



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE

CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**



ROBERTA COSTA MEIRA

**INFLUÊNCIA DO TEOR DE POLÍMERO RECICLADO EM EMBALAGENS CO-
EXTRUSADAS: AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE USO NA INDÚSTRIA
COSMÉTICA**

CAMPINA GRANDE

Agosto/2013

Roberta Costa Meira

**INFLUÊNCIA DO TEOR DE POLÍMERO RECICLADO EM EMBALAGENS CO-
EXTRUSADAS: AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE USO NA INDÚSTRIA
COSMÉTICA**

Trabalho de tese apresentada à banca examinadora do Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, como exigência final para requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Ciências e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcus Vinicius Lia Fook

CAMPINA GRANDE

Agosto/2013

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

M541i Meira, Roberta Costa.

Influência do teor de polímero reciclado em embalagens Co-extrusadas : avaliação das condições de uso na indústria cosmética / Roberta Costa Meira. -- Campina Grande, 2013.
123 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro Ciências e Tecnologia, 2013.

"Orientação: Prof. Dr. Marcus Vinicius Lia Fook".
Referências.

1. Polímero Reciclado. 2. Embalagens. 3. Co-extrusão. I. Lia Fook, Marcus Vinicius. II. Título.

CDU 678.7(043)

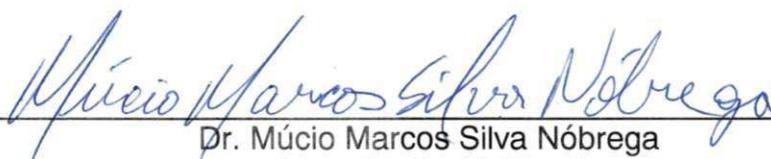
**INFLUÊNCIA DO TEOR DE POLÍMERO RECICLADO EM EMBALAGENS CO-
EXTRUSADAS: AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE USO NA INDÚSTRIA
COSMÉTICA.**

Roberta Costa Meira

Tese Aprovada em 29/08/2013 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



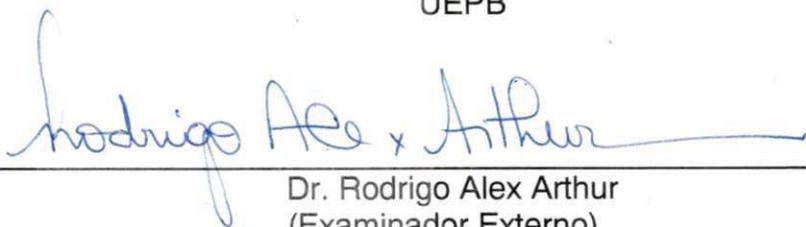
Dr. Marcus Vinicius Lia Fook
(Orientador)
UAEMA/UFCG



Dr. Múcio Marcos Silva Nóbrega
(Examinador Externo)
UFC



Dr.ª Edilane Laranjeira
(Examinadora Externa)
UEPB



Dr. Rodrigo Alex Arthur
(Examinador Externo)
UFRGS



Dr.ª Anahi Herrera Aparecida Thomazini
(Examinadora Externa)
UNESP

"Ainda que eu tivesse o dom da profecia, o conhecimento de todos os mistérios e toda ciência; ainda que eu tivesse toda a fé, a ponto de transportar montanhas, se não tivesse o amor, eu não seria nada."

1 Coríntios 13,2

Dedico esse trabalho ao meu esposo e a minha família, pelo amor e apoio durante essa caminhada.

AGRADECIMENTOS

A Deus e a Virgem Maria, por me fazerem sentir a sua presença em todos os momentos da minha caminhada; nos momentos felizes em que me conduziam pela mão e nos momentos de dificuldades em que me carregavam em seus braços.

Ao meu esposo, Nino, que não tenho palavras para agradecer o quão foi sua ajuda em todos os momentos dessa etapa da minha vida. Obrigada pela paciência, pelo cuidado e pelo amor.

A minha família, principalmente minha mãe Fátima e meus irmãos: Flávia, Marcela e Caio, pelo carinho, apoio e orações para final deste trabalho.

Ao orientador professor Dr. Marcus Vinícius Lia Fook, pela forma que conduziu este trabalho, pelos ensinamentos, contribuições, pela confiança e compreensão em todos os momentos desta pesquisa. Obrigada por esse momento se tornar realidade!

Ao professor Hugo Lisboa pela imensa colaboração neste trabalho, pela sua disposição e sugestões sempre valiosas. Obrigada pelo carinho!

Aos professores: Múcio Marcos, Roberta Oliveira, Lucy Vercik, Anahi Herrera, Rodrigo Alex e Edilane Laranjeira, obrigada pelas contribuições e apoio técnico;

Agradeço a todo corpo docente do departamento da Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFCG, além de todos os funcionários, cada um contribuiu de alguma forma para meu crescimento e formação;

À Empresa C-Pack, pela oportunidade e viabilização do estudo, por disponibilizar as embalagens para realização desta pesquisa;

A todos aos meus amigos que me acompanharam a cada dia. Vocês fazem parte disso e são muito especiais;

Aos atuais e ex-integrantes do Grupo CERTBIO, agradeço por todas as contribuições no desenvolvimento deste trabalho, principalmente a Rosseberg,

Patrícia e Thiago Fideles, que ajudaram de forma positiva na finalização deste trabalho;

Muitos foram os amigos presentes nessa caminhada, pessoas que agora estão inseridas na minha vida de alguma forma. Obrigada Valéria Ferreira, Mayara Fook, Geanne Gomes, Ana Carolina Brasil, Maria Eduarda Cavalcante... só tenho a agradecer pela contribuição, pelo carinho e compreensão em todos os momentos da minha vida. Obrigada pela força, pelas palavras de conforto que me foram ditas nas horas certas.

Aos funcionários do CERTBIO, obrigada pelo carinho e incentivo de todos;

À UFCG, lugar onde cresci e amadureci, onde tive sonhos e os realizei, onde sonhei de novo. Nunca me esquecerei de nenhum momento vivido.

A CAPES pelo apoio financeiro da bolsa de estudos;

A todos que contribuíram e fizeram parte desse sonho, para que ele se tornasse realidade.

RESUMO

A pesquisa em reciclagem de resíduos vem sendo intensificada em todo o mundo com o intuito de aumentar a qualidade do produto reciclado e propiciar maior eficiência do sistema produtivo. O polietileno utilizado em embalagens plásticas co-extrusadas para indústria cosmética juntamente com o uso do copolímero de etileno e álcool vinílico (EVOH) tem sido uma grande vantagem no prolongamento do ciclo útil do produto final e na otimização do custo com proteção assegurada. Neste sentido, este trabalho tem por objetivo principal avaliar as condições de uso do material reciclado em embalagens co-extrusadas para aplicação com propriedades de um biomaterial na indústria cosmética. As embalagens utilizadas nesta pesquisa são compostas por polietileno reciclado, polietileno virgem e, algumas amostras, compostas pela barreira a gás (EVOH). As amostras de sabonete líquido, envasadas nas embalagens, foram avaliadas através de ensaios organolépticos, como também pela medida do Potencial Hidrogeniônico-pH, já as embalagens foram caracterizadas pelas técnicas de Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios X (DRX), Microscopia Ótica (MO), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Espessuras Totais, Permeabilidade, Molhabilidade, Ensaio Mecânico de Tração, Viabilidade Celular (MTT) e Produção de Óxido Nítrico (NO). Os ensaios organolépticos revelaram que houve alterações no sabonete líquido quando submetidos à temperatura. Com as técnicas de FTIR, DRX e DSC foi possível verificar a presença de características do polietileno. No MO e na análise de espessuras totais foi possível perceber uma alteração nas camadas das embalagens, conseqüentemente na sua espessura total. Na molhabilidade não houve alteração significativa. No ensaio de permeabilidade e na caracterização mecânica, destacou-se a eficiência do EVOH nas embalagens. No ensaio de MTT e NO revelaram que não houve nenhuma citotoxicidade para ambos os resultados. Desta forma pode-se concluir que, de acordo com o produto analisado, as embalagens, com percentuais de 15% e 30% de polímero reciclado, são recomendadas para uso na indústria cosmética, pois se mostraram biocompatíveis.

Palavras-chave: Polímero Reciclado, Embalagens, Co-extrusão.

ABSTRACT

The recycling of waste is being intensified worldwide in order to improve the quality of recycled product and provide greater efficiency of the productive system. The polyethylene used in co-extruded plastic packaging for the cosmetic industry along with the use of ethylene vinyl alcohol (EVOH) has been a great advantage in prolonging the useful cycle of the final product and cost optimization with protection guaranteed. Thus, this work aims at assessing the conditions of use of recycled material in packaging co-extruded with properties for application of a biomaterial. The packages used in this study consist of percentages of recycled polyethylene, virgin polyethylene and some composite samples by gas barrier (EVOH). Samples of liquid soap, potted in containers, were evaluated by organoleptic tests, as well as by measuring the hydrogen potential-pH, since the packages were characterized by spectroscopy techniques in the Region of Fourier Transform Infrared (FTIR), diffraction X-ray (XRD), optical microscopy (OM), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Total Thickness, permeability, Wettability, Mechanical Tensile Testing, Cell Viability and Production of Nitric Oxide. The sensory test showed that there were changes in the liquid soap when subjected to temperature. With the techniques FTIR, XRD and DSC was possible to verify the presence of characteristics of polyethylene. In MO and analysis of total thickness was possible to notice a change in the layers of packaging, hence the total thickness. Wettability in no significant change. The permeability test and mechanical characterization, highlighted the efficiency of the packaging EVOH. In the MTT assay and NO revealed that there was no cytotoxicity for both results. Thus it can be concluded that, according to the analyzed product packaging, with percentages of 15% and 30% recycled polymer are recommended for use in cosmetic industry, as it showed biocompatible.

Keywords: Polymer Recycled, Packaging, Co-extrusion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Representação das etapas da reciclagem mecânica.	28
Figura 2:	Representação das etapas da reciclagem química.	29
Figura 3:	Representação das etapas da reciclagem energética.	29
Figura 4:	Consumo aparente de resinas termoplásticas	31
Figura 5:	Processo de co-extrusão	36
Figura 6:	Representação da estrutura do polietileno.	37
Figura 7:	Representação do EVOH.	42
Figura 8:	Representação da estrutura do copolímero de etileno e álcool vinílico – EVOH	43
Figura 9:	Representação esquemática da degradação de uma cadeia polimérica.	48
Figura 10:	Etapas de degradação oxidativa	51
Figura 11:	Fluxograma da primeira etapa de trabalho.	53
Figura 12:	Detalhamento da embalagem.	55
Figura 13:	Procedimentos de análise.	55
Figura 14:	Procedimentos de análise na segunda etapa de trabalho	56
Figura 15:	Ângulo de contato.	61
Figura 16:	Ângulo de contato x Molhabilidade.	61
Figura 17:	Ensaio de Espessura.	62
Figura 18:	Permeabilidade: (a) Eppendorfs com as secções vedando-o; (b) Depois as amostras indo para a estufa; (c) Temperatura da estufa a 50°C.	63
Figura 19:	Ensaio de tração nas amostras de embalagens.	64
Figura 20:	Procedimento de avaliação da viabilidade celular dos macrófagos.	65
Figura 21:	Amostras com alteração de aspecto.	69
Figura 22:	pH para amostras de 30 dias.	70

Figura 23:	pH para amostras de 60 dias.	70
Figura 24:	pH para amostras de 90 dias.	71
Figura 25:	pH para amostras de 180 dias.	71
Figura 26:	Análise de FTIR para amostra A1NE.	72
Figura 27:	Análise de FTIR para amostra A1E.	73
Figura 28:	Análise de FTIR para amostra A2NE.	73
Figura 29:	Análise de FTIR para amostra A2E.	74
Figura 30:	Micrografias óticas da Amostra 1NE, submetida às temperaturas: ambiente (1) e 50°C (2).	75
Figura 31:	Micrografias óticas da Amostra 1E, submetida às temperaturas: ambiente (1) e 50°C (2).	76
Figura 32:	Micrografias óticas da Amostra 2NE, submetida às temperaturas: ambiente (1) e 50°C (2).	76
Figura 33:	Micrografias óticas da Amostra 2E, submetidas às temperaturas: ambiente (1) e 50°C (2).	76
Figura 34:	Micrografias óticas da Amostra 1NE, submetidas às temperaturas: ambiente (1) e 50°C (2).	77
Figura 35:	Micrografias óticas da Amostra 1E, submetidas às temperaturas: ambiente (1) e 50°C (2).	77
Figura 36:	Micrografias óticas da Amostra 2NE, submetidas às temperaturas: ambiente (1) e 50°C (2).	78
Figura 37:	Micrografias óticas da Amostra 2E, submetidas às temperaturas: ambiente (1) e 50°C (2).	78
Figura 38:	Micrografias óticas da Amostra 1NE, submetidas às temperaturas: ambiente (1) e 50°C (2).	79
Figura 39:	Micrografias óticas da Amostra 1E, submetidas às temperaturas: ambiente (1) e 50°C (2).	79
Figura 40:	Micrografias óticas da Amostra 2NE, submetidas às temperaturas: ambiente (1) e 50°C (2).	80
Figura 41:	Micrografias óticas da Amostra 2E, submetidas às temperaturas: ambiente (1) e 50°C (2).	80

