a eficácia da estrutura de suas embalagens, para proporcionar maior vida útil aos mesmos, está relacionada principalmente com o teor de gordura e com o percentual de água presentes no produto. Os tipos de *pet food super premium* ou *premium* (com maior teores de nutrientes e proteínas) requerem que suas embalagens possuam melhores propriedades de barreira quando comparados aos *pet food* comuns. Dentro deste contexto, faz-se necessário o uso de técnicas de caracterização, tais como Microscopia Óptica (MO), Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), de forma a verificar as camadas constituintes destas embalagens e suas respectivas estruturas. Estas camadas poderão ser então relacionadas aos requisitos necessários, que por sua vez, variam de acordo com os constituintes do produto. Neste estudo enfocaremos a importância do uso destas técnicas de caracterização no segmento de embalagens para *pet food*. Para tanto, amostras adquiridas no mercado passaram por um processo de delaminação com solvente e análise em MO para verificação da estrutura presente nas mesmas. Em seguida, a caracterização dos materiais plásticos constituintes da estrutura foi realizada via DSC e FTIR. Por fim, os resultados obtidos foram base para conclusões sobre a aplicabilidade das técnicas citadas para este segmento e a correlação entre os tipos de ração animal analisados e os materiais encontrados na estrutura de suas embalagens.

Palavras-chave: embalagens multicamada, *pet food*, caracterização.

ABSTRACT

The food packaging market is growing and constantly in pursuit of innovations with investments in researches of new materials. The demand for plastic films with multilayer structures has been increasing on the need to ensure and improve the properties related to conservation of products. Some properties required for this type of packaging are the barrier to oxygen, the barrier to water vapor, barrier fat, puncture resistance, among others. Pet food type intended for pets like dogs and cats is found in the market with various features and the efficiency of its packaging structure, aimed at providing longer life to it, is mainly related to the fat content and the percentage of water present in the product. The types of pet food super premium or premium (with higher levels of nutrients and proteins) require that their packaging have better barrier properties when compared to standard pet food. Within this context, the use of characterization techniques such as Optical Microscopy (MO), Infrared Spectroscopy Fourier Transform (FTIR) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) is necessary in order to examine the constituent layers of such packaging and their respective structures. These layers can then be related to requirements, which in turn, vary according to product quality. In this study we will focus on the importance of using these techniques to characterize the segment of pet food packaging. To this end, samples acquired in the market went through a process of delamination and solvent, MO analysis to verify the structure present in them. Then, the characterization of plastic components of the structure was performed by DSC and FTIR. Finally, the results were the basis for conclusions about the applicability of the techniques mentioned in this segment and the correlation between the types of feed analyzed as well as the materials found in the structure of the packaging.

Keywords: multilayer packaging, pet food, characterization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Velocidade de transformações nos alimentos em função da atividade de água (2).	20
Figura 1.2 - Representação de uma onda senoidal, com indicação da amplitude A, do comprimento λ , e da direção de polarização P (13).	24
Figura 1.3 - Exemplo de espectro de absorção infravermelha de um filme fino de poliestireno (16).	25
Figura 1.4 - Esquema de um espectro FTIR (14).....	27
Figura 1.5 - Esquema óptico de um acessório ATR típico (13).	28
Figura 1.6 - Tipos de materiais poliméricos que podem ser estudados por análise térmica (13)	29
Figura 1.7 - Tipos de estudos que podem ser desenvolvidos com materiais poliméricos por análise térmica (13).	29
Figura 1.8 - Diagrama esquemático do compartimento da amostra na análise de DSC (18)...	30
Figura 1.9 - Curva de DSC de amostra de polietileno tereftalato (PET), registrada a 20°C/min (18).	31
Figura 2.1 - Demonstração do sistema de delaminação.	35
Figura 2.2 - Microscópio utilizado com luz polarizada.	36
Figura 2.3 - Espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier.....	37
Figura 2.4 - Equipamento de DSC TA Instruments modelo Q 1000.	38
Figura 3.1 - Microscopia Óptica da estrutura original da amostra A.	40
Figura 3.2 - Microscopia Óptica da camada interna da amostra A.	40
Figura 3.3 - Microscopia Óptica da estrutura original da amostra B.	41
Figura 3.4 - Microscopia Óptica da camada interna da amostra B.	41
Figura 3.5 - Microscopia Óptica da estrutura original da amostra C.	42
Figura 3.6 - Microscopia Óptica da camada interna da amostra C.	42
Figura 3.7 - Microscopia Óptica da estrutura original da amostra D.	43
Figura 3.8 - Microscopia Óptica da camada interna da amostra D.	43
Figura 3.9 - Espectro de FTIR da camada externa da amostra A.	45
Figura 3.10 - Estrutura molecular do PET (22)	45
Figura 3.11 - Espectro de FTIR da camada intermediária da amostra A.	46
Figura 3.12 - Espectro de FTIR da camada interna da amostra A.	46
Figura 3.13 - Estrutura molecular do PU (22).....	47

Figura 3.14 - Espectro de FTIR da camada externa da amostra B.	47
Figura 3.15 - Espectro de FTIR da camada intermediária da amostra B.	48
Figura 3.16 - Espectro de FTIR da camada interna da amostra B.	48
Figura 3.17 - Espectro de FTIR por ATR da camada interna (LD) da amostra B.	49
Figura 3.18 - Espectro de FTIR por ATR da camada interna (LR) da amostra B.	49
Figura 3.19 - Espectro de FTIR da estrutura original da amostra C.	50
Figura 3.20 - Espectro de FTIR da camada externa da amostra C.	51
Figura 3.21 - Espectro de FTIR da camada interna da amostra C.	51
Figura 3.22 - Espectro de FTIR da estrutura original da amostra D.	52
Figura 3.23 - Espectro de FTIR da camada externa da amostra D.	52
Figura 3.24 - Espectro de FTIR da camada interna da amostra D.	53
Figura 3.25 - Curva de DSC da amostra A (estrutura original).	54
Figura 3.26 - Curva de DSC da amostra A (camada externa).	55
Figura 3.27 - Curva de DSC da amostra A (camada intermediária).	55
Figura 3.28 - Curva de DSC da amostra A (camada interna).	56
Figura 3.29 - Curva de DSC da amostra B (estrutura original).	57
Figura 3.30 - Curva de DSC da amostra B (camada externa).	57
Figura 3.31 - Curva de DSC da amostra B (camada intermediária).	58
Figura 3.32 - Curva de DSC da amostra B (camada interna).	58
Figura 3.33 - Curva de DSC da amostra C (estrutura original).	59
Figura 3.34 - Curva de DSC da amostra C (camada externa).	59
Figura 3.35 - Curva de DSC da amostra C (camada interna).	60
Figura 3.36 - Curva de DSC da amostra D (estrutura original).	60
Figura 3.37 - Curva de DSC da amostra D (camada externa).	61
Figura 3.38 - Curva de DSC da amostra D (camada interna).	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Relação de algumas propriedades requeridas e materiais possíveis de serem utilizados (2).....	21
Tabela 1.2 - Fatores instrumentais que afetam as curvas de DSC (13).....	32
Tabela 1.3 - Características da amostra e seu efeito na análise de DSC (13).....	33
Tabela 2.1 - Tipos de rações coletadas e sua respectiva identificação.....	34
Tabela 2.2 - Composição química (%) de cada amostra utilizada.....	34
Tabela 2.3 - Relação das amostras e tempo necessário para delaminação.....	35
Tabela 3.1 - Resultados da técnica de delaminação com solvente.....	39
Tabela 3.2 - Medida de espessura total das amostras.....	44
Tabela 3.3 - Resultados das análises de FTIR e DSC para as 4 amostras.....	62
Tabela 3.4 - Estruturas sugeridas para cada amostra.....	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al – Alumínio;

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária;

ASTM - American Society for Testing and Materials;

ATR – Refletância Total Atenuada;

aw – Atividade de água;

BOPP – Polipropileno bi-orientado;

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial;

EVA - Copolímero de etileno e acetato de vinila;

EVOH – Copolímero de etileno e álcool vinílico;

FDA – *Food and Drugs Administration*;

FTIR – Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier;

IR – Infravermelho;

Li – Lítio;

MO – Microscopia Óptica;

Na – Sódio;

PA – Poliamida;

PE – Polietileno;

PET – Polietileno tereftalato;

PP – Polipropileno;

PVDC – Copolímero de cloreto de vinilideno;

Tc – Temperatura de cristalização;

Tg – Temperatura de transição vítrea;

Tm - Temperatura de fusão;

Zn – Zinco;

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	14
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
1.1 EMBALAGENS.....	16
1.2 MERCADO PARA ANIMAIS DE ESTIMAÇÃO (PET)	17
1.2.1 Pet Food	17
1.3 ALTERAÇÕES DE ALIMENTOS QUE RESULTAM NA PERDA DE QUALIDADE..	18
1.4 PROPRIEDADES DE BARREIRA	20
1.4.1 Barreira à permeação de gordura (lipídeos)	21
1.4.2 Barreira à aroma e ao oxigênio	22
1.4.3 Barreira ao vapor d'água	22
1.4.4 Barreira à passagem de luz	23
1.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	23
1.5.1 Microscopia Óptica (MO)	23
1.5.2 Espectroscopia de Infravermelho	25
<i>1.5.2.1 Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</i>	<i>26</i>
<i>1.5.2.2 Refletância Total Atenuada (ATR)</i>	<i>28</i>
1.5.3 Análise Térmica	29
<i>1.5.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	<i>30</i>
2 MATERIAIS E MÉTODOS	34
2.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS/ DELAMINAÇÃO.....	35
2.2 ANÁLISE DE MICROSCOPIA ÓPTICA.....	36
2.2.1 Medida de espessura	36
2.3 ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	37
2.4 CALORIMERIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	38
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
3.1 DELAMINAÇÃO COM SOLVENTE	39
3.2 MICROSCOPIA ÓPTICA (MO).....	39
3.2.1 Amostra A	39
3.2.2 Amostra B	40

3.2.3 Amostra C	41
3.2.4 Amostra D	43
3.3 MEDIDA DE ESPESSURA	44
3.4 ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	44
3.4.1 Amostra A	44
3.4.2 Amostra B	47
3.4.3 Amostra C	50
3.4.4 Amostra D	51
3.5 CALORIMERIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	53
3.5.1 Amostra A	53
3.5.2 Amostra B	56
3.5.3 Amostra C	59
3.5.4 Amostra D	60
3.6 RESULTADOS FTIR X DSC	62
3.7 ESTRUTURAS SUGERIDAS PARA CADA AMOSTRA	63
4 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	65
SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS	66
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

INTRODUÇÃO

Em função do crescimento do mercado de *pet food*, termo utilizado para alimentos para animais de estimação, a indústria tem investido muito na utilização de embalagens multicamadas, cujas propriedades garantem uma maior conservação destes produtos.

Os tipos de *pet food* encontrados no mercado variam de acordo com o percentual de proteínas, nutrientes e umidade que apresentam e as principais formas de deterioração destas rações são a oxidação, o ganho ou perda de umidade e o desenvolvimento microbiano.

No caso das rações de menores teores de umidade, onde o teor de gordura é maior, pode haver a oxidação de gorduras quando as mesmas entram em contato prolongado com o oxigênio. Esta reação pode alterar a cor, o aroma e sabor da ração, tornando-a inadequada ao consumo.

Para proteção e garantia da vida útil destes alimentos, as embalagens devem atender alguns requisitos como barreira ao vapor d'água, barreira à gordura, barreira ao oxigênio e resistência à perfuração, além de apresentar boas características de termo-soldagem. Quanto mais rica em nutrientes e proteínas estas rações forem, maiores deverão ser estas propriedades de barreira.

Tendo-se em vista o atendimento destes requisitos, podem ser utilizadas combinações de diferentes materiais na composição das embalagens, tais como estruturas multicamadas laminadas e coextrudadas. A escolha do tipo de estrutura irá depender do tipo de alimento a ser embalado.

Neste contexto, o objetivo deste estudo é a caracterização de embalagens multicamadas para uso em *pet food* através das técnicas de Microscopia Óptica (MO), Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

Para tanto, foi analisada a estrutura de quatro diferentes embalagens para ração animal encontradas no mercado, de diferentes composições químicas, sendo que os resultados encontrados foram correlacionados com a aplicabilidade de cada material utilizado.

As amostras foram caracterizadas em sua forma original e, através da técnica de delaminação com solvente as camadas foram separadas. Para caracterização das amostras e também das camadas separadas foram utilizadas as técnicas de MO, FTIR e DSC.

A análise por MO forneceu resultados para visualização do número de camadas encontrada para cada amostra e também para a espessura das mesmas. Já o FTIR e DSC permitiram identificar a estrutura das camadas encontradas.

OBJETIVO GERAL E OBJETIVOS ESPECÍFICOS

OBJETIVO GERAL

O presente estudo tem como objetivo geral a caracterização de quatro embalagens multicamadas para uso em *pet foods*, selecionadas pela abrangência dos tipos de ração: comum ou *standard*, *premium*, *premium diet* e *super premium*.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar as estruturas das embalagens através das técnicas de Microscopia Óptica, Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier e Calorimetria Exploratória Diferencial;
- Avaliar os resultados obtidos correlacionando a aplicação de cada tipo de material com a ração a ser embalada, verificando a aplicabilidade das técnicas já citadas.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 EMBALAGENS

Nas últimas décadas, gradativamente, os materiais plásticos vêm substituindo embalagens convencionais que até então eram feitas de metais ou vidro. Isto se deu pelo fato de os plásticos serem mais leves, não sofrerem corrosão, alterações em função do pH e principalmente por possuírem um custo menor (1).

Aplicações em embalagens requerem polímeros com boas propriedades de barreira para que se obtenha uma longa vida-de-prateleira (*shelf-life*) do produto. Este termo, *shelf-life*, pode ser definido como o período de tempo decorrido entre a produção e o consumo de um produto alimentício, no qual a aceitabilidade deste pelo consumidor é mantida e verifica-se no mesmo um nível satisfatório de qualidade (2).

Entretanto, se na composição das embalagens for utilizado apenas um polímero, fica muito difícil de se obter todas as propriedades requeridas para a conservação do produto a um custo aceitável (1) e, neste caso, uma opção é utilizar filmes multicamadas (3).

Os filmes multicamadas consistem em camadas estruturais que devem possuir boa qualidade de impressão (brilho e transparência), normalmente na parte externa, e camadas de barreira na parte interna dos mesmos (lado em contato com a ração), dependendo de cada aplicação (4).

Estes filmes podem ser obtidos tanto por um processo de laminação como por co-extrusão. Os laminados poliméricos são definidos como materiais constituídos por camadas de 2 ou mais tipos de polímeros, unidas por um adesivo na etapa de laminação dos filmes, visando a melhoria quanto à capacidade de conservação, proteção e aparência do material final.

Estes adesivos são materiais que promovem a adesão entre dois substratos, pela ação de forças intermoleculares. Os principais adesivos utilizados na laminação são a base de poliuretanos (PU).

Os filmes coextrusados são constituídos de várias camadas, porém são obtidos em uma única etapa de extrusão, onde cada material é alimentado em uma camada diferente. No caso de materiais incompatíveis é usado um adesivo especial que evita a delaminação das camadas (1).

Estes filmes coextrusados podem ser encontrados no mercado contendo de 3 a 11 camadas, mas a maioria das embalagens possuem 3 ou 5 camadas.

No que diz respeito a embalagens para *pet foods*, propósito do trabalho, rações secas, semi-úmidas e *snacks* são geralmente comercializados em embalagens flexíveis, onde predominam os materiais plásticos. Estes produtos, quanto mais ricos nutricionalmente e em gordura, mais susceptíveis são à oxidação, exigindo, por exemplo, embalagens com materiais que ofereçam boa barreira ao oxigênio. As rações do tipo *premium* e *super premium*, por possuírem uma composição mais rica em nutrientes requerem maior proteção quando comparadas às rações comuns (2).

Dos materiais mais utilizados nos plásticos multicamadas, podemos citar como exemplo o polietileno (PE), alumínio (Al), acetato de vinila (EVA), polietileno tereftalato ou poliéster (PET), poliamida (PA) e polipropileno (PP), aplicados para filmes alimentícios (1).

1.2 MERCADO PARA ANIMAIS DE ESTIMAÇÃO (Pet)

De acordo com a Associação Nacional dos Fabricantes de Alimentos para animais de estimação, a Anfal Pet, o Brasil tem 32 milhões de cães e 16 milhões de gatos. Acredita-se que seja a segunda maior população desses bichos no planeta, inferior apenas à existente nos Estados Unidos.

Em 2008 no Brasil, o setor de *pet* teve um faturamento de 9 bilhões de reais distribuídos da seguinte forma:

- 5% em acessórios e equipamentos;
- 8% em medicamentos;
- 13% em uso veterinário, banho e tosa;
- 74% (o equivalente a 6,66 bilhões de reais) em alimentação.

Neste mesmo ano, esses animais de estimação consumirão acima de 1,8 milhão de toneladas de ração, sendo destes, 89% para cães e 11% para gatos (5).

Através destes dados podemos verificar a importância e dimensão deste segmento no mercado mundial e perceber a ascensão que o mesmo poderá ter.

1.2.1 Pet Food

A especificação de uma embalagem de *pet food* segue as mesmas diretrizes da especificação de embalagens de outros segmentos, exigindo conhecimento dos parâmetros críticos para o produto, com base nos quais define-se os fatores que o influenciam e, por fim, as características que a embalagem deve apresentar (6).

De um modo geral, o processamento de alimentos secos para cães e gatos não difere muito, exceto na sua formulação. Ambos proporcionam aos animais a quantidade necessária de proteínas, amido, gordura e outros ingredientes (vitaminas, minerais, emulsificantes, corantes, aromas, etc).

A classificação das rações em comum (*standard*), *premium* ou *super premium* leva em consideração basicamente o percentual de proteína e a fonte de ingredientes utilizados para que os teores nutricionais sejam atingidos.

Embora esta classificação não seja um critério padronizado pela legislação, um estudo realizado no estado de São Paulo e que avaliou 49 marcas de rações comercializadas determinou que as rações *standard*, *premium* e *super premium* continham em média respectivamente 16,9%, 20,9% e 27,8% de proteína (7).

Estas rações também podem ser encontradas no mercado de acordo com o percentual de umidade que apresentam, incluindo os tipos secos (menos de 20% de umidade), os semi-úmidos (entre 20 e 65% de umidade), os úmidos (mais de 65% de umidade) e os *snacks* (biscoitos).

Considerando os ingredientes básicos e os enriquecedores de uma ração, pode-se afirmar que as principais formas de deterioração do produto são a oxidação, o ganho ou a perda de umidade e o desenvolvimento microbiano.

A degradação que acontece por meio da oxidação de gorduras ocorre principalmente nas rações de menores teores de umidade, nas quais o teor de gordura é maior, ficando assim, mais susceptível à absorção de odores estranhos e podendo até tornar a mesma inadequada ao consumo.

Normalmente a maior perda de nutrientes acontece nas etapas de processamento das rações, enquanto que as perdas menores ocorrem durante a estocagem das mesmas (2).

1.3 ALTERAÇÕES DE ALIMENTOS QUE RESULTAM NA PERDA DE QUALIDADE

A aceitação de um alimento pelo consumidor é, normalmente, avaliada pela sua aparência no ponto de venda e por suas características organolépticas. Desta forma, a perda da qualidade leva a um limite de aceitabilidade do produto, que está associado à sua vida-de-prateleira.

Esta qualidade pode ser avaliada por parâmetros organolépticos (sabor, odor, cor e textura), por características gerais de aparência, pela carga microbiana, pela absorção de componentes da embalagem ou pelo valor nutricional. Os principais fatores a serem

controlados para prolongar a vida-útil de um alimento são a temperatura, a umidade e o oxigênio.

O aumento da temperatura está diretamente relacionado com o aumento da velocidade das reações de deterioração. Já o aumento no teor de umidade do alimento leva a alterações de textura, além de facilitar a movimentação de substâncias nos substratos, acelerando as reações de escurecimento e o desenvolvimento de microorganismos. A elevada concentração de oxigênio em contato com o alimento pode levar a oxidação de lipídeos, vitaminas e pigmentos (2).

O conteúdo de água nos alimentos é um dos fatores que mais influe em sua alteração, embora alimentos com o mesmo conteúdo em água possam sofrer processo de alteração diferente (8).

A atividade de água (a_w) é definida como a relação entre a pressão de vapor de um produto e a pressão de vapor da água pura à mesma temperatura, de acordo com a equação 1.

$$a_w = \frac{P}{P_0} \quad [1]$$

onde:

P = pressão de vapor da solução;

P_0 = pressão de vapor da água pura.

Desta forma, a atividade de água determina a água que se encontra disponível para o crescimento microbiano em um determinado alimento e o avanço de diferentes reações químicas e bioquímicas (8). A redução da atividade de água é, portanto, fator preponderante na preservação de alimentos.

A Figura 1.1 mostra a velocidade de transformações nos alimentos em função da atividade de água (2).

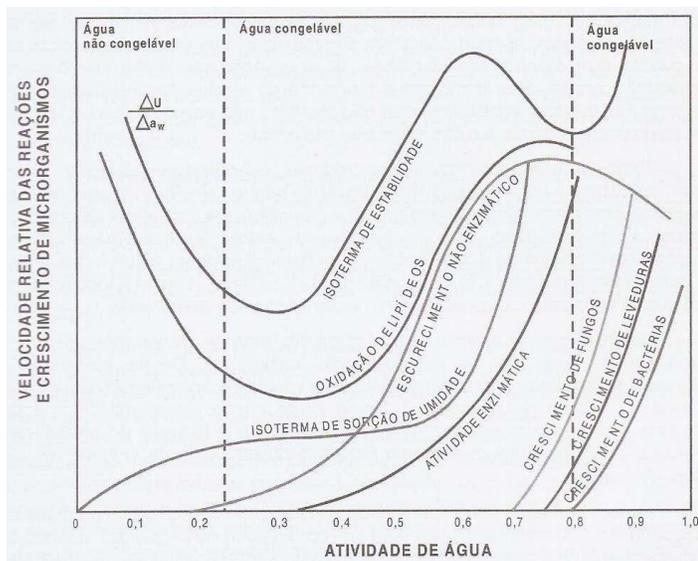


Figura 1.1 - Velocidade de transformações nos alimentos em função da atividade de água (2).

1.4 PROPRIEDADES DE BARREIRA

Não existe uma legislação específica que trate das propriedades que as embalagens para este segmento alimentício devem possuir. No entanto, cada indústria costuma seguir os requisitos básicos de embalagens para preservação dos mesmos, tais como: propriedades mecânicas, propriedades de barreira ao oxigênio e barreira à permeação de gorduras.

A capacidade de uma embalagem de resistir à absorção ou à evaporação de gases e vapores, à permeação de gordura e umidade e à passagem de luz é definida como barreira. Dentro deste contexto, a embalagem deve se constituir numa barreira que impeça ou dificulte o contato entre o ambiente externo e o produto em seu interior.

As propriedades de barreira necessárias a uma embalagem devem ser definidas para cada produto alimentício, considerando-se a composição do produto, forma de apresentação, sistema de acondicionamento, o canal de distribuição e vida útil desejada (9).

Além dos requisitos já citados, os materiais de barreira utilizados em embalagens em contato com alimentos devem estar de acordo com a regulamentação americana FDA (*food and drugs administration*), que exige que os mesmos não sejam tóxicos e sejam resistentes quimicamente (4). Estes materiais também devem atender a lista positiva de aditivos para materiais plásticos destinados à elaboração de embalagens em contato com alimentos da Anvisa (10).

As embalagens para o segmento *pet food* são predominantemente compostas de materiais plásticos e flexíveis. Desta forma, para atender as propriedades como barreira ao

oxigênio, barreira ao vapor d'água, resistência mecânica e barreira à gordura , geralmente são utilizados os seguintes materiais, conforme a Tabela 1.1 (2):

Tabela 1.1 - Relação de algumas propriedades requeridas e materiais possíveis de serem utilizados (2).

Propriedades requeridas	Materiais utilizados
Barreira à gordura	Ionômeros, polietileno de alta densidade (PEAD), polietilenos metalocênicos, PET, filmes metalizados e PA.
Barreira ao oxigênio	Folha de alumínio, filme de PET, PA, PP biorientado e PE.
Barreira ao vapor d'água	PE, PP biorientado ou outros substratos metalizados como PET ou PE
Resistência mecânica	Polietilenos de baixa densidade (PEBD), lineares, metalocênicos e suas misturas, ionômeros, PEAD, PA e PET.

1.4.1 Barreira à permeação de gordura (lipídeos)

Os lipídeos englobam óleos e gorduras e são compostos formados a partir da ligação entre ácidos alifáticos monocarboxílicos denominados de ácidos graxos (2).

A oxidação de lipídeos (também conhecida como rancificação auto-oxidativa) é uma das principais reações de deterioração dos alimentos, já que implica no aparecimento de sabores e odores anômalos, conhecidos genericamente como ranço (2,8).

Neste processo de oxidação há a formação de peróxidos e sua decomposição, dando origem a compostos voláteis, responsáveis pelo sabor e odor característicos, que tornam os alimentos inadequados para o consumo.

Os produtos da reação de oxidação também podem ser prejudiciais à saúde do animal. O uso de antioxidantes, como por exemplo a vitamina E, protege o produto contra a oxidação e preserva o aroma, o sabor e a cor original dos ingredientes, além de aumentar o valor nutricional do alimento.

Deve-se estar atento à delaminação da estrutura, ocorrência favorecida pelo alto teor de gordura do produto. A delaminação da estrutura, coextrusada ou laminada, reduz a vida útil do produto visto que as propriedades de barreira são comprometidas (2).

Como exemplo de estrutura para barreira à permeação de gorduras pode-se citar a utilização de ionômero na camada interna da embalagem pelo processo de extrusão e a utilização de PET.

Estes ionômeros são copolímeros de etileno e ácido acrílico ou metacrílico neutralizado com Na^+ , Li^+ ou Zn^{++} formando ligações iônicas entre as cadeias (11).

1.4.2 Barreira ao aroma e ao oxigênio

A quantidade de oxigênio disponível para a oxidação dos alimentos está diretamente relacionada com a taxa de permeabilidade a gases dos materiais de embalagem (8).

A oxidação também é função da atividade de água do produto, ocorrendo às taxas menores para produtos com atividade de água variando de 0,20 a 0,50 e aumentando à medida que estes valores aumentam (2).

O oxigênio em contato com os alimentos permite o crescimento de microorganismos aeróbios deteriorantes; assim, o acondicionamento de certos produtos à vácuo, em embalagens que tenham barreira ao oxigênio, prolonga sua vida útil, pois o crescimento microbiano fica restringido (9).

Além disso, como citado no capítulo 1.4.1, o oxigênio pode causar a rancificação de óleos e gorduras presentes nos alimentos, o que acarreta a produção de aromas desagradáveis, que logo tornam o produto inadequado para o consumidor.

Na especificação de uma embalagem plástica para alimentos sensíveis ao oxigênio, além da escolha do polímero a ser utilizado, deve-se definir também a espessura do material-barreira, pois esta afeta a quantidade de oxigênio que irá passar através da embalagem. As condições de estocagem, como temperatura e umidade relativa, também influenciam a permeação do oxigênio através da embalagem (2).

As resinas plásticas como o copolímero de etileno e álcool vinílico (EVOH) e a poliamida (PA) podem ser utilizadas para barreira à gases (11).

1.4.3 Barreira ao vapor d'água

Quando determinados produtos alimentícios entram em contato com umidade, estes podem perder estabilidade e, no caso das rações animais secas, poderá haver a perda da crocância e aglomeração do alimento. A umidade, portanto, se torna um fator limitante da vida útil destes produtos (11).

Além destes fatores indesejáveis, o aumento no teor de umidade favorece o desenvolvimento microbiano no alimento (2).

Alguns fatores limitantes da vida útil de produtos podem ser as características do mesmo, condições de estocagem, embalagem utilizada e sistema de distribuição.

Em filmes flexíveis, a barreira ao vapor d'água pode ser conseguida através da combinação de materiais pós-laminação/coextrusão, aplicação de revestimentos do

copolímero de cloreto de vinila e cloreto de vinilideno (PVDC), metalização, laminação em folha de alumínio ou outros novos tipos de revestimentos (11). As poliolefinas possuem alta barreira à umidade e são os materiais mais utilizados para este fim.

O processo de metalização consiste na impregnação do filme por uma finíssima camada de metal (alumínio), que é conseguida através do vapor de alumínio. Este vapor é obtido a partir da fundição do alumínio a baixa pressão (vácuo) na ausência de oxigênio (12).

1.4.4 Barreira à passagem de luz

A ação da luz sobre os alimentos catalisa as reações de oxidação, ou seja, a luz acelera a rancificação de alimentos, a perda da cor (oxidação de pigmentos) e a perda de valor nutritivo (oxidação de vitaminas).

Assim, uma embalagem que evita a incidência da luz no alimento, a comprimentos de onda específicos, confere maior vida útil aos produtos (9).

Para proteção à incidência de luz podem ser utilizados aditivos (estabilizantes) nos filmes, tais como dióxido de titânio, ou pode ser utilizada uma camada metalizada.

1.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A caracterização das diferentes camadas de uma embalagem constitui uma importante ferramenta para o conhecimento da estrutura química desta e, conseqüentemente, da adequada aplicação desses materiais (1).

Além disso, o emprego de um conjunto de diferentes métodos experimentais contribui para o aumento da confiabilidade da análise realizada.

As técnicas de Microscopia Óptica, Espectrometria de Infravermelho e Calorimetria Exploratória Diferencial já foram amplamente utilizadas em diversas áreas da química. No presente trabalho, será verificada a aplicabilidade das mesmas no segmento de embalagens multicamadas para uso em *pet food*.

1.5.1 Microscopia Óptica (MO)

Os variados constituintes que podem estar presentes num material polimérico interagem com a luz de uma forma própria. Por isso é necessário dispor de sistemas de microscopia adequados para analisá-los.

A função do microscópio é produzir uma imagem ampliada do objeto contendo a informação estrutural pretendida e que possa ser percebida pelo sistema olho-cérebro. Para percepção correta da estrutura de um objeto é essencial, também, que esta produza variações de intensidade luminosa ou de cor na imagem, que são as únicas características da luz a que a visão humana é sensível.

No microscópio óptico é explorada a interação que ocorre entre a luz e os objetos. A luz corresponde à faixa de radiação eletromagnética com comprimento de onda entre 400 e 750 nm. Quando o espectro luminoso está completo e equilibrado, isto é, tem a gama completa de comprimentos de ondas com intensidade idêntica, a luz é percebida pelo cérebro como luz branca. Caso contrário, vê-se a luz colorida.

As ondas, vulgarmente descritas por uma curva senoidal na Figura 1.2, caracterizam-se pela frequência ou pelo comprimento de onda, pela amplitude (que se relaciona com a luminosidade), pela direção de propagação e pelo plano ou direção de polarização. A direção de polarização, representada como vetor perpendicular à direção de propagação, corresponde à direção de oscilação do campo elétrico associado à onda.

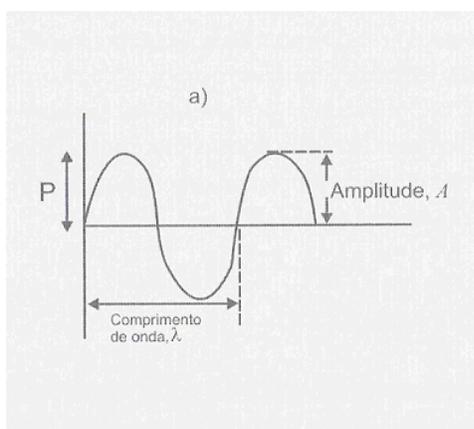


Figura 1.2 - Representação de uma onda senoidal, com indicação da amplitude A , do comprimento λ , e da direção de polarização P (13).