Figura 42:	Micrografias óticas da Amostra 1NE, submetidas às temperaturas: ambiente (1) e 50°C (2).	81
Figura 43:	Micrografias óticas da Amostra 1E, submetidas às temperaturas: ambiente (1) e 50°C (2).	81
Figura 44:	Micrografias óticas da Amostra 2NE, submetidas às temperaturas: ambiente (1) e 50°C (2).	82
Figura 45:	Micrografias óticas da Amostra 2E, submetidas às temperaturas: ambiente (1) e 50°C (2).	82
Figura 46:	Espessuras totais das amostras, submetidas a temperatura ambiente.	83
Figura 47:	Espessuras totais das amostras, submetidas a temperatura de 50°C.	84
Figura 48:	Perda de peso nos tempos de (1) 30 dias, (2) 60 dias, (3) 90 dias e (4) 180 dias.	85
Figura 49:	Permeabilidade ao vapor de água das embalagens.	87
Figura 50:	Análise da molhabilidade da amostra A1NE na temperatura ambiente (a) e na temperatura de 50°C (b).	88
Figura 51:	Análise da molhabilidade da amostra A1E na temperatura ambiente (a) e na temperatura de 50°C (b).	88
Figura 52:	Análise da molhabilidade da amostra A2NE na temperatura ambiente (a) e na temperatura de 50°C (b).	89
Figura 53:	Análise da molhabilidade da amostra A2E na temperatura ambiente (a) e na temperatura de 50°C (b).	89
Figura 54:	Análise de FTIR para amostra: (1) A1E e (2) A2E oxidadas por 7 dias.	90
Figura 55:	Análise de FTIR para amostra: (1) A1E e (2) A2E oxidadas por 14 dias.	91
Figura 56:	Difratogramas das amostras (1) A1E e (2) A2E sem oxidação.	92
Figura 57:	Difratogramas das amostras (1) A1E e (2) A2E oxidadas por 7 dias.	92

Figura 58:	Difratogramas das amostras (1) A1E e (2) A2E oxidadas por 14 dias.	93
Figura 59:	Micrografias óticas das Amostras de 30 dias: A1E (1) e A2E (2), submetidas a oxidação por 7 dias.	94
Figura 60:	Micrografias óticas das Amostras de 60 dias: A1E (1) e A2E (2), submetidas a oxidação por 7 dias.	95
Figura 61:	Micrografias óticas das Amostras de 90 dias: A1E (1) e A2E (2), submetidas a oxidação por 7 dias.	95
Figura 62:	Micrografias óticas das Amostras de 180 dias: A1E (1) e A2E (2), submetidas a oxidação por 7 dias.	95
Figura 63:	Micrografias óticas das Amostras de 30 dias: A1E (1) e A2E (2), submetidas a oxidação por 14 dias.	96
Figura 64:	Micrografias óticas das Amostras de 60 dias: A1E (1) e A2E (2), submetidas a oxidação por 14 dias.	97
Figura 65:	Micrografias óticas das Amostras de 90 dias: A1E (1) e A2E (2), submetidas a oxidação por 14 dias.	97
Figura 66:	Micrografias óticas das Amostras de 180 dias: A1E (1) e A2E (2), submetidas a oxidação por 14 dias.	97
Figura 67:	Curvas de DSC: (1) amostra A1E e (2) amostras A2E, sem oxidação.	98
Figura 68:	Curvas de DSC: (1) amostra A1E e (2) amostras A2E, com 7 dias de oxidação.	99
Figura 69:	Curvas de DSC: (1) amostra A1E e (2) amostras A2E, com 14 dias de oxidação.	99
Figura 70:	Espessuras totais das amostras, submetidas a: (1) 7 dias de oxidação e (2) 14 dias de oxidação.	100
Figura 71:	Análise da molhabilidade em 7 dias de oxidação das amostras (1) A1E e (2) A2E.	101
Figura 72:	Análise da molhabilidade em 14 dias de oxidação das amostras (1) A1E e (2) A2E.	102
Figura 73:	Tensão X Alongamento máximo nas amostras: (1) A1E e (2) A2E sem oxidação.	103

Figura 74:	Tensão X Alongamento máximo nas amostras: (1) A1E e (2) A2E em 7 dias de oxidação.	104
Figura 75:	Tensão X Alongamento máximo nas amostras: (1) A1E e (2) A2E em 14 dias de oxidação.	104
Figura 76:	Viabilidade de macrófagos de camundongos Swiss na presença de amostras de embalagens. LPS – Controle positivo e CN=Controle negativo.	105
Figura 77:	Produção de óxido nítrico por macrófagos de camundongos Swiss na presença de amostras de embalagens. LPS=Controle positivo e CN=Controle negativo.	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Características dos dois tipos de polietilenos.	40
Tabela 2:	Classificação das amostras de polímeros para análise.	54
Tabela 3:	Redução da espessura, a média e o desvio padrão das amostras A1E e A2E	84
Tabela 4:	Porcentagem (%) da perda de peso das amostras A1E e A2E nos tempos estudados.	86
Tabela 5:	Grau de cristalinidade (%) das amostras A1E e A2E nos tempos estudados.	94
Tabela 6:	Aumento de espessura, a média e o desvio padrão da amostra A1E.	100
Tabela 7:	Redução de espessura, a média e o desvio padrão da amostra A2E.	101

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 OBJETIVOS	22
2.1 Objetivo Geral	22
2.2 Objetivos Específicos	22
3 REVISÃO DA LITERATURA	24
3.1 Reciclagem.....	24
3.1.1 Materiais Poliméricos e sua Reciclagem.....	28
3.2 Embalagens Plásticas.....	34
3.2.1 Classificação das embalagens.....	37
3.2.2 Processo de Produção de Embalagens.....	38
3.2.3 Processo de co-extrusão	39
3.3 Polímeros Utilizados em Embalagens	41
3.3.1 Polietileno	41
3.3.2 Copolímero de etileno e álcool vinílico (EVOH).....	45
3.4 Embalagens Plásticas na Indústria Cosmética.....	48
3.4.1 Uso de Embalagens Recicladas com Propriedades de um Biomaterial.....	49
3.5 Degradação de Polímeros.....	51
3.5.1 Degradação térmica	54
3.5.2 Degradação Oxidativa	54
4 MATERIAIS E MÉTODOS	58
4.1 Local da Pesquisa	59
4.2 Obtenção e tratamento das amostras.....	59
4.3 Caracterização	62
4.3.1 Ensaio Organolépticos.....	63

4.3.2 Determinação do Potencial Hidrogeniônico - pH.....	63
4.3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	64
4.3.4 Difração de Raios-X (DRX).....	65
4.3.5 Microscopia Ótica.....	65
4.3.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	65
4.3.7 Tensão Superficial por Medidas do Ângulo de Contato	66
4.3.8 Espessuras Totais	67
4.3.9 Permeabilidade	68
4.3.10 Ensaio Mecânicos.....	69
4.3.11 Avaliação da Viabilidade Celular dos Macrófagos	70
4.3.12 Determinação da Produção de Óxido Nítrico.....	72
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
5.1 Caracterização do Sabonete Líquido.....	74
5.1.1 Ensaio Organolépticos.....	74
5.1.2 Ensaio de Potencial Hidrogeniônico - pH.....	75
5.2 Caracterização das Embalagens na Primeira Etapa de Trabalho.....	78
5.2.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	78
5.2.2 Microscopia Ótica.....	81
5.2.3 Espessuras Totais	89
5.2.4 Ensaio de Permeabilidade	91
5.2.5 Molhabilidade.....	94
5.3 Caracterização das Embalagens na Segunda Etapa de Trabalho.....	97
5.3.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	97
5.3.2 Difração de Raios X (DRX)	99

5.3.3 Microscopia Ótica.....	101
5.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	105
5.3.5 Espessuras Totais	107
5.3.6 Molhabilidade.....	109
5.3.7 Ensaio Mecânico.....	110
5.3.8 Avaliação da viabilidade celular dos macrófagos	112
5.3.9 Determinação da Produção de Óxido Nítrico.....	113
6 CONCLUSÕES	116
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	118

Capítulo 1
INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos cinquenta anos o Brasil se transformou de um país agrário em um país urbano, concentrando, em 2010, segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), cerca de 85% de sua população em áreas urbanas (IBGE, 2010a). O crescimento das cidades brasileiras não foi acompanhado pela provisão de infraestrutura e de serviços urbanos, entre eles os serviços públicos de saneamento básico, que incluem o abastecimento de água potável, a coleta e tratamento de esgoto sanitário, a estrutura para a drenagem urbana e o sistema de gestão e manejo dos resíduos sólidos.

Em decorrência deste crescimento, houve um aumento significativo do lixo produzido no país, e as alternativas para tentar combater estes índices estão cada vez mais onerosas, raras e distantes. Uma das alternativas para disposição do lixo é sua disposição em aterros. A escolha de um local para a implantação de um aterro sanitário não é tarefa simples. O alto grau de urbanização das cidades, associado a uma ocupação intensiva do solo, restringe a disponibilidade de áreas próximas aos locais de geração de lixo, e os outros fatores, como os parâmetros técnicos das normas e diretrizes federais, estaduais e municipais, os aspectos legais das três instâncias governamentais. A incineração, cujos custos são muito elevados, apresenta os percalços de suas desagradáveis e nocivas emissões de gases poluentes. A poluição ambiental decorrente da disposição final dos resíduos provoca, a princípio, graves desequilíbrios e danos à saúde pública.

O gerenciamento de resíduos sólidos urbanos (RSU) é um dos grandes problemas da atualidade. Ferramentas como a coleta seletiva e a reciclagem tornam mais fáceis à reintegração de materiais que seriam descartados ao meio ambiente. Dentre esses materiais, os polímeros apresentam maior dificuldade de reciclagem devido à presença de seus diferentes tipos, formas e composições, constituindo-se uma causa fundamental para o seu descarte (WASSERMANN, 2006).

O crescente uso dos polímeros, impulsionado pela diversidade de propriedades e características, tem conduzido cada vez mais à utilização múltipla

destes materiais e contribuído, intensivamente, para o agravamento da degradação do ecossistema, devido ao seu elevado tempo de degradação (FOOK et al., 1995).

A consolidação e o incremento do volume dos materiais poliméricos utilizados em embalagens na vida moderna representam um desafio sob o ponto de vista da reciclagem racional, exigindo uma abordagem integrada entre os processos de transformação das matérias-primas, fabricação das embalagens e sua funcionalidade na conservação do produto (FORLIN e FARIA, 2002).

O polietileno (PE) é um dos materiais plásticos mais utilizados na fabricação de embalagens. Isto se deve ao fato desse polímero ter excelentes propriedades isolantes, baixa permeabilidade à água, ser atóxico, inodoro, ter baixo custo, etc.

O problema do descarte das embalagens fabricadas a partir de polímeros tem preocupado os órgãos governamentais, bem como as indústrias e os pesquisadores, incentivando-os na busca de novas alternativas para o destino final dessas embalagens. Uma das alternativas é o desenvolvimento de processos de reciclagem desses materiais poliméricos.

A utilização da técnica da co-extrusão, que é um processo no qual dois ou mais polímeros são extrusados simultaneamente e unidos conjuntamente para formar uma estrutura única com múltiplas camadas, tem se tornado muito atrativa economicamente na indústria de embalagens, pois possibilita o projeto de estruturas multicamadas com diferentes propriedades funcionais, dentre elas, a baixa permeabilidade a gases (VALDES et al., 1998). Essa técnica também permite otimizar as características do polímero, desenvolvendo portanto um material com finalidades específicas, possibilitando introduzir o copolímero EVOH, onde pode-se verificar uma excelente propriedade, seja de barreira a gases como também com funções de unir/colar as camadas dessas embalagens.

Sendo assim, a avaliação do uso do material reciclado em embalagens para aplicação com propriedades de um biomaterial, torna-se o principal objetivo desta pesquisa. Para tanto este material deverá apresentar biocompatibilidade (interação material/produto), como também de ser atóxico, não permitindo que haja alguma contaminação com o meio.

Capítulo 2

OBJETIVOS

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar as condições de uso do material reciclado em embalagens co-extrusadas para aplicação em embalagens cosméticas com propriedades de um biomaterial.