A chamada microscopia de campo claro, utilizada nos experimentos do presente estudo, faz uso do microscópio básico, em modo de transmissão ou de reflexão e sem acessórios especiais, para gerar contraste. Esta técnica só é adequada à observação de objetos de amplitude das ondas por absorção e difusão, ou os sistemas poliméricos cujos constituintes tenham índices de refração bastante diferentes (diferenças superiores a 0,05). Neste caso, o

desvio da luz por difração e difusão nas interfaces é tão intenso que impede a sua entrada na lente, tornando-a escura e, portanto, visível (13).

1.5.2 Espectroscopia de Infravermelho

A radiação infravermelha corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas. A porção de maior utilidade para o químico orgânico está situada entre 400 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} (14).

Os espectros infravermelhos de absorção, emissão e reflexão de espécies moleculares podem ser racionalizados supondo-se que todos se originam de diversas variações de energia causadas por transições de moléculas de um estado vibracional ou rotacional de energia, para outro (13). De maneira geral, as moléculas absorvem energia eletromagnética em comprimentos de ondas específicos (15).

O objetivo desta técnica é a determinação dos grupos funcionais de um dado material. Cada grupo funcional absorve em frequência característica de radiação no infravermelho (IR). Desta forma, um gráfico de intensidade de radiação (transmitância) versus frequência, o espectro de IR, permite caracterizar os grupos funcionais de um padrão ou de um material desconhecido, como exemplificado na Figura 1.3.

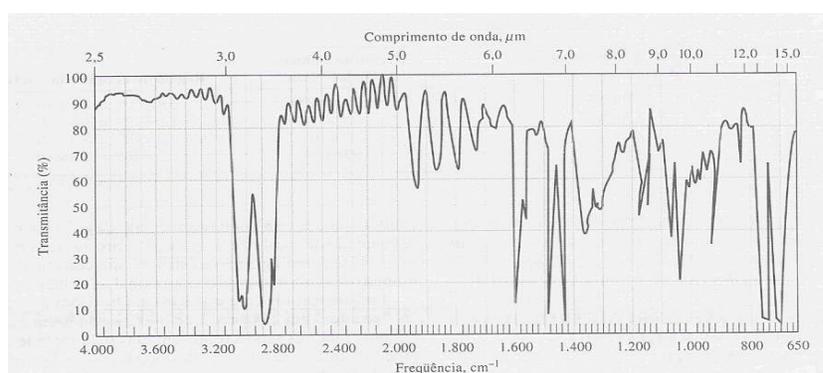


Figura 1.3 - Exemplo de espectro de absorção infravermelha de um filme fino de poliestireno (16).

A correlação entre picos constitui boa prova de identidade, visto ser pouco provável, exceto nos enantiômeros, que dois compostos diferentes tenham o mesmo espectro no infravermelho (15).

Três tipos de instrumentos para medidas de absorção infravermelha estão disponíveis em fornecedores comerciais:

- espectrofotômetros dispersivos de rede, que são usados principalmente para trabalho qualitativo;
- instrumentos multiplexados, empregando Transformada de Fourier, que são apropriados tanto para medidas qualitativas como quantitativas;
- fotômetros não-dispersivos que foram desenvolvidos para determinações quantitativas de uma variedade de espécies orgânicas na atmosfera por espectroscopia de absorção, emissão e refletância.

Até os anos 80, os instrumentos mais amplamente usados eram os dispersivos. Hoje, no entanto, este tipo de instrumento foi substituído pelos espectrômetros com Transformada de Fourier, devido à sua velocidade, confiabilidade e conveniência (16).

A análise pode ser realizada das seguintes formas: leitura direta do material quando o mesmo está na forma de filme monocamada ou então, solubilizando o material em solventes orgânicos, quando o mesmo apresenta uma estrutura multicamada.

Quando utilizada como ferramenta qualitativa para identificação de materiais poliméricos, a espectroscopia de infravermelho normalmente está associada à análise térmica e/ou à microscopia óptica (11).

1.5.2.1 Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Nos espectrômetros de infravermelho dispersivos convencionais, a radiação policromática originária da fonte é separada em feixes de radiação “quase” monocromática, com frequências tão altas que o detector não pode discriminá-las.

Em contraste, o sistema óptico interferométrico de um espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier modifica o sinal policromático em sua totalidade, de maneira que ele pode ser analisado pelo seu conteúdo de intensidade/frequência, sem dispersão (15).

Neste tipo de equipamento a radiação contendo todos os comprimentos de onda de interesse ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, por exemplo) é separada em dois feixes, conforme a Figura 1.4. Um deles permanece fixo e o outro se move (espelho móvel).

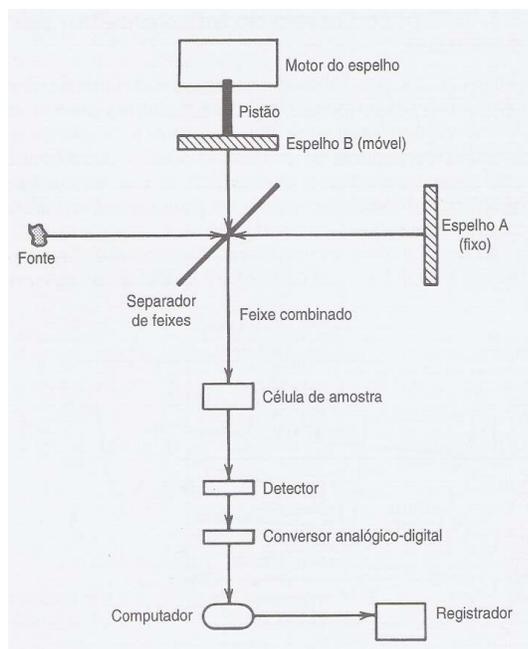


Figura 1.4 - Esquema de um espectro FTIR (14).

Fazendo-se variar as distâncias percorridas pelos dois feixes, obtêm-se uma sequência de interferências construtivas e destrutivas e, conseqüentemente, variações na intensidade de radiação recebida pelo detector, o chamado interferograma. Uma transformação de Fourier converte o interferograma assim obtido, que está no domínio do tempo, para a forma mais familiar de um interferograma no domínio de frequências. A variação contínua do comprimento do pistão ajusta a posição do espelho B e faz variar a distância percorrida pelo feixe B.

A transformação de Fourier em posições sucessivas do espelho dá origem ao espectro completo de infravermelho. A passagem da radiação por uma amostra submete-a a uma faixa larga de energias. Em princípio, a análise dessa faixa de radiação que passa pela amostra dá origem ao espectro completo de infravermelho.

Uma vantagem que este equipamento apresenta é que, como não se usam monocromadores, a totalidade da faixa de radiação passa simultaneamente pela amostra com enorme ganho de tempo (vantagem de Fellgett), o que permite resoluções extremamente altas ($\leq 0,001 \text{ cm}^{-1}$).

Além disso, como os dados sofrem conversão analógico-digital, os resultados são manipulados facilmente (14).

1.5.2.2 Refletância Total Atenuada (ATR)

Nos casos em que a estrutura do material a ser analisado for multicamada é possível utilizar uma ferramenta denominada refletância total atenuada (ATR) para análise da superfície de cada filme ou camada delaminada (11).

A espectroscopia de reflexão interna é uma técnica para se obter espectros infravermelhos de amostras que são de difícil manuseio, como sólidos de solubilidade limitada, pastas, fios, adesivos, pós e também para análise de superfície de filmes (16).

O elemento principal deste acessório é o cristal, cujo material deve ser transparente à radiação infravermelho, apresentar alto índice de refração na faixa do infravermelho e um determinado ângulo de incidência da radiação.

Além do cristal, o acessório possui dois espelhos planos, um que orienta o feixe infravermelho de incidência ao cristal e outro que orienta o feixe que sai do cristal ao detector, conforme a Figura 1.5.

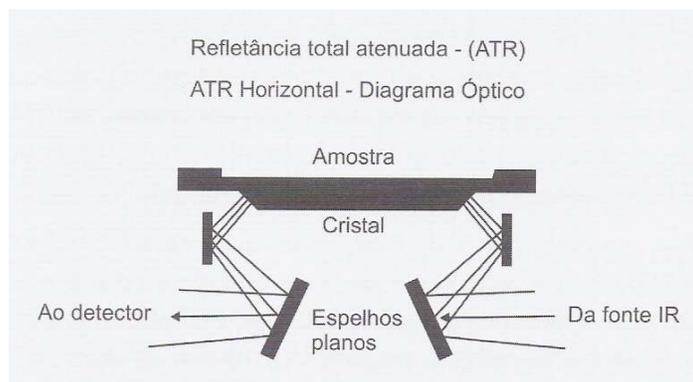


Figura 1.5 - Esquema óptico de um acessório ATR típico (13).

O feixe de IR incidente no cristal, a um dado ângulo de incidência, atinge a superfície e sofre o fenômeno de reflexão total, devido ao alto índice de refração do cristal em relação ao meio (amostra ou ar). Assim, o feixe IR propaga-se ao longo do cristal até sair na extremidade oposta. O cristal funciona como um guia de onda deste feixe. O feixe IR, ao atingir a superfície do cristal em contato com a amostra, penetra a uma pequena profundidade na superfície da amostra e, se a amostra absorver parte da radiação, esta fração de energia será detectada. A radiação IR que penetra na amostra e sofre atenuação é denominada de onda evanescente. O termo refletância total atenuada advém deste fato (13).

1.5.3 Análise Térmica

A análise térmica pode ser definida como um conjunto de técnicas que envolvem a medição de propriedades físicas de substâncias ou materiais capazes de sofrer variações em função da temperatura. Nas propriedades físicas incluem-se massa, temperatura, entalpia, dimensão, características dinâmicas e outras. A natureza dos resultados será determinada pelo tipo de revestimento a ser analisado (15).

Este tipo de análise é aplicada a uma grande variedade de materiais e para o desenvolvimento de uma enorme variabilidade de estudos. A Figura 1.6 e a Figura 1.7 ilustram, respectivamente, os diferentes tipos de materiais poliméricos que podem ser estudados e tipos de estudos que podem ser desenvolvidos com esses materiais (13).



Figura 1.6 - Tipos de materiais poliméricos que podem ser estudados por análise térmica (13).



Figura 1.7 - Tipos de estudos que podem ser desenvolvidos com materiais poliméricos por análise térmica (13).

Neste trabalho, será discutida apenas a análise de Calorimetria Exploratória Diferencial, cuja técnica fará parte da metodologia aplicada.

1.5.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

É denominada a técnica que mede as temperaturas e o fluxo de calor associado com as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo. Tais medidas fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos (absorção de calor), exotérmicos (evolução de calor) ou mudanças na capacidade calorífica.

O DSC pode proporcionar informações sobre caracterização e medidas específicas tais como: temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura e tempo de cristalização (T_c), temperatura de fusão (T_m), calor específico, oxidação, pureza, estabilidade térmica, ponto de ebulição, cinética de reação e outros (17).

A Figura 1.8 mostra o diagrama dos compartimentos da amostra (A) e referência (R) com fontes de aquecimento individuais, em que a temperatura e a energia são monitoradas e geradas por filamentos de platina idênticos, que atuam como termômetros resistivos e aquecedores.

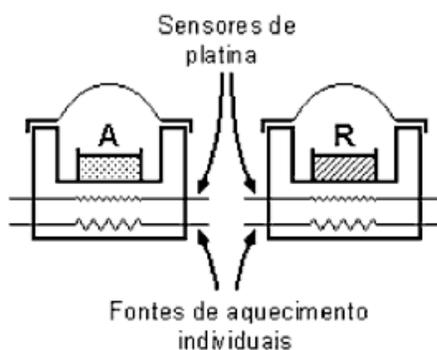


Figura 1.8 - Diagrama esquemático do compartimento da amostra na análise de DSC (18).

Esta técnica mantém constante o calor fornecido. Porém, ao invés de medir a diferença de temperatura durante a transformação que ocorre na amostra, um sistema de controle (servo-sistema) aumenta imediatamente a energia fornecida para a amostra ou para referência, dependendo do processo envolvido ser endotérmico ou exotérmico. Isto tem como finalidade manter a amostra e a referência com a mesma temperatura.

Uma curva típica de DSC pode ser observada na Figura 1.9, onde podem ser detectados três tipos básicos de informações: as transformações endotérmicas (onde há um aumento na entalpia), as transformações exotérmicas (redução na entalpia) e as transições de segunda ordem. Como exemplo de transformação de segunda ordem pode ser citada a T_g , onde há uma mudança na linha base (significando uma mudança de fase) na qual a entalpia não sofre variação, mas o calor específico sofre uma mudança repentina (18).

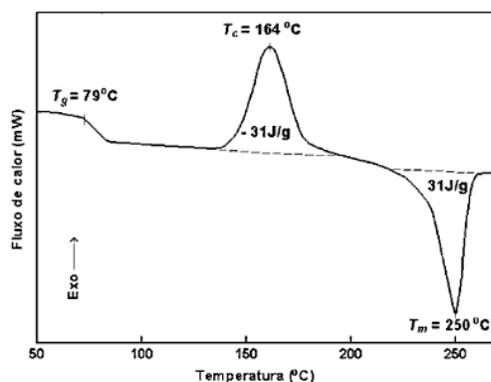


Figura 1.9 - Curva de DSC de amostra de polietileno tereftalato (PET), registrada a 20°C/min (18).

A presença de aditivos nos polímeros pode modificar sua T_c e também pode interferir na determinação de sua T_g (13).

Algumas das vantagens desta técnica são: o tempo rápido de análise (usualmente 30 min.), o fácil preparo da amostra e a larga faixa de temperatura de análise (17).

A confiabilidade e reprodutibilidade dos dados medidos por DSC dependem da eliminação de variáveis, que podem ser divididas em duas categorias: fatores instrumentais e características da amostra.

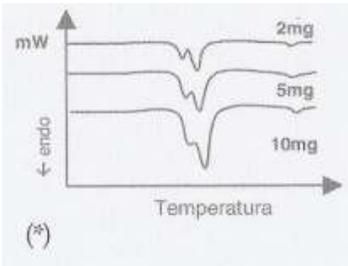
Alguns fatores instrumentais dependem da construção do equipamento, não podendo ser alterados pelo operador, como por exemplo: o material que compõe o disco suporte dos cadinhos, a geometria do forno, o tamanho dos pontos de solda de junção dos termopares com o suporte das cápsulas de amostra e referência, a localização dos termopares e outros.

Outros fatores também instrumentais, ilustrados na Tabela 1.2, assim como algumas características da amostra, ilustrados na Tabela 1.3, podem, pelo contrário, ser controlados pelo operador (13).

Tabela 1.2 - Fatores instrumentais que afetam as curvas de DSC (13).

Fatores	Variáveis	Aplicações	Efeito
Razão (ou taxa) de aquecimento	Lenta	Alta resolução.	Melhor separação de eventos. Picos menores e mais largos.
	Rápida	Alta sensibilidade, detecção de pequenas transições.	Baixa resolução de eventos consecutivos. Picos mais finos e com maior amplitude.
Atmosfera do forno	Estática (sem gás fluente)	Sistemas fechados ou quando não ocorre liberação de voláteis.	Acúmulo de voláteis sobre a amostra. Difícil reproduzir a atmosfera (depende da massa da amostra). Temperatura dos eventos é mais alta do que com atmosfera dinâmica.
	Dinâmica (com gás fluente sobre a amostra)	Quando há liberação de voláteis que devem ser removidos.	Arrasta os voláteis para fora da célula DSC, mantendo constante a composição da atmosfera do forno.
Tipo de gás fluente	Inerte (N ₂ , He, Ar)	Não interfere nas reações ou transições da amostra.	Funciona como gás de arraste.
	Reativo (ar, O ₂ , H ₂)	Reações de oxidação ou redução da amostra.	Interação do gás com a amostra.
Condutividade térmica do gás de arraste	Alta (He, H ₂)	Separação de eventos em temperaturas próximas.	Picos com menor área e melhor resolução.
	Baixa (N ₂ , Ar)	Transições pequenas.	Aumenta a área dos picos e a sensibilidade.

Tabela 1.3 - Características da amostra e seu efeito na análise de DSC (13).