2.2 Objetivos Específicos

- Realizar estudos de diferentes condições térmicas nas propriedades físico-químicas do produto;
- Caracterizar e avaliar as embalagens co-extrusadas com diferentes percentuais de polietileno reciclado;
- Estudar a influência da barreira de gás (EVOH) nas propriedades do polietileno;
- Avaliar as propriedades das embalagens co-extrusadas com diferentes níveis de polietileno reciclado em ambiente oxidante;
- Propor condições de utilização de embalagens co-extrusadas para indústria cosmética.

Capítulo 3

REVISÃO DA LITERATURA

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Reciclagem

Um dos maiores desafios da humanidade é a preservação e o controle da poluição ambiental. Dentre as diversas formas de poluição, uma das mais preocupantes é a representada pelos resíduos sólidos urbanos, em especial os resíduos plásticos, pois sua degradação espontânea demanda muito tempo, além de serem os mais expressivos em volume encontrados nos lixões, e quando queimados, podem produzir gases tóxicos ou corrosivos. Atualmente são consideradas as matérias-primas mais utilizadas no mundo moderno, movimentando uma cadeia produtiva que abrange centrais petroquímicas, empresas produtoras de resinas termoplásticas e transformadoras de plásticos (KLIPPER, 2005).

Meio ambiente e qualidade de vida tornaram-se questões de extrema importância no sentido de se desenvolver novas pesquisas com a intenção de se evitar um desequilíbrio ambiental e manter a qualidade de vida da população. Essa conscientização levou o consumidor a assumir uma atitude mais crítica em relação às suas opções de consumo. Características de produtos, que até há pouco tempo não eram consideradas essenciais no processo de escolha, passaram a representar um peso na percepção das pessoas em seus atos de compra. Surge um novo elemento a nortear a decisão de comprador, que são os produtos com características de preservação ambiental, pois passaram a ser vistos de forma bastante favorável. A informação ambiental poderia contribuir para a mudança de conduta e comportamento das pessoas, como subsídio para nossa ação no mundo e para diminuir a incerteza diante do meio ambiente (TAVARES; FREIRE, 2003).

A noção de desenvolvimento exige a proteção dos recursos naturais e a manutenção da qualidade de vida da população. O comportamento da sociedade atual, de usar e descartar vem sofrendo mudanças nos países desenvolvidos devido à degradação do seu ambiente (HIWATASHI, 2002). Visando reduzir o descarte dos polímeros reciclados é conveniente que estes sejam utilizados em aplicações de

longa vida útil, como pavimentação, madeira plástica, construção civil, indústria automobilística e eletroeletrônica etc. (SPINACE; PAOLI, 2005). Em paralelo à reocupação ecológica existe todo o aspecto financeiro, pois em futuro breve, a falta de preocupação com o aspecto ambiental pode trazer prejuízos vultosos para as empresas. A contribuição do plástico para a viabilidade econômica da reciclagem de lixo em geral é potencialmente muito elevada, sobretudo em função da economia de matéria-prima que proporciona. Entretanto, apresenta uma relação preço-volume desfavorável, razão pela qual não é considerado tão atrativo pelos coletores (CALDERONI, 1999).

A indústria brasileira de reciclagem de plásticos é equiparável, em termos de produção, à de países desenvolvidos. Porém, além da matéria-prima e mão-de-obra específica, o país lida com problemas por ser um país de grandes dimensões continentais e com uma sociedade que não se preocupa com o meio ambiente (ZANIN; MANCINI, 2004).

A abertura e a ampliação do mercado do plástico reciclado por intermédio de novas tecnologias e novos produtos contendo material reciclado também são um dos meios propostos para aumentar os índices de reciclagem dos plásticos. A introdução do plástico reciclado no mercado consumidor é um aspecto chave para que metas de redução de resíduos sejam atingidas, pois contribuem diretamente para a redução no consumo geral de plástico (SANTOS; AGNELLI; MANRICH, 2004).

Os plásticos se degradam muito lentamente no meio ambiente. São bastante resistentes a radiações, calor, ar e água, causando também poluição visual. Eles representam cerca de 6% a 7% em peso e 16% em volume nos resíduos sólidos urbanos (WELLS, 1994). Boa parte dos plásticos de fácil identificação e separação, oriundos de programas de coleta seletiva, pode ser reciclados mecanicamente com benefícios ambientais.

A reciclagem é um processo de transformação de materiais previamente separados para posterior utilização. Desta forma, os resíduos são recuperados através de uma série de operações que permite que os materiais já processados

sejam aproveitados como matéria-prima no processo gerador ou em outros processos (VALT, 2004).

No processo de reciclagem ocorre a diminuição do volume de lixo coletado, que é removido para aterros sanitários, proporcionando melhoras sensíveis no processo de decomposição da matéria orgânica, pois o plástico impermeabiliza as camadas em decomposição, prejudicando a circulação de gases e líquidos (CALDERONI, 1999).

A maioria dos 378 kg de resíduos sólidos produzidos por cada brasileiro por ano é disposta indevidamente (ABRELPE, 2010). A criação de taxas para embalagens não recicláveis é um dos meios de promover maiores índices de reciclagem. No Brasil a reutilização não é incentivada (as embalagens retornáveis, por exemplo, são cada vez mais raras) e há um precário sistema de devolução de resíduos perigosos (como pilhas e baterias, cujo conteúdo prejudica o solo e os lençóis freáticos) (ZANIN; MANCINI, 2004).

O material recuperado nas recicladoras especializadas segue para o varejo de resinas, sendo reaproveitado em aplicações menos nobres em relação às originais, como autopeças de segunda linha para o mercado de reposição, produtos elétricos e da construção civil, entre outros. No beneficiamento terceirizado, retornam à produção das fábricas de origem, em linhas diferenciadas ou nos produtos cuja mistura de resina virgem com reciclado é viável em proporções pré-determinadas. O grande problema associado à aplicação pós-consumo de materiais plásticos é o empobrecimento das propriedades físicas em relação ao material virgem. Existe uma preocupação crescente com as alterações que as sucessivas reciclagens promovem nas propriedades dos diferentes materiais submetidos a este processo. Sabe-se que, em geral, ocorrem quebras de estruturas, diminuição de massa molecular, aumento do índice de fluidez e a diminuição da resistência mecânica. Tais alterações dependem muito do tipo de resina plástica reciclada, das operações envolvidas, da duração do processo, bem como da temperatura e da tensão de cisalhamento aplicado (WIEBECK et al., 1997).

Desgastes relacionados à fadiga, ao envelhecimento causado por intemperismo, aos processos de lavagem e secagem e, finalmente, ao

reprocessamento fazem com que essas mudanças sejam intensificadas. A sensibilidade à degradação térmica depende do tipo de polímero e sua extensão varia conforme as condições usadas. As limitações apresentadas por esses materiais como baixa resistência ao impacto e a deformação, estão sendo superadas ao longo do tempo com o uso de novas resinas, tecnologia e equipamentos no processamento dessas embalagens (LOPES, 2000).

O desenvolvimento econômico e tecnológico por um lado ocasionou o aumento dos resíduos domiciliares, por outro, este desenvolvimento é que tem viabilizado os programas de reaproveitamento e reciclagem dos resíduos. Grandes empresas nacionais e multinacionais no Brasil vêm colaborando para o desenvolvimento de programas de reciclagem. Por serem os maiores geradores indiretos dos resíduos domiciliares e por terem capacidade tecnológica e financeira para desenvolver ou comprar tecnologia em reciclagem e, principalmente, por vislumbrarem o potencial lucrativo (HIWATASHI, 2002).

A cadeia produtiva de reciclagem de resíduos e, em especial, a dos plásticos envolve ciclos e interações relativamente complexas especialmente por integrar atividades de naturezas distintas e envolver cidadãos, catadores, sucateiros, indústria de transformação entre outros (ZANIN; MANCINI, 2004).

Os processos existentes de tratar o lixo, com base em um modelo uniforme de desenvolvimento, que diz que a natureza é fonte inesgotável de recursos materiais e energéticos e que sua capacidade é infinita, está sendo substituída por um modelo com base em ciclos de vida e integração da gestão de resíduos (DEMAJOROVIC, 1995).

Para termos um processo de reciclagem sustentável, que não contribua mais ainda com a degradação do ambiente, não basta apenas conhecer os possíveis processos, métodos e as tecnologias associadas à questão. A solução é bem mais complexa e necessita de uma análise sistêmica, devendo ser realizada ampla discussão dos aspectos fundamentais de conformação do quadro atual para se chegar a uma proposta de modelo de gestão de resíduos (KLIPPER, 2005).

A reciclagem de resíduos pós-consumo só existe no Brasil em razão, principalmente, da figura dos catadores, os quais, impulsionados pela crise do desemprego e da falta de alternativas de trabalho e renda, buscam nessa atividade sua sobrevivência e alimentam os negócios da reciclagem realizando boa parte do processo: coletam, classificam, separam e preparam os materiais recicláveis para a comercialização (ZANIN; MANCINI, 2004).

Percebe-se que não existe uma definição única e clara na sociedade para o ato de reciclar e que a reciclagem não pode ser encarada como a única solução de todos os problemas dos resíduos sólidos urbanos, mas sim uma importante forma racional de minimização de resíduos, pois o material usado volta para o ciclo de produção; o que soluciona, por exemplo, o problema de superlotação nos aterros. Reduzir na origem é altamente preferível, pois se o resíduo não é gerado, não é gerado também um problema de controle de resíduos. Exemplos de redução na origem são a redução de rejeitos em um processo industrial, a redução de embalagens e o desenvolvimento de produtos mais duráveis (ROLIM, 2000).

Para garantir o sucesso da reciclagem de polímeros são necessárias quatro condições básicas: 1) contínuo fornecimento de material bruto para uma reorganização adequada de coleta, separação e esquema de pré-tratamento, 2) tecnologia de conversão adequada, 3) mercado para o produto reciclado e 4) viabilidade econômica (WAN; GALEMBECK, 2001).

A viabilidade comercial da reciclagem depende do desempenho e da relação custo benefício do produto final (ROSA; GUEDES, 2003).

3.1.1 *Materiais Poliméricos e sua Reciclagem*

Os polímeros são considerados os grandes vilões ambientais, pois podem demorar séculos para se degradar e ocupam grande parte do volume dos aterros sanitários, interferindo de forma negativa nos processos de compostagem e de estabilização biológica. São considerados substratos inertes, com índices de decomposição variáveis (quase desprezíveis) por elementos ambientais, como luz,

umidade, calor e microrganismos. Quando degradados podem originar substâncias não inócuas, de prolongada persistência e de restrito controle ambiental (FORLIN e FARIA, 2002).

Vários aspectos motivam a reciclagem dos resíduos poliméricos contidos nos resíduos sólidos urbanos, a economia de energia, a preservação de fontes esgotáveis de matéria-prima, a redução de custos com disposição final do resíduo, a economia com a recuperação de áreas impactadas pelo mau acondicionamento dos resíduos, o aumento da vida útil dos aterros sanitários, a redução de gastos com a limpeza e a saúde pública e a geração de emprego e renda (SPINACÉ e De PAOLLI, 2005).

Desde o início da produção em escala industrial de polímeros sintéticos (plásticos) na década de 1940, a produção, consumo e a taxa de produção de resíduos sólidos plásticos tem aumentado consideravelmente. A coleta, transformação e comercialização são pontos críticos para o sucesso da reciclagem química (AL-SALEM et al., 2009).

Aproximadamente 70% dos resíduos sólidos estão em aterros sanitários na Europa e EUA. No Japão, esta proporção está em torno de 40%, pois grande parte vai para recuperação de energia. Este procedimento reduz o consumo de combustível e gás queimado para geração de energia e permite usar as quantidades economizadas de óleo para produção de plásticos virgens. Comparativamente, a Europa é o continente com maior índice de reciclagem de plásticos, tendo a Alemanha, obtido os maiores níveis de reciclagem (32% do total reciclado na Europa). Em segundo lugar aparecem os EUA com destaque para a reciclagem de Polietilenotereftalato (PET). A natureza não inerte dos plásticos também inviabiliza o uso de embalagens retornáveis, devido o uso indevido das mesmas pelos consumidores, tornando necessário, processos de limpeza mais sofisticados e onerosos (SANTOS et al., 2004). A cada dia que passa a reciclagem de materiais torna-se uma das atividades mais importantes de proteção ambiental, atribuindo valores econômicos e desenvolvimento tecnológico (CANDIAN, 2007).

Os termoplásticos, teoricamente, podem ser reciclados indefinidamente. No entanto, é sabido que há uma alteração nas características desse plástico, como

resultado de diversos fatores: intempéries a que se expôs, contaminação, falhas na coleta e na triagem, degradação e quebra das cadeias poliméricas que compõem o plástico, dentre outros. O plástico produzido em escala comercial já está presente na sociedade há mais de um século. A sua reciclagem, no entanto, apesar de ser realizada pelas indústrias para o reaproveitamento das perdas de produção, é um fenômeno recente quando se trata do volume de material plástico que atualmente é reciclado (PARENTE, 2006).

Além do aproveitamento dos polímeros, muitas pesquisas têm sido desenvolvidas visando o aproveitamento dos resíduos sólidos que possuem em sua constituição polímeros, mas misturados com outros materiais constituintes. Outros estudos são desenvolvidos sobre compósitos de polímeros com diferentes tipos de materiais, que não se encontram nos resíduos, mas que são incorporados na matriz polimérica a fim de lhes atribuir certas propriedades em função do objetivo final para o compósito (PINHEIRO et al., 2008). Para viabilizar a maioria das aplicações envolvendo tais polímeros contendo resíduos, é importante que a inserção dos resíduos não cause uma redução significativa nas propriedades dos polímeros (CARVALHO et al., 2007).

O aproveitamento dos resíduos industriais de maneira que eles possam servir de matéria-prima, além de lhe atribuir valor, evita que eles contribuam, por um lado, para esgotar os aterros sanitários e, de outro, para diminuir a necessidade da extração de matéria-prima virgem. Várias pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de aproveitar e valorar diferentes resíduos industriais aplicados em diferentes áreas (PINHEIRO et al., 2008).

Vários compostos têm sido produzidos com plástico reciclável e muitos outros estão em fase de pesquisa, todos visando um aumento da reciclagem. A confecção de embalagens plásticas com a combinação de camadas de polímero reciclado tem sido o objetivo de uma indústria recentemente em expansão, com a elaboração de um produto final de qualidade. Esta combinação não só permite aumentar a reciclagem de plásticos, como também possibilita agregar valor aos resíduos descartados das mais variáveis indústrias.

Segundo levantamentos feitos em grandes cidades brasileiras, os principais polímeros encontrados nos resíduos sólidos urbanos são o polietileno de alta e baixa densidade (PEAD e PEBD), o PET, o Policloreto de Vinila (PVC) e o Polipropileno (PP). Outros tipos de polímeros encontrados correspondem a apenas 11% do total. De modo geral, as indústrias que estão mais interessadas em reciclar seus resíduos poliméricos são dos segmentos de embalagens e automotivo (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005).

Em se tratando de plásticos, torna-se importante o conceito de reciclar, que é a habilidade que o material tem de readquirir as propriedades originais do seu estado virgem, após o processamento. Os metais apresentam alta reciclagem, pois a segunda aplicação (após a reciclagem) é a mesma da primeira (matéria-prima virgem), o mesmo não ocorre com o papel, a borracha e a maioria dos polímeros, que apresentam baixa reciclagem, pois a segunda aplicação é inferior a primeira, resultando em menor valor agregado. Como exemplo, o polietileno, cuja segunda aplicação é a produção de sacos de lixo, sendo originalmente parte de peças de valor agregado mais elevado (VILLALBA,2002).

De acordo com Fook (1999), no estágio atual do desenvolvimento tecnológico, mundialmente, a reciclagem está dividida em três categorias: mecânica, química e energética.

- Reciclagem Mecânica (Primária/Secundária)

O processo conhecido como reciclagem mecânica consiste na combinação de um ou mais processos operacionais para a recuperação dos resíduos plásticos transformando-os em grânulos, que serão transformados novamente em outros produtos para a fabricação de novos polímeros. As etapas prévias à reciclagem mecânica dos plásticos pós-consumo são: a coleta, a separação por tipo de plásticos e a retirada de rótulos, tampas e outras impurezas, como grampo de metal e partes componentes de outros materiais. As etapas da reciclagem mecânica são: separação, moagem, lavagem, secagem, aglutinação e granulação (VALT, 2004).

No Brasil, 15% dos plásticos (filmes e rígidos) retornam à produção como matéria-prima o que equivale a 200 mil toneladas por ano. Deste total, 60% provêm de resíduos industriais (reciclagem mecânica primária) e 40% do lixo urbano, também denominado de pós-consumo (reciclagem mecânica secundária). Este método consiste na conversão dos descartes plásticos pós-industriais ou pós-consumo em grânulos que podem ser reutilizados. As condições da reciclagem secundária são determinadas pela síntese do polímero, processamento primário, aplicação, composição (simples ou composto), aditivos, estabilizante residual e extensão da contaminação.

A Figura 1 mostra a representação das etapas da reciclagem mecânica.

Figura 1: Representação das etapas da reciclagem mecânica.



Fonte: Portal São Francisco

- Reciclagem Química (Terciária)

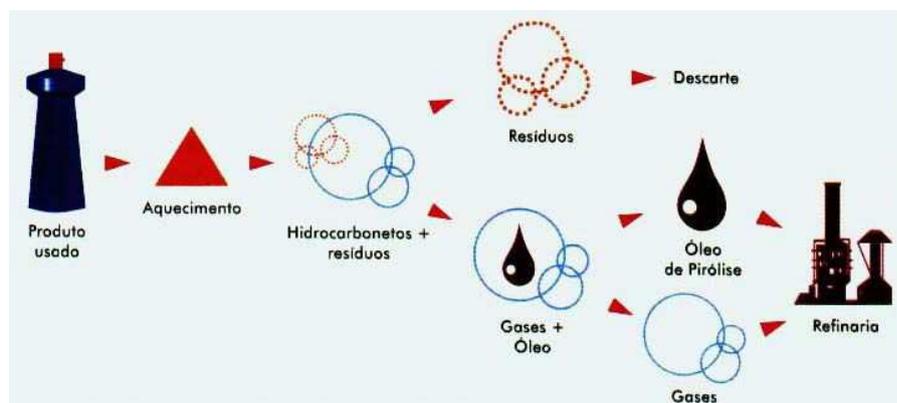
Aplica-se tanto para termoplásticos como para termofixos. A menos comum, pois necessita de equipamentos mais sofisticados e consome mais energia do que a reciclagem mecânica. Os materiais são decompostos até a obtenção de compostos iniciais (exemplo polietileno é convertido em etileno). Esse tipo de reciclagem reprocessa plásticos transformando-os em produtos químicos básicos tais como monômeros ou misturas de hidrocarbonetos que servem como matéria-prima em refinarias ou centro petroquímicos para a obtenção de produtos nobres de elevada qualidade. O objetivo é a recuperação dos compostos químicos individuais para reutilizá-los como produtos químicos ou para a produção de novos plásticos.

Esta recuperação pode ocorrer por quatro processos diferentes:

- Hidrogenação: as cadeias são quebradas mediante tratamento com hidrogênio e calor, gerando produtos para refinarias;
- Gaseificação: pelo aquecimento dos plásticos com ar ou oxigênio;
- Quimólise: consiste na quebra parcial ou total dos plásticos em monômeros na presença de glicolimetanol e água;
- Pirólise: neste caso, as moléculas são quebradas pela ação do calor na ausência do oxigênio.

A Figura 2 mostra a representação das etapas da reciclagem química.

Figura 2: Representação das etapas da reciclagem química.



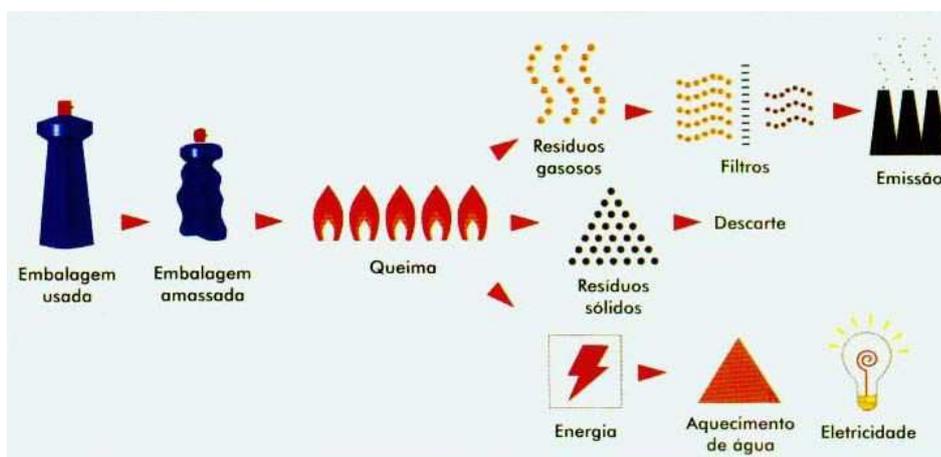
Fonte: Portal São Francisco

• Reciclagem Energética (Quaternária)

Consiste na utilização dos resíduos plásticos como combustíveis na geração de energia elétrica por meio de processos térmicos. Além da economia e recuperação de energia, este tipo de reciclagem reduz de 70 a 90% a massa de material a ser descartado, restando apenas um resíduo inerte esterilizado.

A Figura 3 mostra a representação das etapas da reciclagem energética.

Figura 3: Representação das etapas da reciclagem energética.



Fonte: Portal São Francisco

O sucesso na reciclagem de materiais está estreitamente relacionado com fatores culturais, políticos e sócio-econômicos da população; a implementação de empresas recicladoras; a existência de programas de coleta seletiva, de reciclagem ou de integração com empresas recicladoras, junto às comunidades e prefeituras; a disponibilidade contínua de volumes recicláveis; o desenvolvimento de tecnologias e equipamentos compatíveis para rotas de reciclagem econômicas e tecnicamente viáveis; programas de fomento para projetos de reciclagem; redução de tributação ou isenção fiscal para a comercialização de produtos reciclados; e, sanções legais para ações ou agentes não integrados com sistemas de reciclagem na cadeia produção-utilização-consumo.

3.2 Embalagens Plásticas

O mercado de embalagens plásticas no mundo em 2000 alcançou a cifra de US\$ 431 bilhões, da qual 27% referem-se à Europa, 22% à América do Norte, 15% ao Japão, 5 % à América Latina, e 31% ao resto do mundo. A participação do Brasil foi de 1,65% do mercado mundial (FORLIN e FARIA, 2002).

Em 2003, de acordo com a ABIPLAST (Associação Brasileira das Indústrias de Plásticos), a participação do Brasil no mercado mundial passou a representar 1,90%, com 7.900 empresas processadoras de plástico, empregando 224.900 pessoas e produzindo aproximadamente 4 milhões de toneladas de plástico, resultando em uma movimentação de cerca de R\$ 30 bilhões (JOHNSON, 2004), já em 2008 esses resultados passaram a ser de 11.526 e 318.095 para empresas e empregados de transformação de plástico respectivamente, obtendo uma produção de 5,19 milhões de toneladas de produtos plásticos em 2009 e um faturamento de 35,9 bilhões neste mesmo ano.

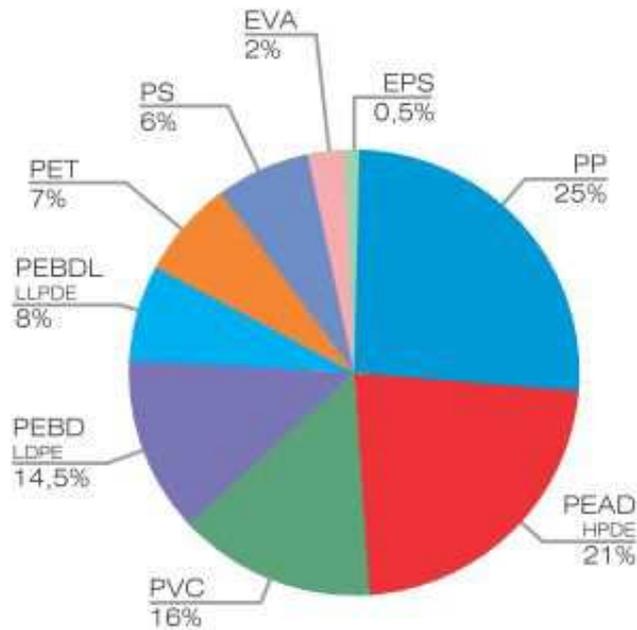
O estado de São Paulo possui a maior concentração de empresas processadoras de plástico do Brasil, com cerca de 5.167 empresas, concentrando 148.520 trabalhadores do setor. Em segundo lugar está o estado do Rio Grande do Sul, com 1.256 empresas empregando 28.095 pessoas. Já o estado de Santa Catarina, apesar de ter menos empresas que o estado do Rio Grande do Sul, apresenta o segundo lugar em termos de número de empregados do setor, sendo 943 empresas para 32.585 funcionários. Em quarto e quinto lugares, estão os estados do Paraná e Minas Gerais, respectivamente (ABIPLAST, 2009).

Segundo a ABIPLAST (2009) a grande maioria dos transformadores brasileiros atua em mais de um setor de mercado, sendo que o maior setor consumidor de resinas plásticas é o setor alimentício, com 17,5%; logo depois tem-se os âmbitos da construção civil, com 15,6% e o de embalagens, com 14,5%; acompanhado respectivamente pelo segmento de utilidades domésticas, com 9,3% e por produtos de higiene e limpeza, com 7,1% e os setores cosméticos/farmacêuticos e da indústria automotiva tem alternado posição com 2% e 1,3% respectivamente.