Fator	Variáveis	Características/Procedimentos	Efeito
Massa	Pequena	Melhora a resolução de picos muito próximos. É possível combinar com razões de aquecimento mais altas.	
	Grande	Picos maiores têm baixa resolução. Deslocamentos dos picos para temperaturas mais altas.	
Forma	Corpo único	Continuidade da transmissão de calor. Se possível, cortar em formato de disco. Ou cortar superfície plana na parte inferior para aumentar o contato com a cápsula.	Menor superfície da amostra favorece a sensibilidade na detecção de eventos fracos.
	Pó	Descontinuidade eleva a temperatura do evento térmico. Deve ser compactada dentro da cápsula para aumentar o contato.	Maior superfície total da amostra (muitos fragmentos) aumenta a resolução dos picos.
	Fibras	Cortar em pedaços, comprimir dentro da cápsula ou enrolar em folha de alumínio.	Melhora o contato com a cápsula e o sensor. Aumenta sensibilidade.
	Pasta	Espalhar uniformemente no fundo da cápsula.	Aumenta a resolução

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para realização deste trabalho foram coletadas no mercado quatro amostras de rações para animais de estimação consideradas secas (contendo no máx. 10% de umidade), com diferentes composições químicas, que foram identificadas conforme a Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Tipos de rações coletadas e sua respectiva identificação.

Tipo de ração	Identificação
Premium Diet	Amostra A
Super Premium	Amostra B
Premium	Amostra C
Comum	Amostra D

As composições químicas de cada ração adquirida foram retiradas do rótulo das embalagens e podem ser visualizadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Composição química (%) de cada amostra utilizada.

Composição (%)	Premium Diet	Super Premium	Premium	Comum
Proteína bruta (mín.)	21,0	24,0	21,0	18,0
Extrato Etéreo (gordura) (mín.)	19,0	11,0	10,0	7,0
Matéria fibrosa (máx.)	2,2	3,0	3,5	5,0
Matéria mineral (máx.)	8,5	9,0	9,0	10,0
Cálcio (máx.)	1,0	2,0	2,3	2,4
Fósforo (mín.)	0,8	0,8	0,9	0,6
L-lisina (mín.)	-	0,8	0,8	-
Ômega 6 (mín.)	-	1,5	1,3	-
Ômega 3 (mín.)	-	0,3	0,3	-

A técnica de delaminação e as análises por Microscopia Óptica, Espectrometria de Infravermelho e Calorimetria Exploratória Diferencial foram realizadas nos laboratórios do Centro de Inovação Tecnológica da Braskem, localizados em Triunfo, RS.

2.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS/ DELAMINAÇÃO

As análises foram realizadas primeiramente para cada amostra no seu estado original e posteriormente, foi realizada a técnica de delaminação a fim de possibilitar a análise de cada camada da mesma separadamente.

Esta técnica se baseia na dissolução do adesivo utilizado para unir os filmes por processo de laminação.

Para esta finalidade foi utilizado como solvente a acetona, que previamente testada, já havia demonstrado uma performance positiva para a separação das camadas, além de possuir menor toxicidade quando comparada ao acetato de etila (comumente utilizado).

As amostras ficaram imersas neste solvente dentro de um recipiente fechado, de acordo com a Figura 2.1, por um tempo suficiente para que houvesse a separação das camadas.



Figura 2.1 - Demonstração do sistema de delaminação.

A Tabela 2.3 apresenta os tempos das amostras em contato com o solvente.

Tabela 2.3 - Relação das amostras e tempo necessário para delaminação.

Amostras	Tempo em contato com solvente (h)
A	24
B	24
C	24
D	72

Depois de retiradas do solvente, as camadas já separadas, foram limpas com pano umedecido no mesmo solvente (acetona). Esta limpeza deve ser realizada com intuito de

retirar possíveis resíduos de impressão ou de adesivo a base de PU que as amostras possam conter e que poderiam interferir nos resultados das análises.

2.2 ANÁLISE DE MICROSCOPIA ÓPTICA

Esta técnica possui o objetivo de produzir uma imagem ampliada de um determinado objeto, que nos permita distinguir detalhes que não são revelados a olho nu.

As análises foram efetuadas nas amostras originais e em cada camada separadamente, após a delaminação, depois das mesmas terem sido limpas com água deionizada e secas a temperatura ambiente. O equipamento utilizado foi um micrótopo LEICA modelo RM 2145.

O microscópio utilizado para identificação do número de camadas presentes nos filmes foi da marca LEICA modelo DMLM, com luz polarizada e aumento de 200 X, podendo ser visualizado na Figura 2.2.



Figura 2.2 - Microscópio utilizado com luz polarizada.

2.2.1 Medida de espessura

A espessura é a distância perpendicular entre as duas superfícies principais do material e esta medida pode estar relacionada às propriedades mecânicas e de barreira do material (11).

Por se tratarem de filmes multicamadas, a medida para determinação da espessura de cada camada foi realizada através do tratamento das imagens obtidas por Microscopia Óptica no software LEICA Q-Win.

2.3 ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas através do método de transmissão e, quando necessária a análise da superfície dos filmes, por reflexão ATR, utilizando-se para isto um espectrômetro LEXUS 470 da TERMO NICOLET, que pode ser visualizado na Figura 2.3.



Figura 2.3 - Espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier.

A análise da superfície dos filmes se faz necessária quando se trata de um filme coextrusado, a fim de identificar a composição de cada camada somado ao espectro obtido por transmitância.

A preparação das amostras consistiu em uma limpeza com água deionizada e secagem até temperatura ambiente. Após a delaminação, as camadas que apresentaram espessuras maiores tiveram que passar por um processo de prensagem com o intuito de obter filmes mais finos, evitando assim a possível saturação de bandas no FTIR.

Estas análises foram realizadas na região entre 400 e 4700 cm^{-1} utilizando-se as seguintes condições: resolução de 4 cm^{-1} e 74 varreduras. Para calibração do equipamento foi utilizado como material de referência uma amostra de poliestireno padrão.

Para identificação dos materiais presentes em cada estrutura foi realizada uma análise dos espectros obtidos com base em informações bibliográficas e com base também na biblioteca do equipamento.

2.4 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

As análises térmicas de DSC foram efetuadas em equipamento DSC TA Instruments, modelo Q 1000, conforme Figura 2.4, seguindo para isso as normas ASTM D 3418-03 (19) e ASTM E 968-02 (20).



Figura 2.4 - Equipamento de DSC TA Instruments modelo Q 1000.

Assim como nas demais análises, todas as amostras foram previamente limpas com água deionizada e secas a temperatura ambiente.

Os termogramas de DSC foram obtidos utilizando uma massa média de 6,00 mg de cada amostra, suportada em uma cápsula de alumínio (panelinha). Para que todas as amostras tenham a mesma história térmica, aplica-se uma primeira varredura partindo da temperatura de -20°C até 300°C , a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, seguido de um resfriamento até -20°C . As temperaturas de fusão foram obtidas na 2ª corrida, conduzida também na faixa de temperatura de -20°C a 300°C em uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera de nitrogênio a uma vazão volumétrica de $50\text{ml}/\text{min}$. As entalpias, ou calor de fusão por grama do material, foram calculadas na 2ª corrida de aquecimento, através da integração da área do pico de fusão realizada pelo software Universal Analysis versão 2000, acoplado ao aparelho de DSC.

Como referência para estas análises foram utilizados padrões internos preparados na Braskem (21).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 DELAMINAÇÃO COM SOLVENTE

Através da técnica de delaminação com solvente (acetona) foi possível verificar a quantidade de camadas laminadas para cada amostra, de acordo com a Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Resultados da técnica de delaminação com solvente.

Amostras	Resultados
A	Laminação de 3 filmes
B	Laminação de 3 filmes
C	Laminação de 2 filmes
D	Laminação de 2 filmes

Os resultados indicaram que as amostras A e B se delaminaram em uma camada a mais do que as amostras C e D. A presença desta camada a mais já poderia indicar um aumento nas propriedades de barreira das mesmas.

3.2 MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)

3.2.1 Amostra A

A análise por Microscopia Óptica demonstrou que a estrutura original da amostra A era composta de 5 camadas, o que pode ser visualizado na Figura 3.1. Ainda, percebe-se a existência de uma metalização na segunda camada, baseada na análise visual da amostra.

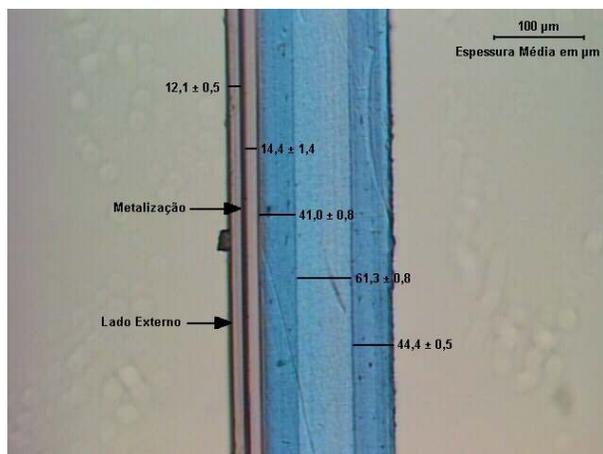


Figura 3.1 - Microscopia Óptica da estrutura original da amostra A.

A Figura 3.2 apresenta a Microscopia Óptica da camada interna da estrutura da amostra A, após a delaminação, indicando a presença de 3 camadas, como já visualizado na MO da amostra original.

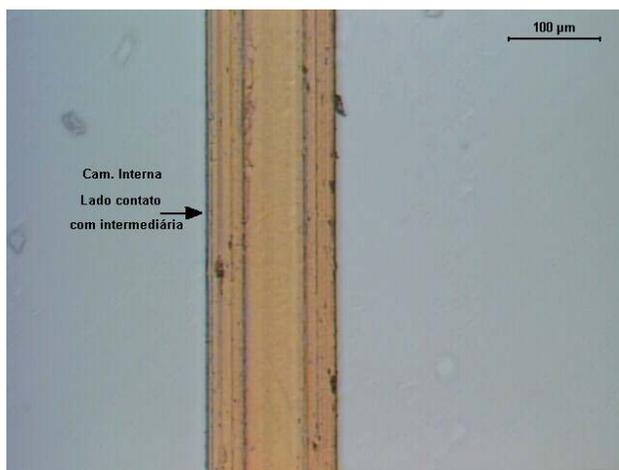


Figura 3.2 - Microscopia Óptica da camada interna da amostra A.

Relacionando o resultado encontrado na delaminação (3 camadas) com o resultado de MO (5 camadas) pode-se sugerir a existência de uma estrutura formada por 2 filmes laminados com um filme coextrusado de 3 camadas.

3.2.2 Amostra B

Para amostra B, a análise de MO da Figura 3.3 indicou a presença de 3 camadas em sua estrutura. Nesta amostra foi verificada a presença de metalização na terceira camada.

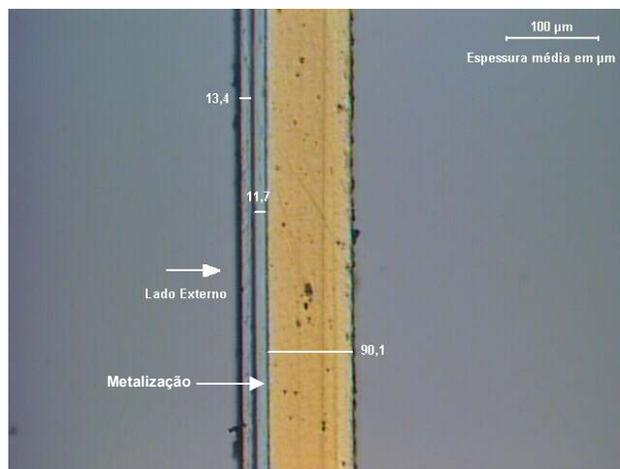


Figura 3.3 - Microscopia Óptica da estrutura original da amostra B.

A camada interna da estrutura da amostra B pode ser verificada na Figura 3.4, indicando possivelmente tratar-se de um filme monocamada.

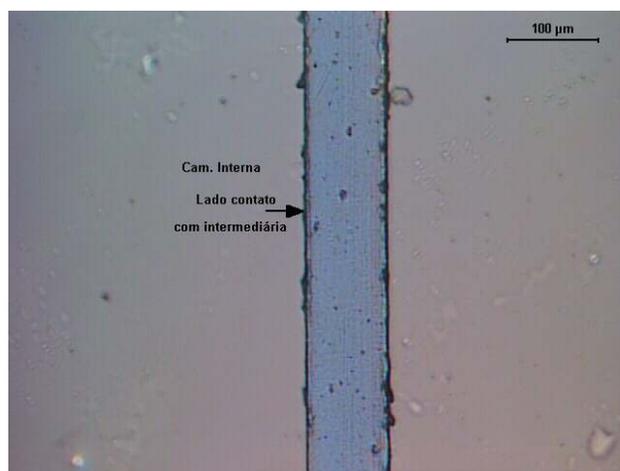


Figura 3.4 - Microscopia Óptica da camada interna da amostra B.

Através dos resultados da delaminação (3 camadas) e da MO (3 camadas), pode-se sugerir que esta amostra possui uma estrutura composta por 3 filmes laminados.

3.2.3 Amostra C

Na Microscopia Óptica da estrutura da amostra C, conforme a Figura 3.5, é possível verificar-se a presença de 3 camadas.

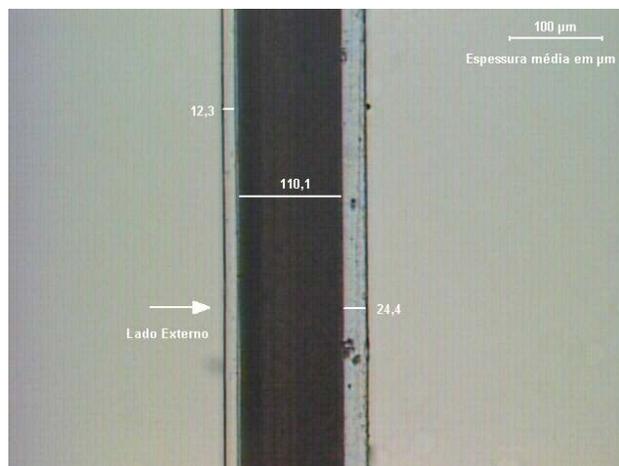


Figura 3.5 - Microscopia Óptica da estrutura original da amostra C.

Na camada interna desta amostra, ilustrada na Figura 3.6, pode-se visualizar a presença de 2 camadas.

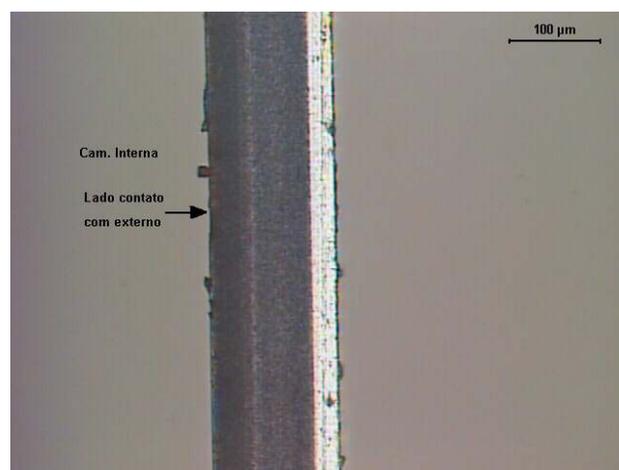


Figura 3.6 - Microscopia Óptica da camada interna da amostra C.

Baseado no conhecimento do mercado de coextrusão, sugere-se que a camada interna seja composta por 3 camadas onde a parte de coloração mais escura pode ser referente a adição de pigmentos, como dióxido de titânio (TiO_2).

Ao correlacionar o resultado obtido através da delaminação (2 camadas) com o resultado de MO (4 camadas), é possível sugerir que esta estrutura trata-se de um filme laminado com outro filme coextrusado de 3 camadas.

3.2.4 Amostra D

A Figura 3.7, referente à Microscopia Óptica da estrutura original da amostra D, indica a presença de 4 camadas.

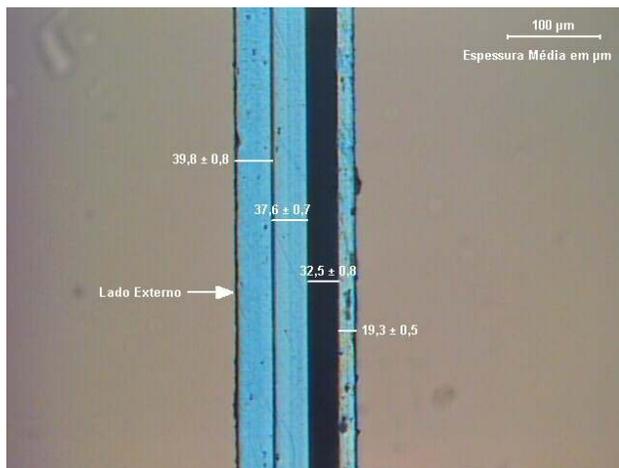


Figura 3.7 - Microscopia Óptica da estrutura original da amostra D.

A camada interna desta estrutura sugere que a mesma seja composta de 3 camadas, o que se pode verificar na Figura 3.8. Nesta mesma figura, pode-se perceber a existência de uma camada mais escura, sugerindo a presença de TiO_2 .

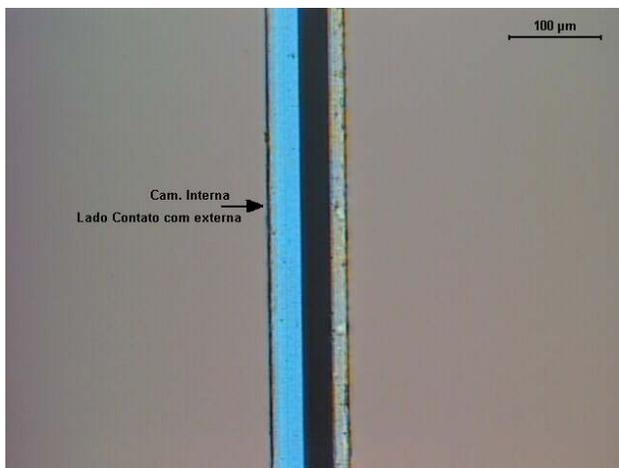


Figura 3.8 - Microscopia Óptica da camada interna da amostra D.

A partir dos resultados já descritos para a técnica de delaminação (2 camadas) e para a MO (4 camadas), é possível sugerir-se que a estrutura da amostra D seja composta por um filme laminado e outro filme coextrusado de 3 camadas.

3.3 MEDIDA DE ESPESSURA

Os resultados das medidas aproximadas de espessura total de cada amostra podem ser verificados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Medida de espessura total das amostras.

Amostras	Medida de espessura (μm)
A	173,2
B	115,2
C	146,8
D	129,2

Estas medidas indicam que entre todas as amostras, a A e a C são as que possuem as maiores espessuras na sua estrutura.

3.4 ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Através das análises de FTIR foi possível realizar a identificação dos prováveis materiais que compõe a estrutura destas amostras.

3.4.1 Amostra A

A amostra A não pôde ter sua estrutura original analisada em função da presença de metalização, o que impede a obtenção do espectro de FTIR.

Após a delaminação, as respectivas camadas foram analisadas, e o espectro obtido para a camada externa apresentou bandas características de polietileno tereftalato (PET), que podem ser visualizadas na Figura 3.9.

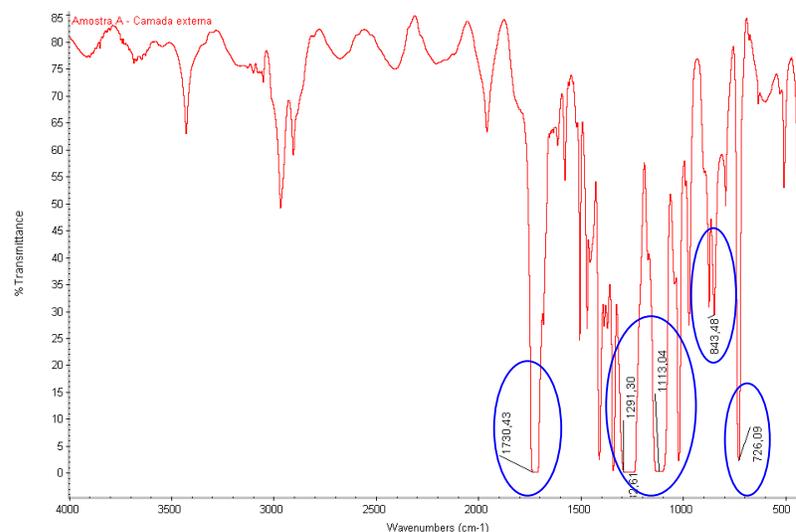


Figura 3.9 - Espectro de FTIR da camada externa da amostra A.

O PET, cuja estrutura molecular é apresentada na Figura 3.10, faz parte do grupo funcional dos ésteres e apresenta um anel aromático para-dissubstituído (22).

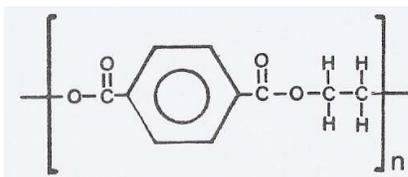


Figura 3.10 - Estrutura molecular do PET (22)

Os ésteres possuem duas bandas de absorção características que são bastante intensas e têm origem nas deformações axiais de C=O e C-O (14). A banda de C=O de ésteres insaturados ou benzoatos ocorrem entre $1730\text{-}1715\text{ cm}^{-1}$, já a deformação axial C-O aparece em duas ou mais bandas, uma mais forte e larga que a outra, ocorrendo entre $1300\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ (14,22).

Como característica para um anel aromático dissustituído na posição para é encontrada uma forte banda na região de $800\text{-}860\text{ cm}^{-1}$, referente ao estiramento C-H (22).

Outra banda característica do PET encontrada no espectro refere-se ao estiramento C-H de CH₂, associada a cadeias lineares, aparecendo na região de 720 cm^{-1} (14).

Na camada intermediária da amostra A também foram observadas bandas características de PET, conforme a Figura 3.11, e estão identificadas nos pontos numerados do gráfico.

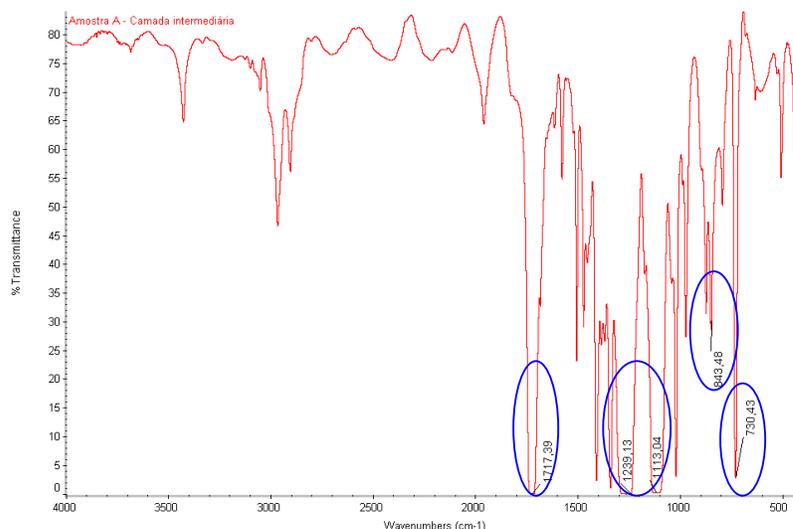


Figura 3.11 - Espectro de FTIR da camada intermediária da amostra A.

O espectro de FTIR obtido para camada interna da amostra A, apresentado na Figura 3.12, demonstrou bandas características de polietileno (PE) e resíduo de poliuretano (PU).

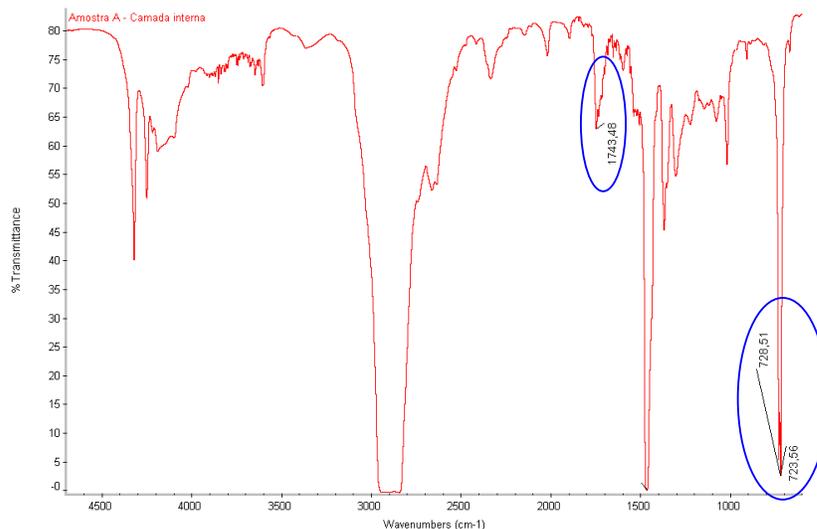


Figura 3.12 - Espectro de FTIR da camada interna da amostra A.

Este resíduo de PU pode estar relacionado ao adesivo, normalmente utilizado para laminação de filmes e que pode não ter sido removido completamente durante a limpeza das amostras.

Os poliuretanos apresentam uma estrutura molecular conforme ilustrado na Figura 3.13, e possuem como uma das bandas características a carbonila (C=O) aparecendo na região de 1740 cm⁻¹ (14).

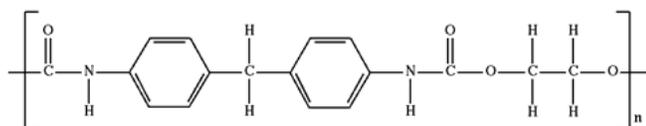


Figura 3.13 - Estrutura molecular do PU (22)

As bandas ilustradas na região de 720 cm^{-1} sugerem a presença de PE nesta camada (23).

O espectro encontrado na estrutura original da amostra B também não pode ser obtido em função da presença de metalização. Somente após a delaminação, as mesmas foram analisadas.

3.4.2 Amostra B

Para camada externa da amostra B, o espectro obtido, conforme a Figura 3.14 indicou a presença de bandas características de PET.

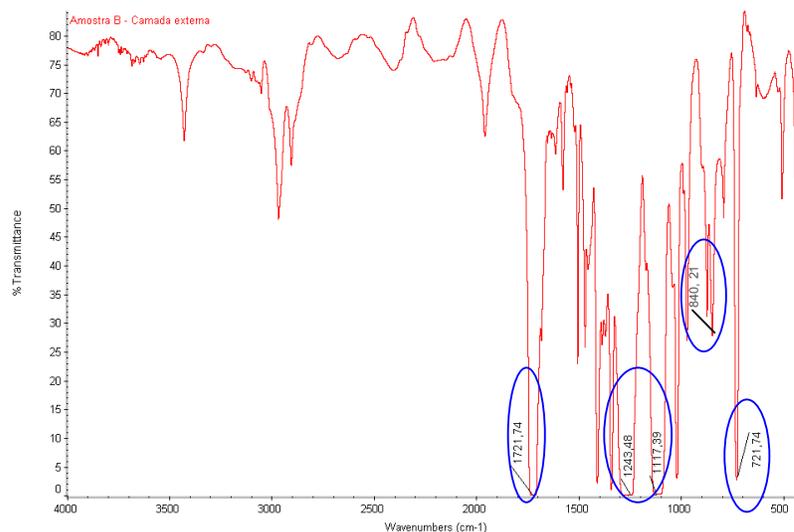


Figura 3.14 - Espectro de FTIR da camada externa da amostra B.

Para a camada intermediária da amostra B, o espectro obtido também apresentou bandas características de PET, que podem vistas na Figura 3.15.

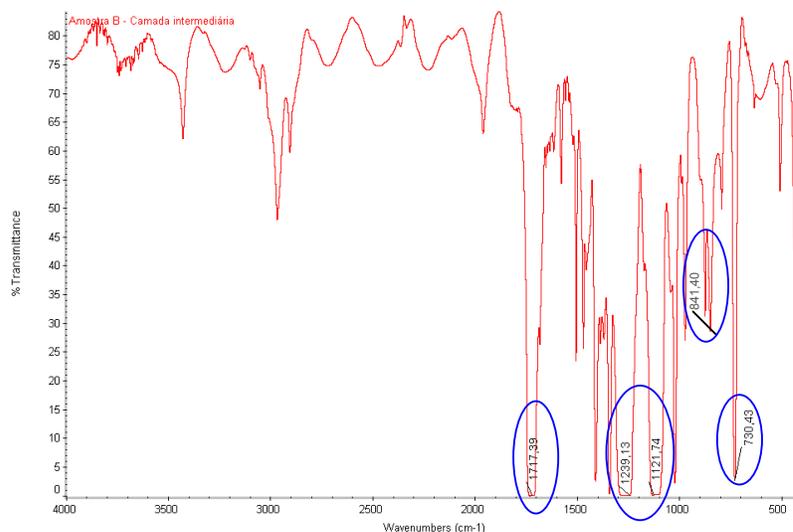


Figura 3.15 - Espectro de FTIR da camada intermediária da amostra B.

A camada interna da amostra B apresentou bandas características de PE, polipropileno (PP) e resíduo de PU no espectro de FTIR, conforme a Figura 3.16 e, por isso, a mesma foi analisada também por reflexão ATR (a fim de se obter a análise superficial desta).

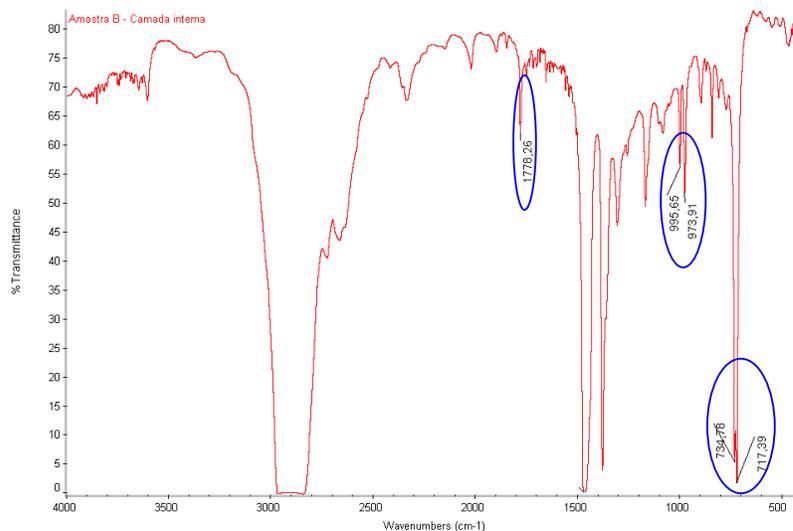


Figura 3.16 - Espectro de FTIR da camada interna da amostra B.

Bandas características de PP aparecem na região de 940 cm^{-1} , referentes ao estiramento C-H das cadeias poliméricas ramificadas (23).

A análise pelo ATR da camada interna, lado da delaminação (LD), da amostra B conferiu um espectro que foi então comparado com padrões de PE e PP da Braskem para

facilitar a identificação dos prováveis constituintes da presente camada, conforme a Figura 3.17.

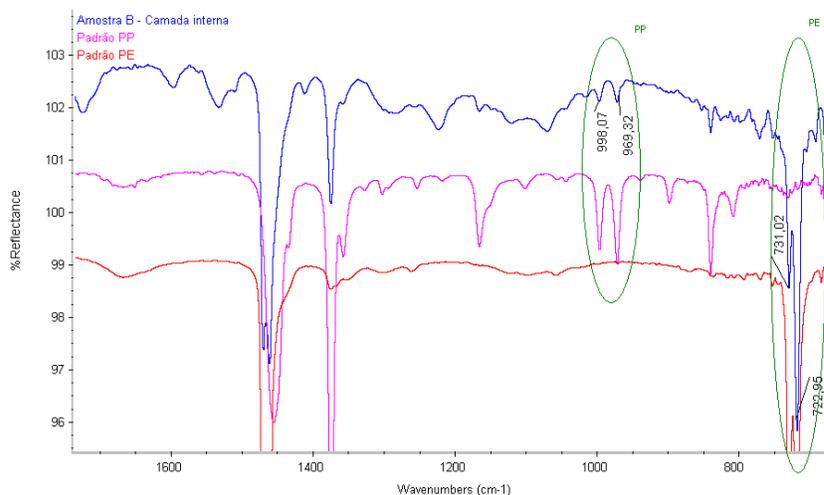


Figura 3.17 - Espectro de FTIR por ATR da camada interna (LD) da amostra B.