O consumo aparente de resinas termoplásticas em 2010 (Figura 4) indica que as mais consumidas foi o PP com 25% de participação do mercado, seguido pelo PEAD com 21%, logo após o PVC com 16%, depois o PEBD com 14,5% e por fim o PET com 7% (ABIPLAST, 2010).

A Figura 4 mostra o consumo aparente de resinas termoplásticas.

Figura 4: Consumo aparente de resinas termoplásticas



Fonte: ABIPLAST, 2010

A cadeia produtiva de produtos plásticos tem início na utilização das matérias primas nafta ou gás natural para a obtenção dos produtos petroquímicos básicos. Os produtos petroquímicos básicos, provenientes da primeira geração, são transferidos para as empresas da segunda geração, as quais irão transformá-los em resinas plásticas. Estas resinas são transformadas em plásticos, em geral, através de processos de extrusão, injeção, sopro, e outros, resultando numa grande diversidade de produtos, que atendem aos mais diversos setores da economia (PADILHA e BOMTEMPO, 1999).

Uma embalagem, para atender de forma otimizada às suas atribuições, deve: ter a função de atrair o consumidor com visual gráfico e estético, e ter cores pertinentes ao produto; ser o elo de comunicação com o consumidor e, portanto ajudar na venda do produto; ter personalidade própria, já que leva a marca da empresa produtora do produto embalado; ser desenvolvida para produtos e públicos específicos e com seletividade social; ser conservada adequadamente, para garantir e manter as características do produto; proteger o produto durante o ciclo logístico; estar tecnicamente adequada para suportar manuseios, transportes, estocagem e, inclusive, as condições ambientais de luz, temperatura, umidade, durante todo o seu

ciclo de vida e o descarte pelo cliente final; ser cômoda para manusear, transportar, abrir e fechar, considerando a segurança pessoal, dos produtos, e suas características ambientais e de reciclagem; conter todos os requisitos básicos e obedecer rigorosamente à legislação vigente de seu país ou dos países para os quais sua empresa exportar (BANZA, 2005).

3.2.1 Classificação das embalagens

A utilização dos sistemas de classificação é um meio eficiente de organizar e desenvolver todo o processo produtivo e pode ser feita de acordo com aspectos tecnológicos e de mercado. A utilização da embalagem adequada ao produto, somada à classificação, valoriza o produto e permite operações logísticas mais rápidas.

De acordo com Ruiz (2008) as embalagens podem ser divididas em classes de acordo com o papel exercido no sistema.

✓ Embalagem primária

É aquela que está em contato com o produto, tem por finalidade identificar o produto, informando suas características; demonstrar o modo de usá-lo; conferir-lhe uma aparência atraente, sendo responsável por sua conservação e também por sua venda. A embalagem primária possui os mais variados tamanhos e formatos e pode ser constituída, de vários tipos de materiais.

✓ Embalagem secundária

Qualquer embalagem concebida que permite agrupar um determinado número de unidades de um produto, que serão vendidas como tal ao utilizador ou consumidor final, ou para serem utilizadas apenas como meio de aprovisionamento no ponto de venda. Trata-se das embalagens rígidas ou flexíveis que condicionam embalagens primárias, e não entram em contato direto com os produtos, podendo ser retiradas do produto sem afetar as características destes. Em muitos casos são responsáveis pela informação a respeito do produto (WIEBECK; HARADA, 2005).

✓ Embalagem terciária

Concebida com o objetivo de facilitar a movimentação e o transporte de uma série de unidades de venda ou embalagens grupadas, a fim de evitar danos físico-mecânicos no decorrer das operações de movimentação e transporte; não estão incluídos os contêdores para transporte ferroviário, rodoviário, marítimo ou aéreo (WIEBECK; HARADA, 2005).

3.2.2 Processo de Produção de Embalagens

A utilização do plástico no processo produtivo de embalagens possibilita a produção de artigos mais leves, mais baratos e de fácil produção. As resinas, como o polietileno e o poliéster, permitem a produção de produtos com uma infinidade de formatos, tamanho maior e melhor transparência, por meio do que se pode ver o produto contido bem como sua qualidade (ANTUNES, 2005).

As matérias-primas para a confecção de embalagens plásticas como nafta ou gás natural, para a obtenção de produtos como eteno, propeno, xileno, benzeno, tolueno, butadieno e isopreno, são fornecidas pelos polos petroquímicos, constituindo-se a primeira etapa.

Na segunda etapa, essa matéria-prima é utilizada para a produção de resinas que entram nos processos finais destinados aos mais variados setores com especificações definidas, utilizando processos contínuos com pequenos graus de flexibilização da produção e níveis operacionais mais elevados.

No processo de produção as diferenças entre as embalagens caracterizam-se não apenas pelos métodos de fabricação, mas também por suas utilizações. Vários são os processos de produção das embalagens que com o decorrer do tempo tornaram-se cada vez mais adaptada às mais diversas formas de uso. Para que isso ocorra, o desenvolvimento constante de novas tecnologias torna-se cada vez mais presente.

3.2.3 Processo de co-extrusão

Co-extrusão é a combinação de duas ou mais camadas de polímeros fundidos, que formam um único filme e atendem às necessidades específicas de desempenho para uma determinada aplicação. A co-extrusão desenvolveu-se inicialmente em pequenos nichos de mercado, tais como filmes com barreira ao oxigênio, utilizando resinas de poliamida, revestidas com polietileno para se obter características de termo-selagem. Assim, com apenas um processamento e a um custo mais baixo, era possível substituir a laminação de filmes de polietileno com folha de alumínio ou com outros materiais de barreira (MARTÍNEZ e ARROYO, 1998).

Se irregularidades ocorrem nas camadas dos filmes multicamadas, fissuras podem ocorrer durante o ciclo de formação. Para garantir a união entre as camadas do filme e a eficiência da força de colagem, uma excelente combinação de viscosidades entre a resina adesiva e as outras resinas que fazem parte da estrutura multicamada é recomendada (EVAL AMERICAS, 2000).

O aumento da demanda em termos de propriedades dos produtos plásticos promoveu o desenvolvimento da tecnologia de co-extrusão, processo em que duas ou mais camadas de resina são extrusadas através da mesma matriz. Como resultados, são obtidos filmes, chapas, tubos ou perfis contínuos, que combinam as propriedades dos materiais processados (ZATLOUKAL, 2006).

A co-extrusão permite otimizar as características dos polímeros mais caros, minimizando a quantidade necessária para desenvolver finalidades específicas de selagem, aderência, rigidez, resistência ao impacto, rasgo, perfuração, brilho, entre outras, em comparação com um filme monocamada onde os componentes estão misturados (MARTÍNEZ e ARROYO, 1998).

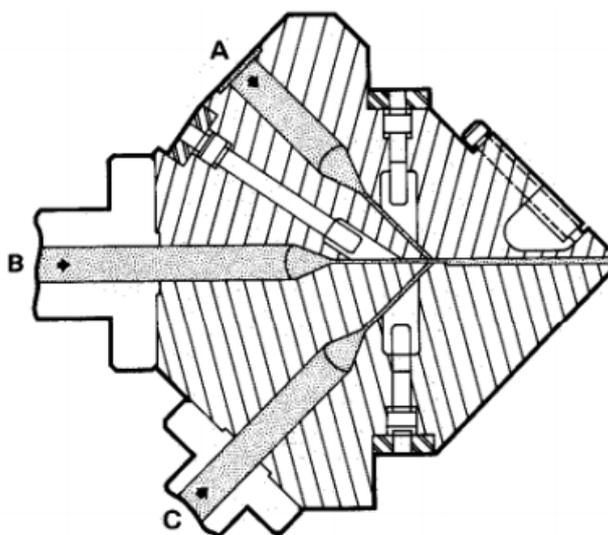
Cada material é plastificado em uma extrusora específica. Cada extrusora homogeneiza e plastifica o seu material em condições ótimas individuais de trabalho e o introduz em um único cabeçote que receberá também todos os outros materiais (FIGURA 5). O processo de co-extrusão aumenta a capacidade dos plásticos

usados em embalagens, pois possibilita a combinação das propriedades de vários polímeros em uma mesma extrusora, viabilizando a obtenção de estruturas multicamadas com diferentes propriedades funcionais associadas a cada camada (VALDES et al., 1998).

A co-extrusão de três camadas consiste em que entre duas camadas de um material de suporte ou estrutura haja uma finíssima camada de um segundo material com excelentes propriedades de barreira (EVOH, PVDC). Nesse caso, o material de suporte, que representa cerca de 80% em peso da peça, promove o custo da matéria-prima, enquanto o material de barreira, que é bem mais caro, impede a permeação de CO_2 e O_2 e aromatizante, entre outros (WIEBECK; HARADA, 2005).

A Figura 5 mostra o processo de co-extrusão.

Figura 5: Processo de co-extrusão.



Fonte: Silva, L. F. (2009)

Os problemas da co-extrusão surgem quando os diferentes materiais, com variados pontos de fusão e temperatura de trabalho se encontram num único cabeçote que deverá homogeneizar a temperatura. É necessário, portanto, que os materiais escolhidos tenham boa estabilidade térmica e temperaturas de fusão próximas. A temperatura do conjunto cabeçote-matriz deverá ser a do material de

maior temperatura de trabalho. De qualquer maneira, o cabeçote é construído de forma que os materiais mais sensíveis à temperatura tenham um menor tempo de residência na ferramenta (WIEBECK; HARADA, 2005).

A co-extrusão permite reduzir a espessura final de um filme, mantendo e até mesmo melhorando o seu desempenho final. Utilizando a co-extrusão podemos otimizar a utilização dos polietilenos de alto desempenho, fato que representa uma vantagem competitiva para o transformador. Além disso, a co-extrusão permite também a redução do número de processamentos necessários para se obter as propriedades desejadas para um filme ou uma estrutura laminada (MARTÍNEZ e ARROYO, 1998).

3.3 Polímeros Utilizados em Embalagens

3.3.1 Polietileno

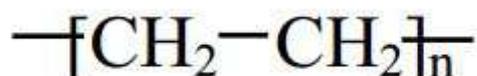
Os materiais poliméricos obtidos a partir dos hidrocarbonetos não-saturados, ditos poliolefinas, são de extrema importância industrial. As poliolefinas estão entre os polímeros mais importantes em termos de produção. São polímeros que têm como monômero uma olefina ou alceno simples. Suas cadeias alifáticas conferem superfícies hidrofóbicas e inertes. A família das poliolefinas apresenta amplas variedades de estruturas, propriedades e aplicações. As poliolefinas dominam grande parte do mercado de polímeros devido à sua versatilidade e baixo custo, aliados à boa processabilidade. Cada membro individual desta família gera uma imensa quantidade de polímeros com diferentes estruturas e propriedades, destacando-se entre estes a família dos polietilenos (QUENTAL, 2000).

Os polietilenos representam o maior volume de polímeros termoplásticos em uso na atualidade. Termoplásticos são materiais processados por aquecimento e resfriamento, sendo que este ciclo pode ser repetido várias vezes sem que haja perda considerável das propriedades. Alguns são flexíveis, enquanto outros são rígidos; alguns têm pequena resistência a impactos, e outros são virtualmente

inquebráveis. Dentre os plásticos, os polietilenos são os que têm a estrutura mais conhecida e a mais simples, caracterizam-se pela extrema regularidade e flexibilidade de sua cadeia molecular (ALBUQUERQUE, 1990).

A Figura 6 mostra a representação da estrutura do polietileno.

Figura 6: Representação da estrutura do polietileno.



Fonte: MOURA, 2006

A estrutura básica do polietileno é o etileno, constituído por uma estrutura que consiste simplesmente de longas cadeias de carbono e hidrogênio, sendo um dos monômeros de menor peso molecular (28,05g/mol), com moléculas pequenas, planas e simétricas. É um gás com ponto de ebulição em aproximadamente -104°C , e pode ser preparado de vários modos. No laboratório o etileno pode ser preparado por desidratação do álcool etílico, industrialmente pelo craqueamento de gases naturais como o propano, além de também poder ser obtido pelo craqueamento térmico de frações leves de óleos de refinarias de petróleo (MILES; BRISTON, 1975).

O fato de sua dupla ligação ser eletronicamente compensada a faz perfeitamente apolar. Por isto, o etileno é pouco reativo. Com a descoberta de que o etileno em presença de oxigênio poderia ser polimerizado, criaram-se as bases para uma ampla classe de polietilenos (SARANTOPOULOS et al., 2002).

O polietileno é um sólido formado por quantidades relativas de fase cristalina rígida (responsável pela resistência) e da fração amorfa elástica (responsável pela elasticidade, maciez e flexibilidade) (MERGEN, 2003).