Através da análise dos picos deste espectro percebe-se a presença de PE e também possivelmente PP.

O espectro da camada interna da amostra B, lado em contato com a razão (LR), também foi comparado com padrões de PE e PP da Braskem e pode ser visto na Figura 3.18.

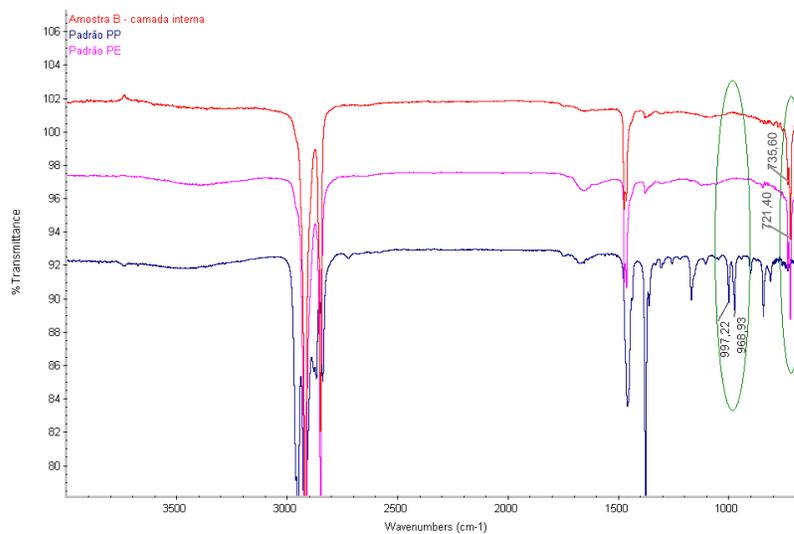


Figura 3.18 - Espectro de FTIR por ATR da camada interna (LR) da amostra B.

De acordo com a Figura 3.18 pode-se notar que o espectro obtido apresentou somente bandas características de PE.

3.4.3 Amostra C

A Figura 3.19 ilustra o espectro obtido para estrutura original da amostra C, sugerindo a presença de bandas características de PET e resíduo de PU.

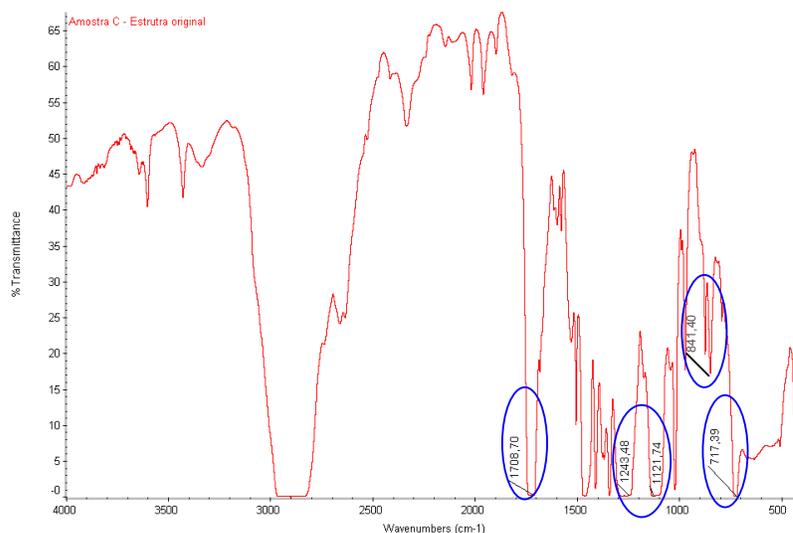


Figura 3.19 - Espectro de FTIR da estrutura original da amostra C.

Não é possível identificar a presença de PE em função da molécula de PET também apresentar o estiramento C-H referente a ligação CH_2 na região de 720 cm^{-1} . Também neste caso, a presença de PU pode estar relacionada ao adesivo utilizado na laminação deste filme.

Depois das camadas delaminadas, foi obtido o espectro apresentado na Figura 3.20 para a camada externa da amostra C, podendo-se verificar bandas características de PET.

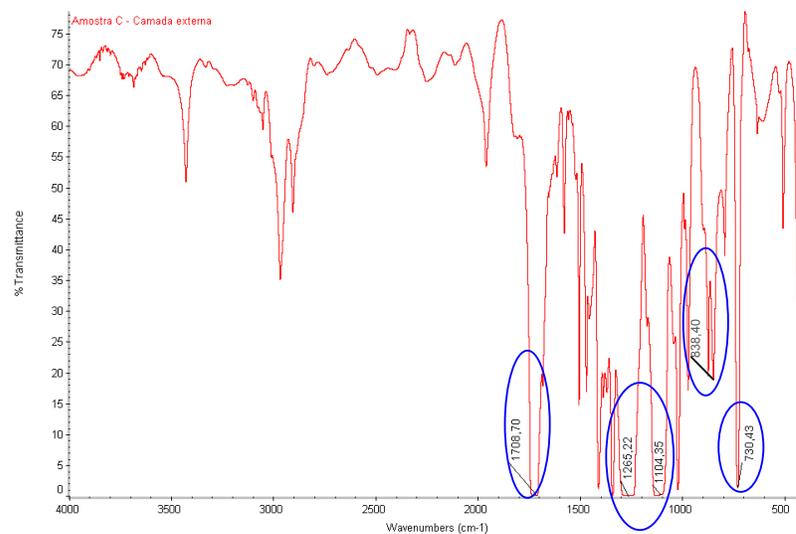


Figura 3.20 - Espectro de FTIR da camada externa da amostra C.

Já o espectro adquirido para camada interna desta amostra apresentou bandas características de PE e resíduo de PU, que podem ser visualizados na Figura 3.21.

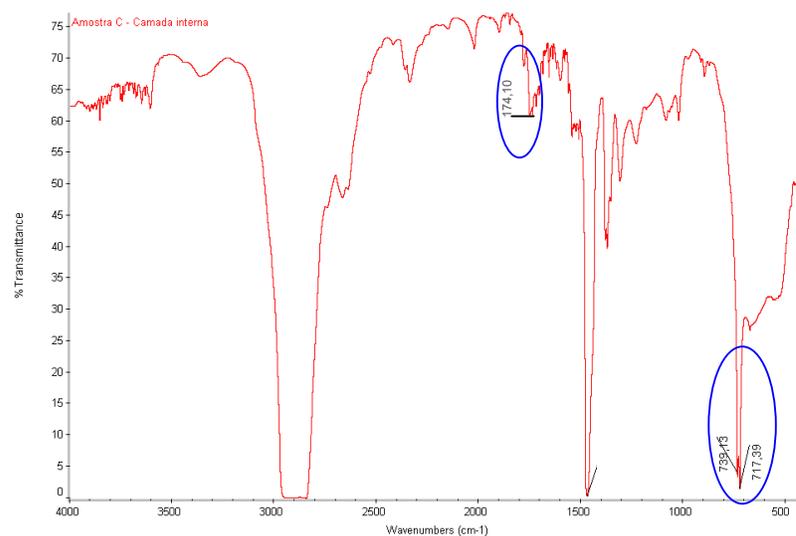


Figura 3.21 - Espectro de FTIR da camada interna da amostra C.

3.4.4 Amostra D

A estrutura original da amostra D, cujo espectro obtido encontra-se na Figura 3.22, apresentou bandas características de PE e resíduo de PU.

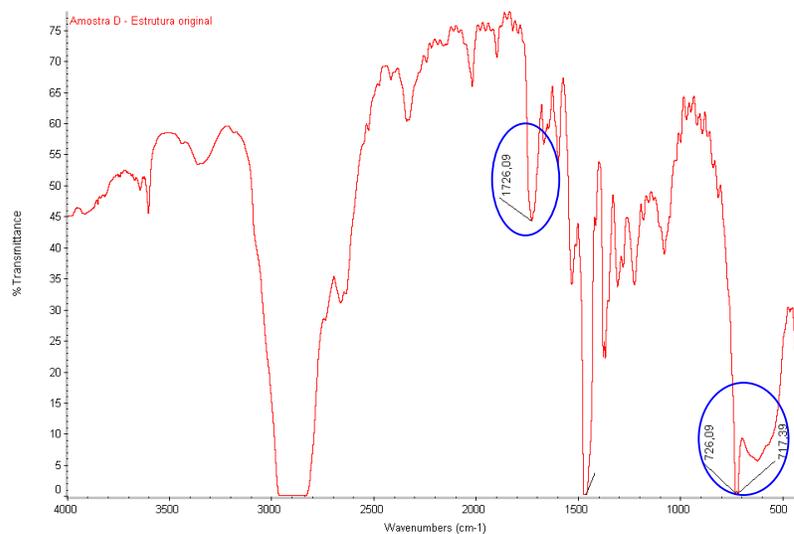


Figura 3.22 - Espectro de FTIR da estrutura original da amostra D.

Após a delaminação, a camada externa da amostra D, apresentou o espectro que pode ser visto na Figura 3.23, indicando a presença de bandas características de PE.

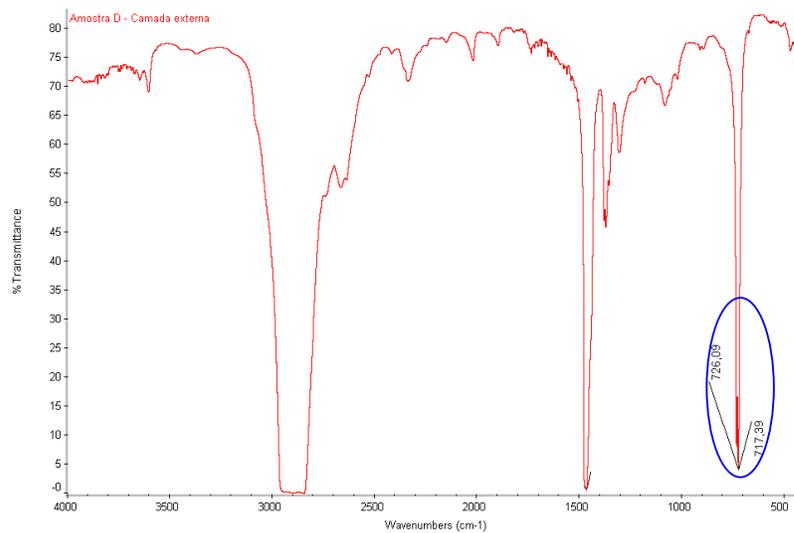


Figura 3.23 - Espectro de FTIR da camada externa da amostra D.

O espectro obtido para camada interna desta mesma amostra, conforme a Figura 3.24, apresentou bandas características de PE e resíduo de PU, provenientes possivelmente do adesivo de laminação do filme.

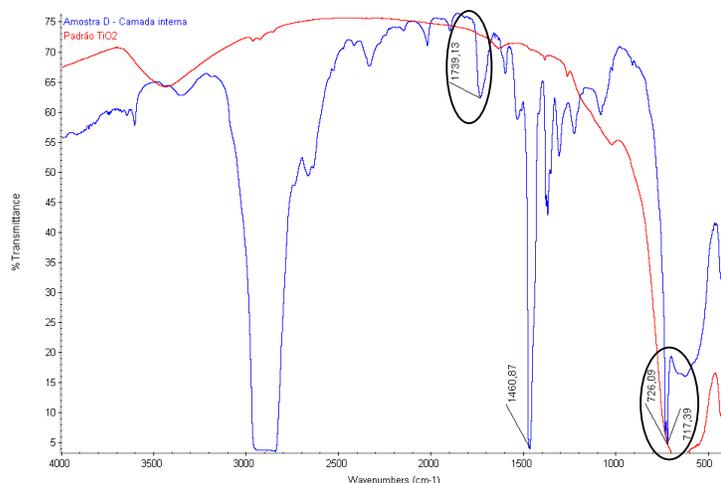


Figura 3.24 - Espectro de FTIR da camada interna da amostra D.

Neste mesmo espectro utilizou-se como recurso para identificação dos materiais constituintes uma análise comparativa com um espectro obtido com padrão de TiO_2 da Braskem. A partir desta comparação foi possível sugerir a presença de TiO_2 nesta camada, devido à deformação observada nos comprimentos de onda a partir de 1000 cm^{-1} no espectro.

3.5 CALORIMERIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Os resultados obtidos através da Calorimetria Exploratória Diferencial auxiliam a identificação dos materiais que possivelmente compõem a estrutura de cada amostra.

3.5.1 Amostra A

O termograma obtido pela análise de DSC para estrutura original da amostra A pode ser visualizado na Figura 3.25.

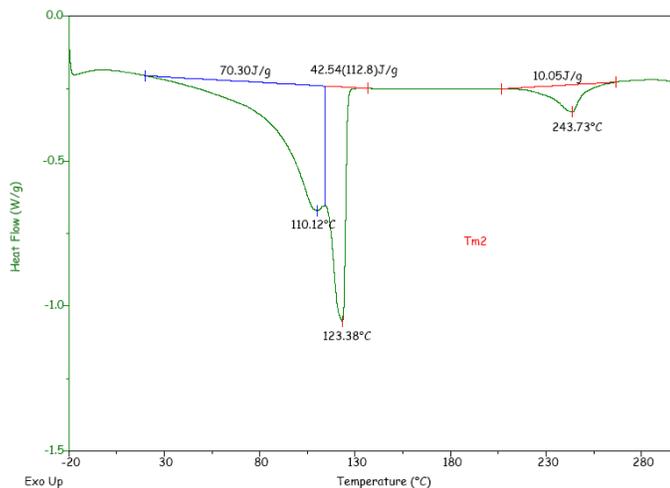


Figura 3.25 - Curva de DSC da amostra A (estrutura original).

A partir dos resultados ilustrados nesta figura podemos verificar que a amostra apresentou picos de fusão nas temperaturas de 110,12°C e 123,38°C, associadas a entalpia de 112,8 J/g. Além destes, apresentou um pico de fusão menor, a 243,73°C, com entalpia de 10,05 J/g.

O polietileno de baixa densidade (PEBD) e o polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) possuem como característica a presença de duas temperaturas de fusão (T_m), sendo um pico máximo em torno de 125°C e um pico mínimo em aproximadamente 110°C, relacionados a entalpia de aproximadamente 100 J/g (23).

A T_m característica do polietileno tereftalato (PET) encontra-se entre 250°C e 270°C, com entalpia em torno de 10 J/g (24).

Relacionando as informações descritas acima com o perfil e entalpia de termogramas obtidos com padrões internos (21), podemos indicar a presença de PEBD, PEBDL e PET na estrutura original desta amostra.

No termograma obtido para camada externa da amostra A, conforme a Figura 3.26, pode-se observar um pico de fusão a 243,01°C associado a uma entalpia de 29,38 J/g, e que também pode se referir ao PET.

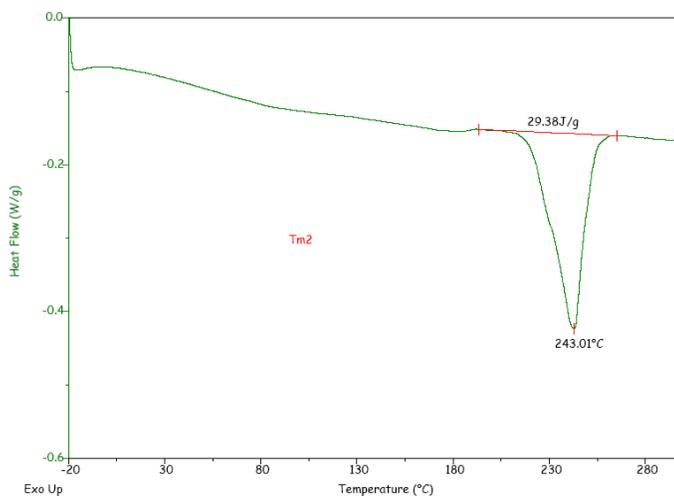


Figura 3.26 - Curva de DSC da amostra A (camada externa).

A Figura 3.27 é referente a análise da camada intermediária da amostra A, sendo possível verificar a existência de um pico de fusão a 253,40°C, com entalpia de 47,22 J/g, também podendo se tratar de PET.

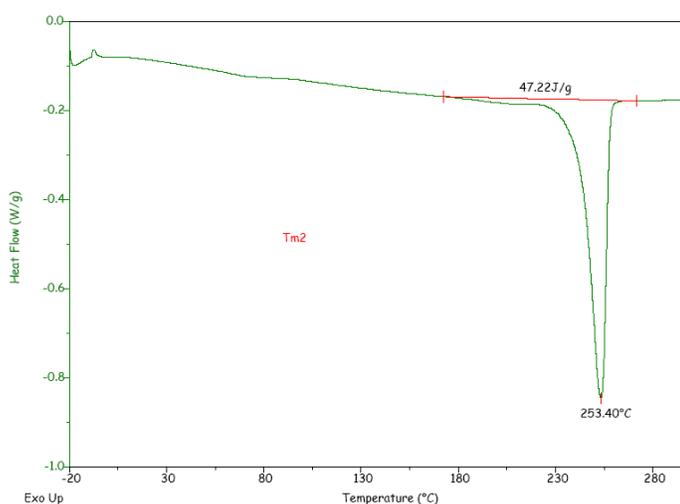


Figura 3.27 - Curva de DSC da amostra A (camada intermediária).

Para a camada interna da amostra A, foi obtida a curva apresentada na Figura 3.28, na qual estão indicados picos de fusão a 110,06°C, 120,08°C e 124,84°C. Estes picos estão relacionados com uma entalpia de 146 J/g.

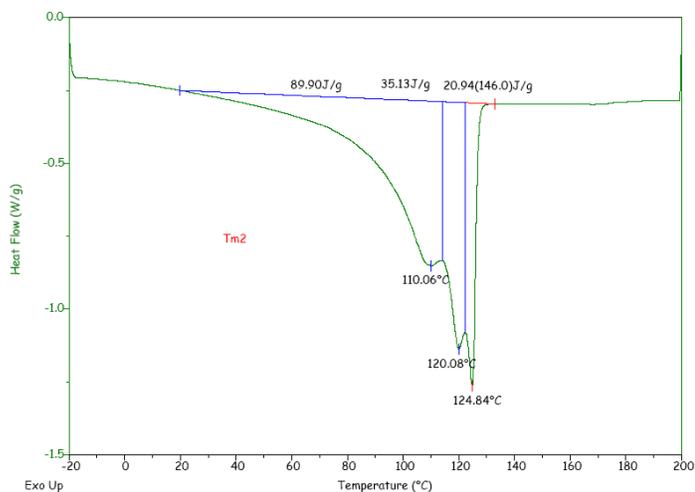


Figura 3.28 - Curva de DSC da amostra A (camada interna).

Uma T_m em torno de 125°C com entalpia de aproximadamente 150 J/g é característica do polietileno de média densidade linear (PEMD), enquanto uma T_m em torno de 130°C associada a uma entalpia de aproximadamente 200 J/g é obtida para o polietileno de alta densidade (PEAD) (23).

A partir das informações citadas e do perfil e entalpia obtidos em termogramas feitos com padrões internos (21) é possível sugerir-se que a camada interna da amostra A é composta por PEBD, PEBDL e PEMD ou PEAD.

3.5.2 Amostra B

Já para a estrutura original da amostra B, foram observados picos de fusão nas temperaturas de 104,27°C e 120,46°C, associados a uma entalpia de 69,62 J/g, um pico de fusão de menor intensidade a 148,76°C, com entalpia de 3,46 J/g e ainda um pico a 243,52°C, com entalpia de 10 J/g (Figura 3.29).

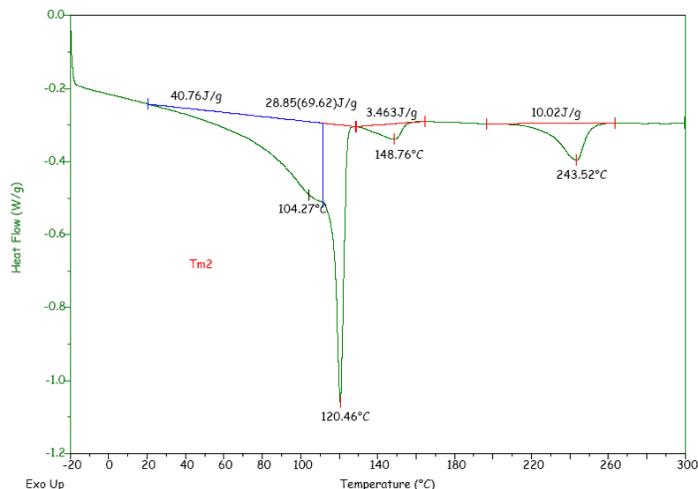


Figura 3.29 - Curva de DSC da amostra B (estrutura original).

O polipropileno randômico (PP random) possui como T_m característica de 142°C com entalpia de aproximadamente 80 J/g (23).

A partir das intensidades dos picos pode-se verificar que o PP está presente em pouca quantidade quando comparado com PE. Este resultado explica a baixa intensidade dos picos observados nos espectros de FTIR.

Diante de tais referências e do perfil de entalpia obtidos para padrões internos (21), pode-se indicar que a estrutura original da amostra B é composta por PEBD, PEBDL, PP random e PET.

A curva obtida para camada externa da amostra B, ilustrada na Figura 3.30, indica a presença de um ombro a $242,85^\circ\text{C}$ e um pico de fusão a $252,52^\circ\text{C}$, associados a uma entalpia de $36,65 \text{ J/g}$, podendo-se tratar de PET.

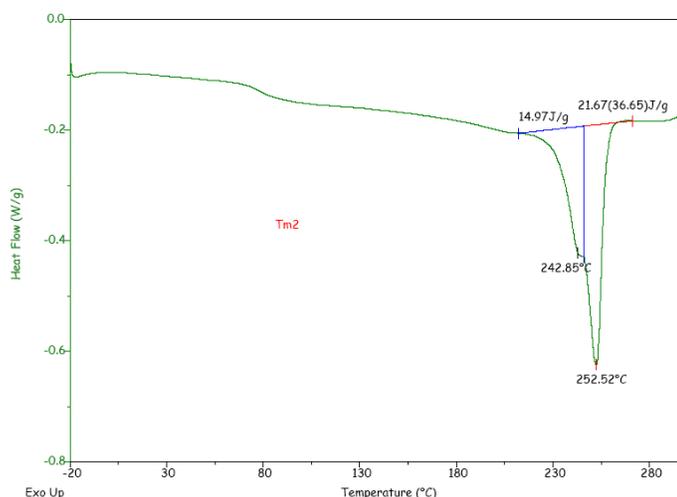


Figura 3.30 - Curva de DSC da amostra B (camada externa).

Para a camada intermediária da amostra B, foram encontrados na curva, conforme Figura 3.31, também um ombro a 242,69°C e um pico de fusão a 250,58°C, com entalpia associada de 42,23 J/g, possivelmente referentes ao PET.

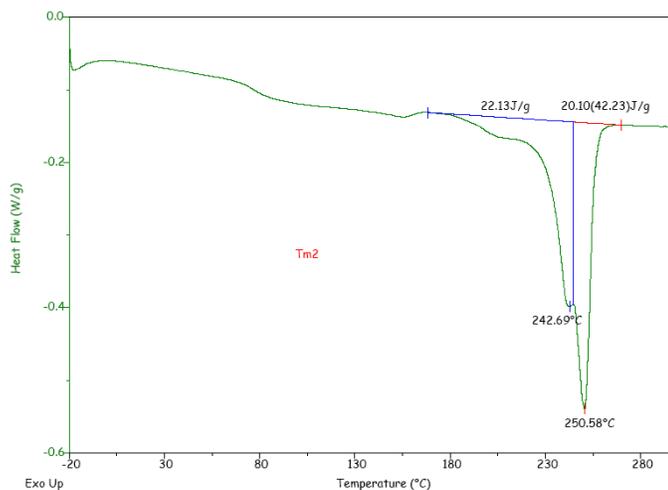


Figura 3.31 - Curva de DSC da amostra B (camada intermediária).

A curva para camada interna da amostra B, que pode ser visualizada na Figura 3.32, apresentou picos de fusão a 104,96°C e 120,18°C, associados a uma entalpia de 102,2 J/g, indicando provavelmente os polímeros PEBD e PEBDL, que, de acordo com informações obtidas por termogramas de padrões internos, teriam um teor aproximado de 20% de PEBD. Um pico de baixíssima intensidade também foi apresentado a 148,22°C, com entalpia de 5,47 J/g, podendo-se tratar de PP randômico.

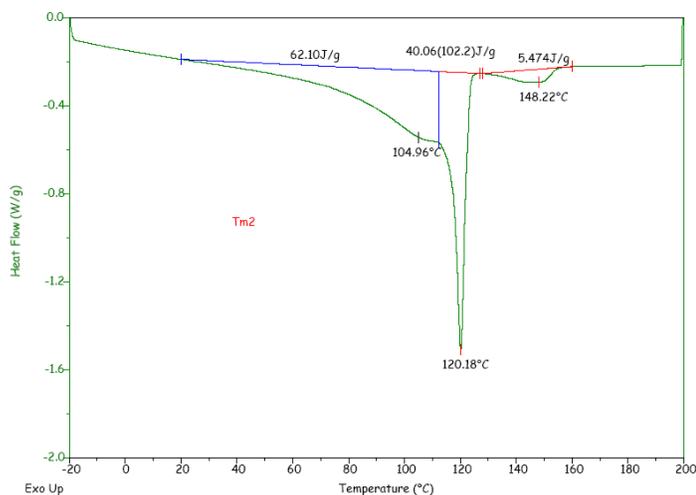


Figura 3.32 - Curva de DSC da amostra B (camada interna).

3.5.3 Amostra C

Na análise da estrutura original da amostra C, apresentada na Figura 3.33, observou-se picos de fusão nas temperaturas de 110,76°C e 123,19°C, associados a uma entalpia de 116,5 J/g, podendo-se tratar de PEBD e PEBDL. Esta curva apresentou ainda um pico de fusão a 246,38°C, com entalpia de 3,54 J/g, indicando o polímero PET.

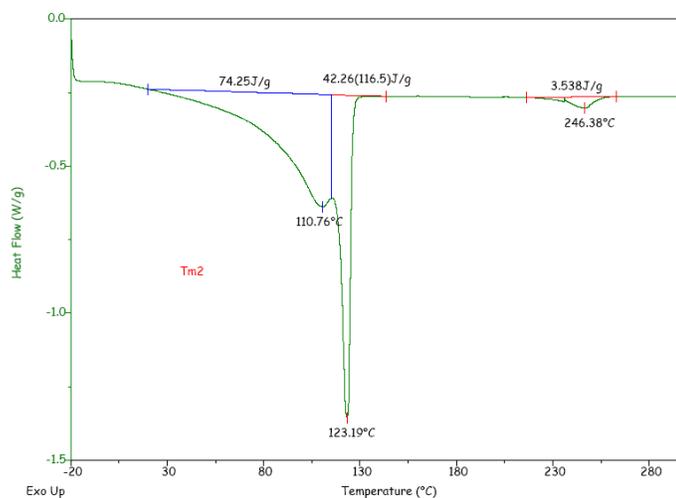


Figura 3.33 - Curva de DSC da amostra C (estrutura original).

Assim, sugere-se que a estrutura original da amostra C seja composta por PEBD, PEBDL e PET.

A Figura 3.34, referente a camada externa da amostra C, apresentou um ombro a 243,40°C e um pico de fusão a 252,12°C, que estão associados a uma entalpia de 53,59 J/g, referente ao PET.

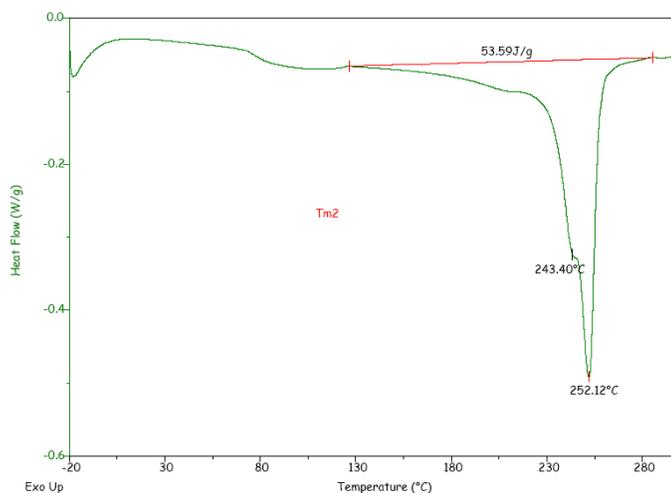


Figura 3.34 - Curva de DSC da amostra C (camada externa).

O termograma obtido para camada interna da amostra C, ilustrado na Figura 3.35, apresentou picos de fusão a 110,39°C e 122,77°C, associados a uma entalpia de 128,7 J/g, tratando-se de PEBD e PEBDL, com teor estimado entre 20-30% de PEBD, se comparado a padrões internos (21).

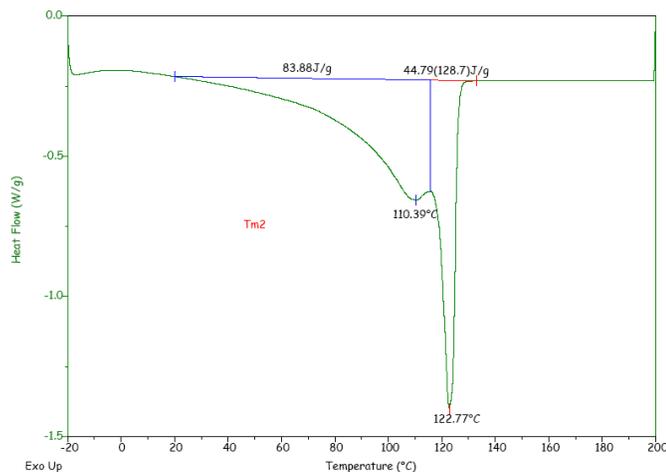


Figura 3.35 - Curva de DSC da amostra C (camada interna).

Foi observada uma redução na entalpia de fusão da amostra analisada. Este efeito pode ser devido a presença de cargas e/ou pigmentos nesta amostra.

3.5.4 Amostra D

Para estrutura original da amostra D, cujas análises podem ser visualizadas na Figura 3.36, foram verificados picos de fusão a 110,56°C e 122,23°C, associados a uma entalpia de 130,5 J/g, indicando uma composição de PEBD e PEBDL.

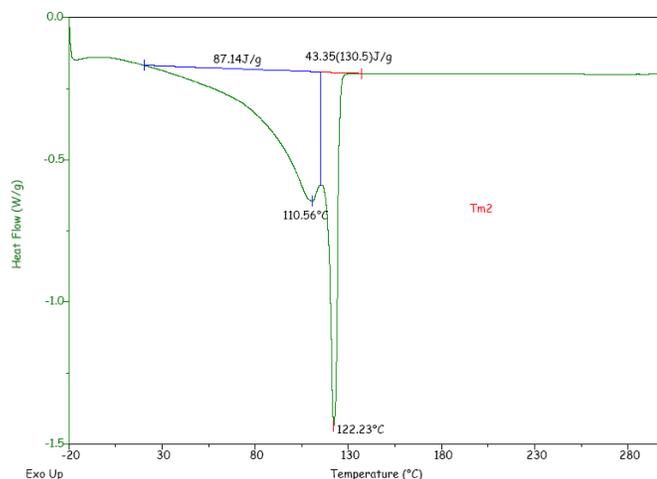


Figura 3.36 - Curva de DSC da amostra D (estrutura original).

Analisando a curva obtida da camada externa da amostra D, Figura 3.37, é possível visualizar picos de fusão a 111,14°C e 123,6°C, associados a uma entalpia de 132,4 J/g. A partir destes resultados, pode-se sugerir que esta camada seja composta por PEBD e PEBDL, com teor estimado de 20-30% de PEBD, se comparado a padrões internos (21).