O grau de ramificações e o comprimento dessas cadeias laterais exercem influência considerável sobre as características do material, uma vez que podem se tornar obstáculo à formação de cristais. Quanto menor o grau de ramificações das

cadeias poliméricas, maior a cristalinidade e, conseqüentemente, maior a densidade. O comprimento, a quantidade e o grau de ramificações dependem do processo de polimerização. Variações controladas nestes parâmetros estruturais resultam numa grande família de produtos com largas diferenças nas propriedades físicas (MOURAD, 1993).

Durante o resfriamento do polímero, o polietileno tende a se cristalizar. Entretanto, esta cristalização não é completa, havendo formação de cristais imperfeitos, os cristalitos, rodeados pelo restante do material que se solidificou no estado amorfo.

As propriedades ideais do polietileno para cada aplicação específica dependem do balanço adequado destas características. Para tanto é necessário controlar a estrutura molecular do polietileno (SARANTOPOULOS et al., 2002).

O termo polietileno está frequentemente acompanhado por expressões como: polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de baixa densidade linear (PELBD), polietileno de alta densidade (PEAD) e outros (GUITIÁN, 1995).

O polietileno de baixa densidade possui boa tenacidade e flexibilidade num amplo intervalo de temperatura. Entretanto, sua massa específica diminui rapidamente acima da temperatura ambiente, ocasionando grandes mudanças dimensionais, dificultando alguns processos de fabricação ou conformação (SILVA, 2001). Com cadeias lineares de baixo grau de ramificações curtas, o polietileno de baixa densidade linear cristaliza-se em lamelas mais ordenadas e mais espessas do que o polietileno de baixa densidade, apresenta melhores propriedades mecânicas e maior temperatura de fusão, sendo um polímero com elevada capacidade de selagem a quente (COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2003).

O polietileno linear de baixa densidade foi um termoplástico desenvolvido para melhorar o desempenho no processo de transformação de filmes, propiciando uma maior produtividade nos equipamentos finais utilizados em líquidos e sólidos, tendo em vista sua maior resistência.

O polietileno de alta densidade é um termoplástico não polar e altamente cristalino. A aparência natural desse polímero é leitosa com algumas transparências

em finas espessuras, tem excelente resistência química e boas propriedades (CABRAL, 2001).

O polietileno de alta densidade foi produzido pela primeira vez com os catalisadores organometálicos, através do processo de polimerização na fase líquida com temperaturas mais baixas e pressões próxima da pressão atmosférica (SARANTOPOULOS et al., 2002).

A maior parte do PEAD é usada em objetos moldados, tais como: utensílios domésticos, caixas de transporte, engradados, brinquedos, capacetes, garrafas, frascos, bisnagas, baldes, etc. O restante é utilizado em objetos extrudados, tais como: folhas resistentes opalescentes (sacos, sacolas, embalagens), fios, cabos, malhas, redes, tubos rígidos, isolamento de fios e cabos elétricos etc. (GUITIÁN, 1995).

O PEAD e o PEBD têm muitas aplicações em comum, mas, em geral, o PEAD é mais duro e resistente e o PEBD é mais flexível e transparente. Na Tabela 1 encontra-se algumas características dos dois tipos de PE.

Tabela 1 - Características dos dois tipos de polietilenos.

POLIETILENOS		
	PEBD	PEAD
Polimerização	Radicais Livres	Coordenação
Pressão	Alta 1.000-3.000atm	Baixa 1-30atm
Temperatura	Alta 100-300°C	Baixa 50-100°C
Cadeia	Ramificada	Linear
Densidade	Baixa 0,91-0,94	Alta 0,94-0,97
Grau de Cristalinidade	Baixa 50-70%	Até 95%
Temperatura de Fusão	Baixo 110-125°C	Alto 130-135°C

Fonte: GUITIÁN, 1995

O polietileno possui uma estrutura parcialmente cristalina ou semicristalina (COUTINHO et al., 2003), ou seja, existe a presença da fase amorfa (desordenação da molécula) e da fase cristalina (ordenação acentuada onde os átomos se posicionam entre si num modo tridimensional repetitivo, onde cada átomo está ligado aos seus átomos vizinhos mais próximos) isto é uma consequência do tamanho e complexidade de sua molécula.

Quanto maior a cristalinidade, maiores serão a densidade, a rigidez e as resistências mecânica, térmica e química do polímero. Sendo assim, essa característica semicristalina do polietileno determina a sua alta flexibilidade (MANO e MENDES 2004).

As diferenças estruturais físicas macromoleculares dos polietilenos, resultantes dos diversos processos de polimerização do etileno, conferem uma ampla variedade de propriedades e, conseqüentemente, ampla aplicação desses materiais. As diferenças nos tipos de cadeia, pouco ou altamente ramificadas, conferem ao polietileno diferenças em suas propriedades físicas, ópticas e mecânicas (BECKER, 2002).

O mercado de embalagens investe alto em inovações, para acompanhar de perto o dinamismo da indústria de cosméticos, higiene pessoal e perfumaria. Os transformadores apostam em tecnologias diferenciadas e oferecem ao setor ferramentas capazes de garantir muito mais do que a proteção dos produtos, tornando-os mais atraentes e funcionais. Os termoplásticos reinam nessa função, por assegurar flexibilidade aos designers e apresentar desempenho superior a outros materiais.

3.3.2 Copolímero de etileno e álcool vinílico (EVOH)

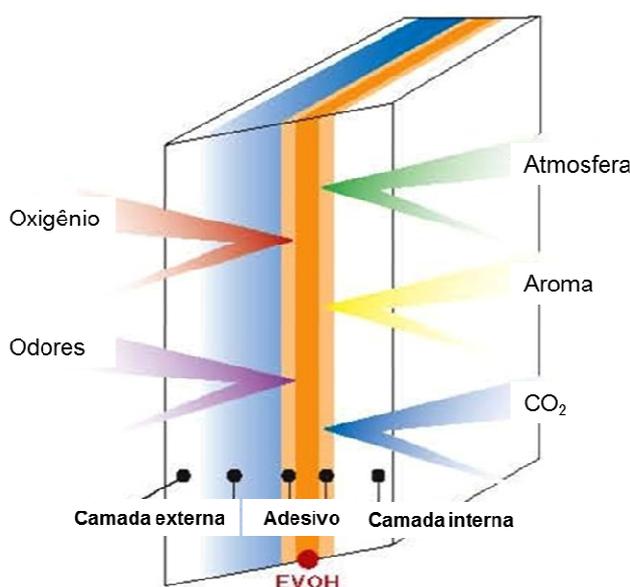
O copolímero de etileno e álcool vinílico (EVOH) foi introduzido comercialmente na década de 70 no Japão e seu uso se expandiu rapidamente nas aplicações de embalagens onde a barreira ao oxigênio é requerida pelo produto. Também apresenta alta barreira a gases e a aromas, e se aplica principalmente a

embalagens que visam não permitir a entrada do oxigênio em seu interior, como as embalagens a vácuo ou inertes. Nas embalagens com atmosfera modificada, o EVOH é utilizado para manter o gás carbônico e os outros gases desejados ao redor do produto (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

O EVOH é produzido pela hidrólise controlada do copolímero de etileno e de acetato de vinila (EVA), transformando o grupo acetato de vinila em álcool vinílico. Os grupos (-OH) altamente polares aumentam as forças intermoleculares, enquanto os grupos etileno mantêm a mobilidade das moléculas. O polímero é altamente cristalino, apesar dos grupos etileno e álcool vinílico serem distribuídos aleatoriamente na cadeia. A mais importante propriedade do EVOH é a sua excelente barreira ao oxigênio. Também apresenta alta resistência à permeação de óleos e gorduras e a vapores orgânicos. Esta propriedade diminui à medida que a polaridade do permeante aumenta. Também é boa barreira a solventes orgânicos. O filme de EVOH apresenta alta transparência e brilho, boa resistência mecânica, elasticidade e alta resistência à abrasão (HERNANDEZ *et al.*, 2000).

A Figura 7 mostra a representação do EVOH.

Figura 7: Representação do EVOH.



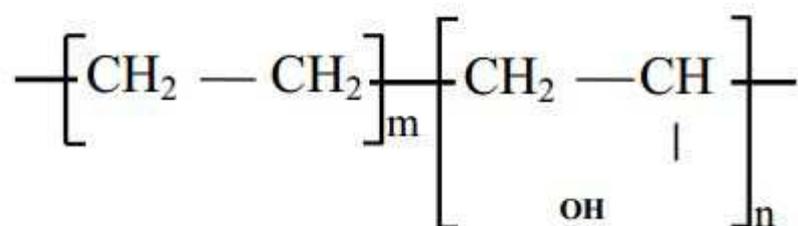
Fonte: Skypack Redefining Packaging, 2011.

Este copolímero tem sido muito utilizado na indústria de embalagem alimentícia em virtude de apresentar boa processabilidade e excelentes propriedades de barreira a gases. Para minimizar a absorção da mistura, é usualmente combinado com poliolefinas na forma de filmes co-extrudados, ao mesmo tempo em que melhora a relação de propriedades e custos envolvidos. Para se obter um nível satisfatório de integridade mecânica, estas ligas de polímeros na estrutura precisam ter um nível satisfatório de adesão entre os componentes, se uma combinação apropriada for utilizada. Entretanto, o grau de compatibilização e as condições de processamento devem ser controlados para que uma mistura dispersiva seja evitada e o EVOH seja retido na distribuição laminar, resultando assim na baixa função de permeabilidade do filme (KALFOGLOU *et al.*, 1998).

O EVOH pode ser extrusado em filmes, moldados por balão ou por injeção. Pode também ser processado por co-extrusão ou laminação, em combinação com polietileno, polipropileno, poli (tereftalato de etileno), poliamida, e outras resinas. As aplicações em embalagens incluem estruturas flexíveis e rígidas, sendo consideradas aplicações nas indústrias de alimentos, farmacêuticas, cosméticas, químicas, dentre outras (SELKE *et al.*, 2004).

A resina de EVOH é um copolímero aleatório de etileno e álcool vinílico. É um polímero cristalino que tem uma estrutura molecular representado pela Figura 8.

Figura 8: Representação da estrutura do copolímero de etileno e álcool vinílico – EVOH



Fonte: MOURA, 2006

3.4 Embalagens Plásticas na Indústria Cosmética

O conceito de embalagem como simples recipiente para beber ou estocar surgiu há mais de 10.000 anos. Alguns estudiosos acreditam que os vidros egípcios e ânforas gregas representem o início da embalagem (BENZI, 1993).

A embalagem tem afetado radicalmente os hábitos de consumo em todo o mundo. O plástico aplicado à fabricação de embalagens surgiu como um subproduto da Segunda Guerra Mundial. Estas embalagens se apresentaram mais leves, de menor custo e mais fáceis de serem produzidas do que aquelas fabricadas com papel ou metal. Materiais como o polietileno, o poliéster, entre outros ampliaram o uso dos invólucros transparentes, iniciado na década de 20 com o celofane. Isso propiciou a oferta de embalagens em uma infinidade de formatos e tamanhos. A produção de embalagens plásticas passou a crescer a partir dos anos 60. Ao longo das últimas décadas, materiais plásticos de embalagem têm substituído metais e vidros no acondicionamento dos mais diversos materiais (Van WILLIGE, 2002).

As vantagens da utilização de embalagens plásticas frente às de metal e vidro, sob alguns aspectos, são inúmeras, a citar: menores custos de produção e de transporte, são mais leves, algumas têm menor probabilidade de sofrerem danos físicos, menor dispêndio de energia na fabricação, transparência, flexibilidade, possibilidade de entrar em contato direto com o alimento sem alterar as propriedades sensoriais deste, entre outras.

A embalagem deve garantir a adequada preservação do produto o qual acondiciona e, ao mesmo tempo, atender às necessidades do mercado consumidor.

Corresponde a uma etapa importante dentre todas as que envolvem o processamento de cosméticos. Nos últimos anos têm havido, no cenário mundial, importantes desenvolvimentos de novos materiais e sistemas de embalagem (FELLOWS, 2002).

A embalagem tem como principais funções: conter o produto/cosmético desde a produção até o momento do uso pelo consumidor final; protegê-lo contra danos mecânicos e condições ambientais adversas durante toda a cadeia de distribuição;

atuar na comunicação, contribuindo para a venda do produto, valorizando a marca, apresentando informações acerca do mesmo e instruindo o consumidor quanto ao uso; apresentar bom desempenho na linha de produção; e conveniência, em toda a cadeia produtiva e de distribuição.

Uma das classificações de embalagens plásticas adotadas pela indústria diz respeito à estrutura, como flexíveis ou rígidas. As embalagens flexíveis correspondem a qualquer tipo de material que não é rígido, porém o termo “filmes flexíveis” é reservado aos polímeros para a fabricação de plásticos não-fibrosos com espessura menor do que 0,25 mm. Os filmes podem ser aplicados isoladamente, como único material de embalagem, ou ainda podem ser multicamadas, laminados ou co-extrusados (FELLOWS, 2002).