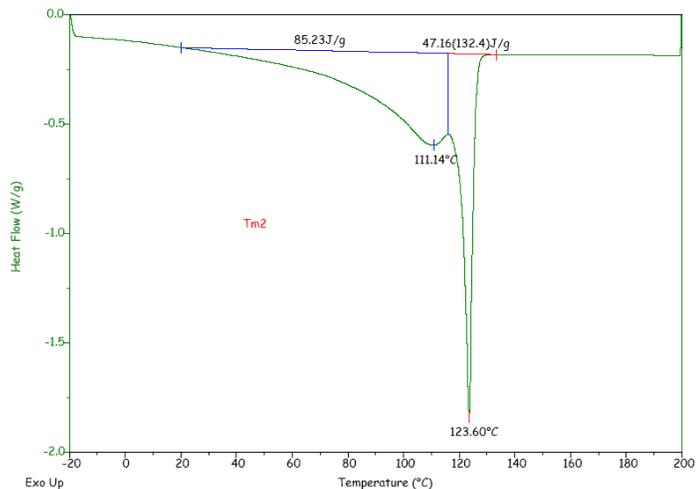


Figura 3.37 - Curva de DSC da amostra D (camada externa).

A Figura 3.38 apresenta a curva obtida para a camada interna da amostra D, onde podem ser verificados picos de fusão nas temperaturas de 110,25°C e 121,91°C, com entalpia correspondente de 131,2 J/g. De acordo com uma comparação realizada com os termogramas obtidos por padrões internos (21) é possível indicar-se a presença de PEBD e PEBDL, com teor estimado de 20-30% de PEBD.

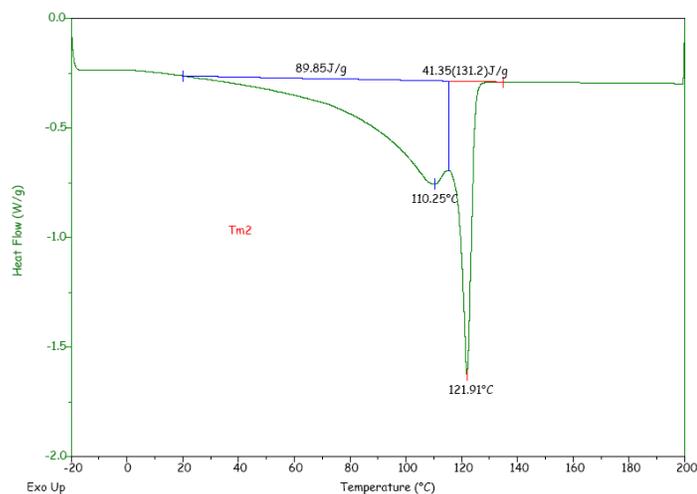


Figura 3.38 - Curva de DSC da amostra D (camada interna).

3.6 RESULTADOS FTIR X DSC

Os resultados das análises de FTIR e DSC para todas as amostras estão resumidos na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Resultados das análises de FTIR e DSC para as 4 amostras.

Amostra	Estrutura analisada	Resultado FTIR	Resultado DSC
A	Estrutura original	Não foi possível analisar devido à metalização.	PEBD+PEBDL+PET.
	Camada Externa	PET	PET
	Camada Intermediária	PET	PET
	Camada interna	PE + resíduo de adesivo (PU)	PEBD+PEBDL+PEMD ou PEBD+PEBDL+PEAD
B	Estrutura original	Não foi possível analisar devido à metalização.	PEBD+PEBDL+PP Random+PET
	Camada Externa	PET	PET
	Camada Intermediária	PET	PET
	Camada interna	PE + PP + resíduo de adesivo (PU)	PEBD+PEBDL+PP Random
C	Estrutura original	PET + PE + resíduo de adesivo (PU)	PEBD+PEBDL+PET
	Camada Externa	PET	PET
	Camada interna	PE + resíduo de adesivo (PU)	PEBD+PEBDL
D	Estrutura original	PE + resíduo de adesivo (PU)	PEBD+PEBDL
	Camada Externa	PE	PEBD+PEBDL
	Camada interna	PE + resíduo de adesivo (PU)	PEBD+PEBDL

Através do estudo destes resultados foi possível verificar que através da técnica de DSC somada aos resultados encontrados por FTIR, referentes a caracterização da estrutura das amostras, é possível identificar a composição de cada camada.

3.7 ESTRUTURAS SUGERIDAS PARA CADA AMOSTRA

Em função dos resultados obtidos nas análises de delaminação, MO, FTIR e DSC, pôde-se sugerir uma estrutura para cada amostra, de acordo com a Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Estruturas sugeridas para cada amostra.

Amostras	Estrutura sugerida
A	PET // PET // coex 3 camadas PE
B	PET // PET // blenda (PE+ PP) ou coex 3 camadas
C	PET // coex 3 PE
D	PE // coex 3 PE

Como pode ser visualizado, todas estas amostras são multicamadas, formadas por um número mínimo de 3 camadas.

Estruturas que apresentam de três a cinco camadas podem aumentar a barreira à permeação de gordura, ao vapor d'água, a resistência à perfuração, além do fato de o laminado aumentar o brilho e proteger a impressão (2).

De acordo com a Tabela 3.4 as amostras A, B e C apresentaram os polímeros PE e PET em suas estruturas, enquanto a amostra D apresentou somente PE. A amostra B, além dos citados, apresentou o polímero PP.

O PET é uma classe de polímeros usualmente produzida através da condensação de um diol com ácido dicarboxílico ou anidrido (4).

Este polímero possui como propriedades marcantes a resistência mecânica, térmica e química (24) e sua permeabilidade ao oxigênio, ao dióxido de carbono e ao vapor d'água é melhor que de muitos termoplásticos (4).

A aplicação do PET se dá, em grande parte, no ramo de embalagens de alimentos, impermeabilização de superfícies e suporte de filmes metálicos para estampagem em plásticos (24, 25).

Nas estruturas de múltiplas camadas é comum o emprego de poliéster, a fim de conferir a característica de barreira à gases e barreira à gorduras. Estruturas com melhor barreira que esta podem ser obtidas com a laminação com folha de alumínio ou com substratos metalizados, mais frequentemente PET (9).

Nas amostras A e B foi observada a metalização. Este processo pode ser utilizado quando se deseja melhorar as propriedades de barreira do material, pois a mesma reduz a permeação de gases (4).

O efeito da metalização é função da espessura de cada camada utilizada, das propriedades superficiais e, conseqüentemente, da adesão do alumínio ao substrato (9).

A metalização melhora as barreiras ao oxigênio e ao vapor d'água, o que cria condições para um ganho de vida útil do produto. Como exemplo destas estruturas tem-se PET/imp/met/PA/PE e PET/imp/PETmet/PE (6).

Filmes de PET ou polipropileno biorientado (BOPP) impressos em rotogravura e metalizados, laminados a filmes a base de PEBD, são opções utilizadas em rações *premium*, que são mais ricas em nutrientes e requerem maior proteção que as comuns (6).

Os filmes de PET ou PE laminados a filmes coextrusados ou monocamadas, em geral a base de PE, protegem a impressão, garantindo melhor aparência à embalagem (6).

Nas amostras A, B e C pôde-se identificar a existência de polietileno somente nas camadas internas de suas estruturas, enquanto na amostra D o mesmo foi identificado compondo toda a estrutura.

O PE, dentre os plásticos, é o que tem a estrutura mais conhecida e a mais simples entre os polímeros comerciais. O mesmo é bastante empregado em embalagens, podendo ser utilizado em contato direto com alimentos. Além disso, possui boa resistência química, é termosselável e provém boa barreira à umidade (26, 27).

Para a amostra B foram sugeridas duas possibilidades de estrutura da camada interna. A primeira seria uma blenda de PE e PP indicada pela análise de MO, cuja estrutura mostrou-se homogênea. A outra possibilidade seria desta camada tratar-se de um filme coextrusado de 3 camadas (1 camada de PP e PE e 2 camadas de PE). Esta segunda sugestão seria referente aos resultados obtidos pela análise de FTIR por ATR onde, no lado da delaminação foi verificada a presença de PP enquanto no lado em contato com a ração não.

Estruturas multicamadas coextrusadas ou laminadas, principalmente a base de polietilenos, são cada vez mais utilizadas no acondicionamento de alimentos secos (com umidade até 20%) para animais de estimação. Nestes casos são usadas principalmente estruturas coextrusadas a base de PEBD e PEAD, a exemplo de PEBDL/PEAD/PEBDL (6).

4 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados obtidos para as quatro amostras, pode-se perceber que as embalagens de ração animal do tipo *super premium* e *premium* apresentaram uma estrutura mais elaborada e com materiais mais nobres, quando comparadas a embalagens de ração animal do tipo comum.

Esta constatação partiu das estruturas identificadas nestas embalagens, onde foi observada a presença de PET e camada de metalização (que possuem melhores propriedades de barreira ao vapor d'água, barreira à gordura e ao oxigênio). Já nas embalagens para o tipo comum de alimento foi observada apenas a presença de PE, garantindo barreira à umidade porém com menor barreira à gordura.

Conforme citado no capítulo 1.2.1, a classificação destes tipos de ração animal está relacionada aos teores de proteínas e nutrientes presentes na mesma e analisando as composições das amostras obtidas, podemos notar que também existe uma grande diferença no teor de gordura das mesmas. Sendo assim, as rações de maior qualidade, do tipo *super premium*, são as que possuem um valor protéico e nutricional maior, e portanto, suas embalagens teriam que apresentar uma estrutura mais eficiente quando comparada a estrutura de uma embalagem para ração do tipo comum. Os resultados das análises mostraram-se coerentes com a teoria aqui citada.

A amostra A, chamada de *premium diet* e cuja ração apresentava maior teor de gordura (19%) entre as amostras, além de um alto teor de proteínas (21%), apresentou uma embalagem com estrutura bem mais complexa, com cinco camadas, presença de PET e tendo inclusive uma metalização.

Este trabalho mostrou-se importante frente às pesquisas que estão sendo realizadas com o estudo de novos materiais e estruturas para filmes de embalagens alimentícias, que vem crescendo consideravelmente nos últimos anos.

Dentro do tema proposto, pode-se concluir que as técnicas de MO, FTIR e DSC são aplicáveis a estudos de caracterização de embalagens e que as mesmas proporcionam resultados coerentes, tornando-se ainda mais confiáveis quando utilizadas as técnicas de FTIR e DSC conjuntamente.

Através deste estudo e da aplicação destas técnicas foi possível realizar a caracterização das quatro amostras, de acordo com número de camadas e materiais constituintes em suas respectivas estruturas, e ainda, correlacionando-os ao tipo de *pet food* a ser embalado.

SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

- Realizar um estudo mais abrangente, adquirindo para isso maior número de amostras de cada tipo de ração e avaliando os resultados encontrados;

- Testar as propriedades de barreira ao vapor d'água e barreira ao oxigênio das presentes amostras comparando os resultados obtidos para as embalagens de cada tipo de ração;

- Dar continuidade às análises de propriedades de barreira à gordura, que já estão em andamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. NOGUEIRA, Luciano M.; DUTRA, Rita C. L.; DINIZ, Milton F. **Avaliação da aplicabilidade de Técnicas MIC/FT-IR/DSC para caracterização de filmes multicamadas**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, V.17, n.2, p. 158-165, 2007.
2. SARANTÓPOULOS, Claire I. G. L.; OLIVEIRA, Lea M.; CANAVESI, Érica. **Requisitos de conservação de alimentos em embalagens flexíveis**. São Paulo: CETEA /ITAL, 2001.
3. CRIPPA, Agnaldo; SYDENSTRICKER, Thais H. D.; AMICO, Sandro C. **Desempenho de filmes multicamadas em embalagens termoformadas**. Departamento de Engenharia Mecânica, UFPR. Polímeros: Ciência e Tecnologia, V.17, n.3, p. 188-193, 2007.
4. MASSEY, Liesl K. **Permeability properties of plastics and elastomers – A guide to packaging and barrier materials**. New York: Plastic design library, 2003.
5. NOSSA Família animal. **Revista Veja**, São Paulo, v.42, n.29, p.84-92, jul. 2009.
6. OLIVEIRA, Lea M.; JESUS JR, Ildebrando A. **Desempenho e conveniência na embalagem plástica para *pet food***. São Paulo: 8º Congresso brasileiro de polímeros - ABPOL, 2005.
7. <<http://universodocao.com.br/dogpedia/interna>> Acesso em 22.09.2009.
8. PEREDA, Juan A. O. **Tecnologia de alimentos - Vol 1 – Componentes dos alimentos e processos**. Porto Alegre: Artmed, 2005.
9. SARANTÓPOULOS, Claire I. G. L.; PADULA, Marisa; GARCIA, Eloísa E. C. **Embalagens plásticas: propriedades de barreira**. São Paulo: ITAL, 1989.
10. ANVISA. Resolução – RDC N°17, de 17 de Março de 2008.
11. CETEA/ ITAL – CAMPINAS. **Apostila do Curso: Embalagens plásticas flexíveis**. São Paulo, 2005.
12. <<http://www.filme-plastico.com/embalagens>> Acesso em 20.10.2009.
13. CANEVAROLO JR., Sebastião V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. Rio de Janeiro: Interciência, 2000.
14. SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J. **Identificação Espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
15. CIENFUEGOS, Freddy; VAITSMAN, Delmo. **Análise Instrumental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2000.
16. SKOOG, Douglas A.; HOLLER, James F.; NIEMAN, Timothy A. **Princípios de Análise Instrumental**. São Paulo: Artmed, 2002.

17. MOTHÉ, Cheila G.; AZEVEDO, Aline D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: IE, 2002.
18. LUCAS, Elizabete F.; SOARES, Bluma G.; MONTEIRO, Elisabeth E. C. **Caracterização de polímeros – Determinação de peso molecular e análise térmica**. Série instituto de macromoléculas. Rio de Janeiro: E-papers, 2001.
19. ASTM D 3418-03. **Standard Test method for Transition Temperatures of Polymers by Differencial Scanning Calorimetry**. United States.
20. ASTM E 968-02. **Standard Praticce for Heat Flow Calibration of Differencial Scanning Calorimeters**. United States.
21. BRASKEM. **Banco de dados de curvas de DSC para padrões internos Braskem**. 2009.
22. KRIZ, George S.; LAMPMAN, Gary. M.; PAVIA, Donald L. **Introduction to spectroscopy – A guide for students of organic chemistry**. United States of America: Saunders College Publishing, 1996.
23. GARTNER, Carmina; SIERRA, Juan D. **New polyolefins characterization by instrumental analysis**. Instituto de Capacitación e Investigación del Plástico y del Caucho, ICIPC. Medellin, Colombia.
24. MANO, Eloísa B. **Polímeros como materiais de Engenharia**. São Paulo: Edgard Blucher, 1991.
25. ASHBY, Michael F.; JONES, Daves R. H. **Engenharia de materiais – volume 2 – uma introdução a propriedades, aplicações e projeto**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2007.
26. ROMAN, Ademar. **Polietileno PEBD Processo de Transformação**. 2ª Ed. São Paulo: Érica, 1997.
27. Van Willige RWG (2002), **Effects of flavour absorption on foods and their packaging materials**. PhD thesis, Wageningen University, The Netherlands, pp 140.
28. PRODANOV, Cleber C.; **Manual de metodologia científica**. 3º ed. Novo Hamburgo: Editora Feevale, 2006.

OUTRAS REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS CONSULTADAS

1. MERGEN, Isaura Z. **Estudo da perda de vácuo em embalagens plásticas multicamadas para produtos cárneos curados cozidos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
2. SARANTÓPOULOS, Claire I. G. L.; ORTIZ, Sylvio A.; MADI, Luis F. C. **Brasil pack trends 2005 – Embalagem, distribuição e consumo**. São Paulo: CETEA, 2000.
3. PADILHA, Angelo. F.; AMBROZIO, Francisco F. **Técnicas de análise micro estrutural**. São Paulo: Hemus Livraria, 2004.
4. NOGUEIRA, Sebastião J. **Mercado mundial de produtos para alimentação animal e a inserção do Brasil**. São Paulo: Informações Econômicas, v.36, n.6, 2006.
5. <http://abratec.com.br/downloads/nomenclatura_anal_termica.pdf> Acesso em 10.06.2009.