As embalagens de estrutura rígida são fabricadas com os polímeros PEAD (polietileno de alta densidade), PP (polipropileno), PVC (poli(cloreto de vinila)), PS (poliestireno), PET (poli (tereftalato de etila)), etc., podendo ser encontradas sob a forma de bisnagas, frascos, e caixas.

Em relação às embalagens cosméticas co-extrusadas utilizando polietileno e EVOH (copolímero de etileno e álcool vinílico) como material intermediário, estas são utilizadas na fabricação de tubos plásticos, tendo como vantagens: embalagem com altíssima barreira, prolongamento do ciclo útil do produto final, indicado para embalar produtos sensíveis e otimização no custo com proteção assegurada.

3.4.1 Uso de Embalagens Recicladas com Propriedades de um Biomaterial

Muitos materiais poliméricos têm incorporado em sua composição plastificantes, lubrificantes, antioxidantes, pigmentos, melhoradores de brilho, anti-chama e estabilizantes para assim melhorar a apresentação e as propriedades dos produtos. Essas substâncias se liberadas e estiverem em contato com o organismo, podem vir a trazer riscos à saúde dos seres humanos.

A Lei nº 6.360, de 1976 “dispõe sobre a vigilância sanitária a que ficam sujeitos os medicamentos, as drogas, os insumos farmacêuticos e correlatos, cosméticos, saneantes e outros produtos, e dá outras providências”. No Registro de Cosméticos, Produtos de Higiene, Perfumes e outros, artigo 26, adota-se a seguinte definição:

Art. 26 - Somente serão registrados como cosméticos produtos para higiene pessoal, perfumes e outros de natureza e finalidade semelhantes, os produtos que se destinem a uso externo ou no ambiente, consoante suas finalidades estética, protetora, higiênica ou odorífera, sem causar irritações à pele nem danos à saúde.

No Brasil ainda não são usados embalagens de cosméticos com porcentagens de polímero reciclado em sua composição com certificação na Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), no entanto poderiam ser avaliadas para uso da indústria cosmética, devendo possuir propriedades de um biomaterial.

Um biomaterial é um material desenvolvido com o propósito de interagir com a interface de sistemas biológicos para avaliar, tratar, aumentar ou substituir qualquer tecido, órgão ou função no corpo humano, produzido ou modificado artificialmente. Deve apresentar características e propriedades tais como biocompatibilidade (interação material/produto), biofuncionalidade e não deve alterar o meio biológico em reação adversa (HENCH, 1998; FOOK, M.V.L., 2005).

Além disso, a avaliação do uso do material reciclado em embalagens para aplicação com propriedades de um biomaterial também emprega a característica de ser atóxico, não permitindo que assim haja alguma contaminação com o produto que esteja armazenado na embalagem, por meio de migração, evitando, contudo uma provável manifestação na superfície corporal a qual será submetida pelo cosmético.

3.5 Degradação de Polímeros

A degradação é qualquer reação química que altera a qualidade de interesse de um material polimérico ou de um composto polimérico. Pode-se definir a degradação como o resultado de interações complexas de efeitos sinérgicos de radiação, temperatura e umidade, para além de outros fatores ambientais (SEARLE, 1989). Qualquer processo degradativo é resultante da interação do material polimérico com o ambiente que o rodeia, alterando a estrutura desse material e das suas propriedades mecânicas, elétricas, químicas ou térmicas (BERNA, 1991).

Ao sofrer degradação, o material polimérico tem sua estrutura química totalmente ou parcialmente modificada sob uma ação ambiental específica, resultando na perda de propriedades e na redução da sua vida útil. A degradação faz com que os polímeros sofram alterações em suas propriedades reológicas, com diminuição da viscosidade, devido à diminuição de massa molar, perda de propriedades mecânicas, desenvolvimento de odor, alterações nos aspectos superficiais como amarelamento, desenvolvimento de fissuras, rachaduras, perda de brilho e perda de transparência (BORRELLY, 2002).

Na maioria das vezes as reações de degradação acontecem de forma indesejável. Em outras palavras, formula-se um material com objetivos que sejam relacionados com alta durabilidade, ou vida útil prolongada, com aplicação de compostos poliméricos onde é levado em consideração o uso de configurações com correto emprego de aditivos anti-degradantes específicos, tais como estabilizantes e antioxidantes (RIBEIRO, 2004).

A degradação química de polímeros afeta por isso o comportamento dos materiais plásticos na vida do dia a dia. Os efeitos desta degradação podem ser observáveis desde quando o polímero foi sintetizado e processado, durante a sua vida útil e também quando o polímero deixou de cumprir a função para que foi fabricado, tendo de ser reciclado ou sujeito a outro tratamento posterior.

A degradação polimérica pode ser causada por diversos fatores ambientais. Os mais comuns são calor, luz solar, oxigênio, água, poluição, microrganismos

envolvem radiações ultra violeta (UV) e o oxigênio atmosférico (WHITE e TURNBULL, 1994).

O processo de degradação pode ter influência direta nas características que os polímeros apresentam, por exemplo, um polímero com alta cristalinidade, ou seja, com maior empacotamento das cadeias apresentará uma degradação mais lenta se comparado com um polímero de baixa cristalinidade. Polímeros amorfos tendem a degradar mais rapidamente, por apresentarem um menor empacotamento das cadeias (MOTTA et. al., 2002).

Na ruptura de cadeias, formam-se macro-radicais com reatividade elevada, resultando nas reações que geram ramificações, reticulações (pela proximidade das cadeias, uma cadeia pode reagir com outra, tornando o polímero termofixo), ou redução na massa molar e despolimerização, dependendo da estrutura molecular do polímero (RABELLO, 2000).

Na ausência de luz, muitos polímeros são estáveis, por longos períodos à temperatura ambiente. O primeiro passo químico na fotodegradação é, geralmente, a quebra homolítica da ligação, com formação de radicais livres. Estes radicais irão reagir rapidamente com qualquer oxigênio presente. Assim, a radiação UV é, particularmente, um iniciador efetivo da oxidação (GRASSIE, N.; SCOTT, G., 1988).

A biodegradação é um processo que consiste na modificação física ou química de um material, causada pela ação de microrganismos, sob certas condições de calor, umidade, luz, oxigênio, nutrientes orgânicos e minerais adequados (AMASS, W. et al 1998). A biodegradação pode ser facilitada por aplicação de processos prévios de luz (UV) e/ou calor na matriz polimérica. A presença de ligações oxidáveis na cadeia, uma estereoconfiguração correta, um balanço entre hidrofobicidade e hidrofiliicidade e certa flexibilidade conformacional são fatores que contribuem para a biodegradação do polímero (FRANCHETTI, S. M. M. e MARCONATO, J. C., 2006). Estudos de biodegradação são importantes, tanto para minimizar os efeitos de resíduos plásticos sintéticos descartados no meio ambiente, como para verificar a aplicabilidade de polímeros biodegradáveis no setor de embalagens (WU, C. e GAN, Z., 1998).

Dois tipos de microorganismos são de grande interesse na biodegradação de polímeros naturais e sintéticos: as bactérias e os fungos, com suas respectivas enzimas. Tais microorganismos consomem uma substância como fonte de alimento até que sua forma original desapareça, sendo assim responsáveis pela deterioração de substâncias poliméricas. Sobre condições apropriadas de umidade, temperatura e disponibilidade de oxigênio, a biodegradação é um processo relativamente rápido (INNOCENTINI, L. H. e MARIANI, P. D. S. C., 2005).

3.5.1 Degradação térmica

Cada polímero tem uma estabilidade térmica que depende da natureza dos grupos químicos presentes, que definem a energia das suas ligações. Quando a energia térmica, adicionada ao polímero, é superior à energia das ligações na molécula, na ausência de oxigênio, ocorre a degradação térmica, ruptura das ligações devido apenas à temperatura (BORRELLY, 2002). A estabilidade térmica, portanto, é uma característica do polímero e depende da natureza dos grupos químicos presentes, os quais definem a energia de dissociação das ligações (RABELLO, 2000).

As características térmicas do polímero são levadas em conta no momento da escolha do uso que se fará deste polímero, para que ele atenda os requisitos de uso, e para que ele não degrade no processamento (BORRELLY, 2002). Para polímeros com baixa estabilidade térmica, principalmente no processamento em temperaturas elevadas, é obrigatório o uso de estabilizantes térmicos específicos, compatíveis com o mecanismo de degradação térmica do polímero a ser protegido (RIBEIRO, 2004).

3.5.2 Degradação Oxidativa

A oxidação ocorre muito mais rapidamente sob temperaturas elevadas e é uma reação muito lenta à temperatura ambiente para a maioria dos materiais

(RIBEIRO, 2004). Este processo, que envolve a degradação, é de extrema importância, porque os danos sofridos pelo polímero durante o processamento a elevadas temperaturas podem levar a futuras deteriorações sob condições de oxidação. Muitos polímeros são susceptíveis ao ataque do oxigênio durante o seu processamento e armazenamento.

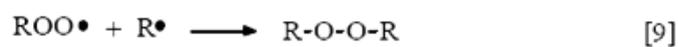
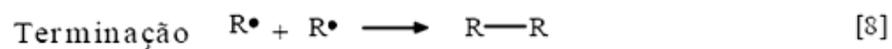
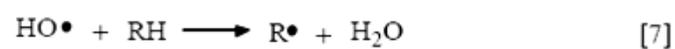
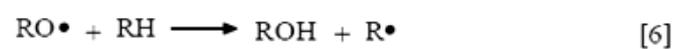
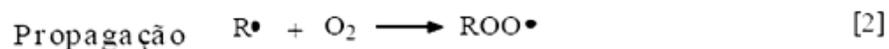
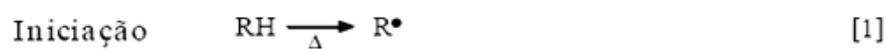
Na degradação oxidativa, há a formação de um radical orgânico que reage com o oxigênio, dando início a uma reação em cadeia que resultará nessa degradação. Isso acontece depois da retirada do hidrogênio pelos radicais livres. A degradação oxidativa de polímeros, portanto, acontece por mecanismos de radicais livres, consistindo de três importantes passos: a) Iniciação – etapa onde os radicais livres são produzidos através da iniciação térmica, fotoquímica ou mecânica; b) Propagação – etapa na qual o radical formado reage com oxigênio do ar criando um radical peróxido (ROO^\bullet); c) Terminação – nesta etapa o elemento reage com outra molécula abstraindo hidrogênio e criando novo radical. A molécula ROOH é lábil e se rompe facilmente, gerando novos radicais que se propagam e podem também se rearranjar (RABELLO, 2000).

Outro tipo de degradação é a degradação termo-oxidativa iniciada por processos térmicos na presença de oxigênio, depende de ligações existentes na molécula e dependente de grupos químicos (RIBEIRO, 2004).

Polímeros insaturados, como as borrachas, são prontamente oxidáveis, devido à apresentação de ligações duplas (BORRELLY, 2002). A oxidação de polímeros, geralmente, ocorre via radicais livres (RABELLO, 2000). A formação de radicais livres depende da absorção do oxigênio, da reação direta entre o oxigênio molecular e o polímero, e da temperatura (RIBEIRO, 2004).

A Figura 10 mostra, de forma detalhada, todas as etapas de degradação oxidativa.

Figura 10 - Etapas de degradação oxidativa



Fonte: Rabello (2000).

Capítulo 4

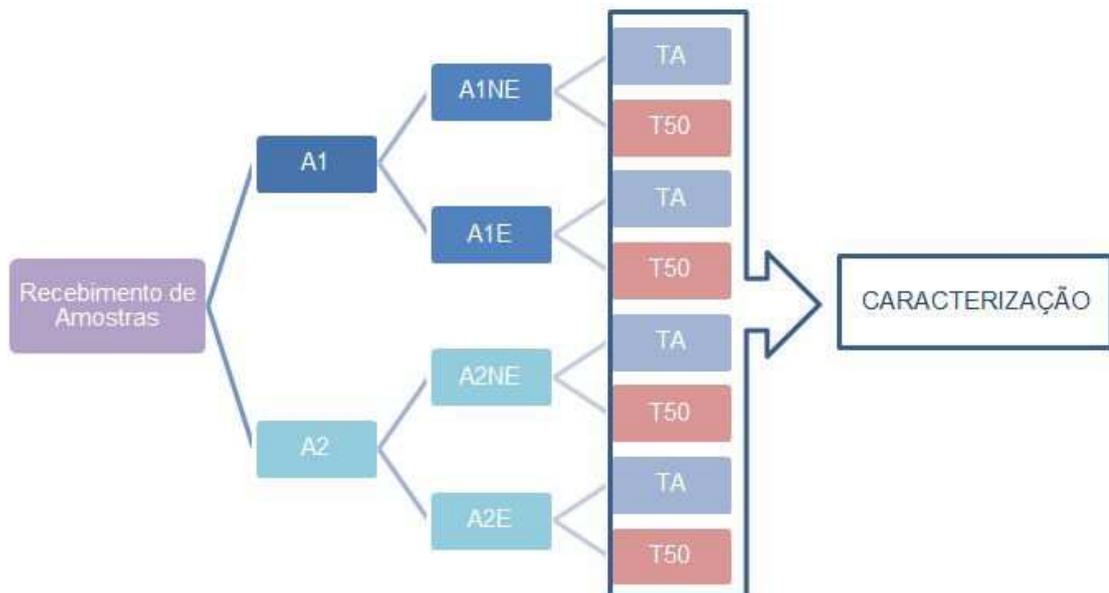
MATERIAIS E MÉTODOS

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia utilizada neste trabalho segue uma ordem de execução desde o recebimento do material, as caracterizações das embalagens até as análises finais dos resultados e conclusões. Para melhor compreensão a primeira etapa de trabalho está detalhada no fluxograma da Figura 11.

As amostras de embalagens foram recebidas, sendo portanto reconhecidas e classificadas em dois tipos de amostras, contendo diferentes porcentagens de PE reciclado, A1 e A2. Logo após foram subdivididas em amostras não envasadas (NE) e envasadas (E), onde estas continham um sabonete líquido, já fornecido pela empresa C-Pack e as amostras não envasadas não continham nenhum produto dentro da embalagem.

Figura 11: Fluxograma da primeira etapa de trabalho.



A classificação das amostras das embalagens foram realizadas de acordo com sua composição. De acordo com a Tabela 2, a diferença entre as amostras A1 e A2 é a quantidade, em porcentagem, de polietileno reciclado, como também de polietileno virgem, além de que apenas na amostra 1 há a presença do copolímero

de barreira (EVOH) e um balanço, o qual seria um incremento a mais na fabricação da embalagem, tendo como o segredo industrial da empresa.

Tabela 2: Classificação das amostras de polímeros para análise.

	Amostra 1NE (Não Envasada)	Amostra 1E (Envasada)	Amostra 2NE (Não Envasada)	Amostra 2E (Envasada)
PEAD reciclado (Pós-consumo)	15%	15%	30%	30%
PE virgem (80% PEBD/20% PEAD)	65%	65%	70%	70%
Barreira a gás (EVOH)	5%	5%	Não	Não
Balanço	15%	15%	Não	Não

4.1 Local da Pesquisa

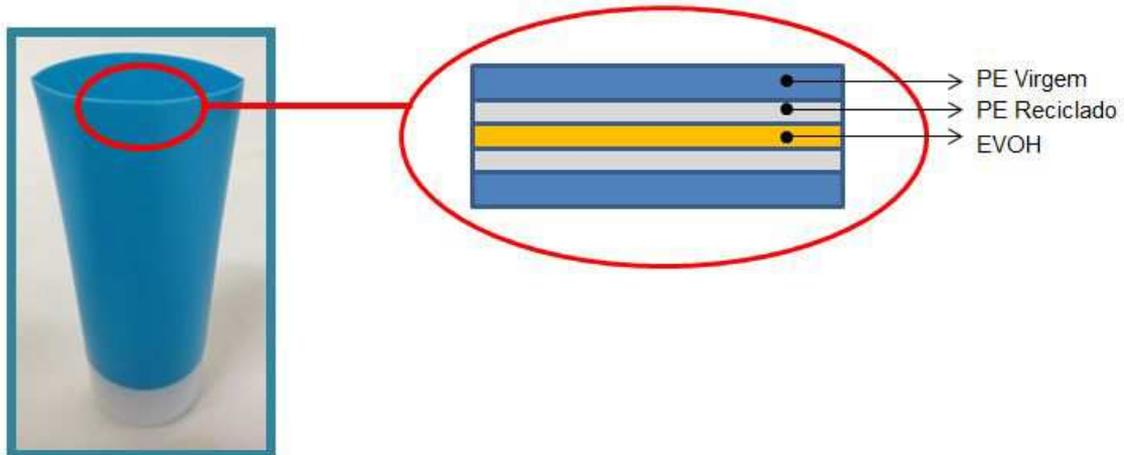
A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais – CERTBIO, localizado na Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

4.2 Obtenção e tratamento das amostras

Neste trabalho foram utilizados dois tipos de embalagens para cosméticos, fornecidas pela empresa C-Pack de Santa Catarina – SC, onde estas estão em processo de estudo devido ao uso do PEAD reciclado pós-consumo o qual é produzido como amostra experimental inserido ao meio de duas camadas, sendo estas restantes o PE virgem.

A Figura 12 mostra o detalhamento da embalagem.

Figura 12: Detalhamento da embalagem.

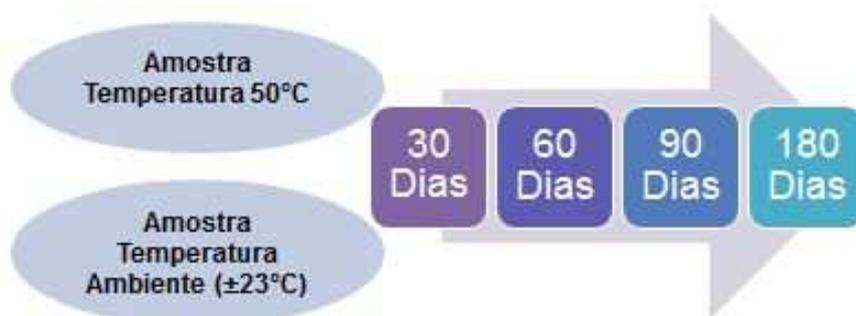


Depois de passarem pelo processo de triagem e separação por classes (conforme descrito na Tabela 2) as amostras de embalagens foram submetidas a temperatura de aproximadamente 50°C, em estufa estabilizada, onde a temperatura foi monitorada diariamente, como também em temperatura ambiente de aproximadamente 23°C acondicionadas no laboratório.

O tratamento térmico (50°C) em partes das amostras foi realizado de forma a avaliar suas condições em estado crítico, ou seja, a partir do momento que estas embalagens de cosméticos são retiradas de prateleiras, podem estar sujeitas a quaisquer exposições, como também quaisquer temperaturas, assim, foi-se atribuído uma temperatura extrema para efeito desta pesquisa.

A Figura 13 mostra os procedimentos de análise.

Figura 13: Procedimentos de análise.



Para o procedimento das análises foram determinadas para este trabalho leituras das amostras a cada período de 30, 60, 90 e 180 dias, para as amostras de temperatura a 50°C (T50) e temperatura ambiente (TA).

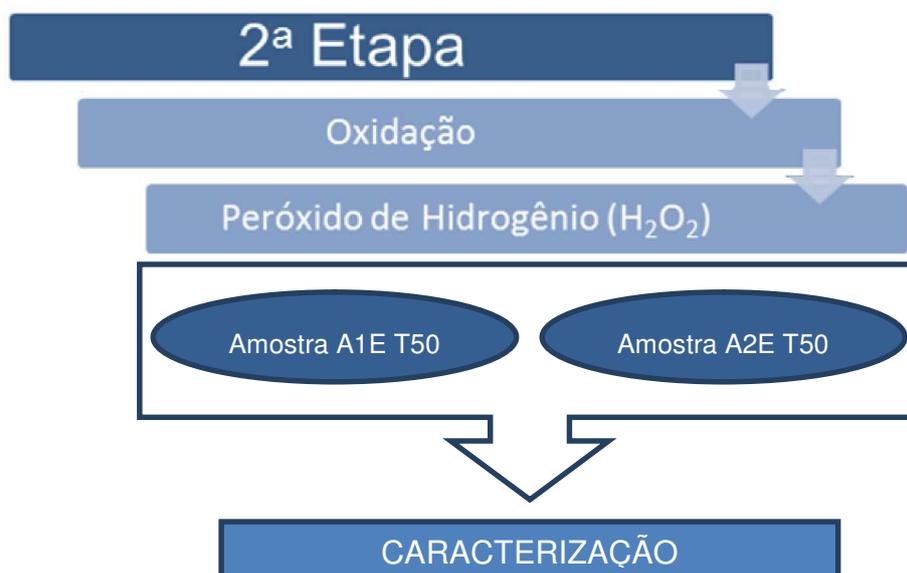
Após a retirada das amostras de embalagens da estufa (temperatura a 50°C) e da temperatura ambiente, estas foram cortadas e assim designadas para as caracterizações.

Em uma segunda etapa de trabalho, as amostras foram submetidas a oxidação com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) de concentração 30% e conseqüentemente caracterizadas novamente para assim avaliar a estrutura das embalagens. O ambiente oxidante ao qual as embalagens foram submetidas teve por finalidade avaliar o efeito dessa agressão no comportamento dessas amostras, a fim de verificar alguma alteração que provocasse danos a embalagem e por conseqüência, no produto envasado.

Ainda nesta segunda etapa do trabalho, foram selecionadas, de acordo com os primeiros resultados obtidos na primeira etapa, onde não houveram diferenças significativas entre as temperaturas (submetidas a 50°C e ambiente), as amostras 1 e 2 envasadas, condicionadas a temperatura de 50°C, para a oxidação durante 7 e 14 dias imersas nessa solução de H_2O_2 , sendo esta solução renovada no período de 7 dias.

A Figura 14 mostra o procedimento de análise na segunda etapa de trabalho.

Figura 14: Procedimentos de análise na segunda etapa de trabalho.



4.3 Caracterização

Na primeira etapa do trabalho, o produto envasado (sabonete líquido) e as embalagens foram caracterizados pelos ensaios de:

- Produto: Ensaios Organolépticos (aspecto, cor e odor) e Determinação do pH.
- Embalagens: Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Ótica (MO), Espessuras Totais, Permeabilidade e Tensão Superficial/Molhabilidade.

Para a segunda etapa do trabalho, a qual as amostras de embalagens foram submetidas à oxidação com o peróxido de hidrogênio para verificar as condições do PE virgem e do PEAD reciclado pós-consumo, sendo caracterizadas, portanto pelos ensaios de:

- Embalagens: Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Difração de raios-X (DRX), Microscopia Ótica (MO), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC),

Espessuras Totais, Tensão Superficial/Molhabilidade, Ensaio mecânico, Avaliação da viabilidade celular dos macrófagos e Determinação da Produção de Óxido Nítrico.

4.3.1 Ensaio Organolépticos

De acordo com o Guia de Estabilidade de Produtos Cosméticos (ANVISA, 2004), os ensaios organolépticos fornecem parâmetros que permite avaliar, de imediato, o estado em que se encontra a amostra (sabonete líquido) em estudo por meio de análises comparativas, com o objetivo de verificar alterações como: separação de fases, precipitação e turvação permitindo o reconhecimento primário do produto. Deve-se utilizar uma amostra de referência, para evitar modificações nas propriedades organolépticas. Foram observadas algumas características tais como: aspecto, cor e odor nos envases das embalagens (sabonete líquido). Nos tempos já determinados (30, 60, 90 e 180 dias), foram retiradas as amostras da estufa, que estava a 50°C, como também foram verificadas as de temperatura ambiente, retirando todo o sabonete líquido destas embalagens para assim realizar estas avaliações. As análises foram realizadas no laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG.

4.3.2 Determinação do Potencial Hidrogeniônico - pH

Foi utilizado de um pHmetro para verificação do potencial hidrogeniônico. As embalagens de temperatura ambiente e temperatura de 50°C, retiradas da estufa nos tempos determinados (30, 60, 90 e 180 dias), foram analisadas o pH em triplicata das amostras envasadas da embalagem (sabonete líquido), medida pela diferença de potencial entre dois eletrodos imersos na amostra em estudo. em As análises foram realizadas no laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG.

4.3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho (ou FTIR - Fourier Transform Infrared) é considerada uma das mais importantes técnicas experimentais para a caracterização de polímeros, em termos de identificação e/ou determinação de características estruturais. A identificação de polímeros baseia-se no fato de que toda molécula orgânica absorve energia eletromagnética em comprimentos de ondas específicos, de acordo com as ligações existentes entre os átomos que a constituem. A frequência de absorção da radiação infravermelha é característica para vários tipos de ligações químicas, possibilitando a identificação de diferentes grupos estruturais (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

A espectroscopia de infravermelho foi utilizada para testar a identidade dos compostos, dando informações estruturais sobre as bandas dos agrupamentos das moléculas e informações sobre os grupos atômicos que participam da estrutura cristalina. Esta técnica considera que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis vibracionais das moléculas (FOOK, 2005).

Considerando que a frequência de vibração de um par de elétrons é aproximadamente igual à frequência da radiação infravermelha e que, quando a radiação infravermelha incide em uma substância, a radiação de mesma frequência que as frequências vibracionais das ligações é absorvida, é possível deduzir as frequências de vibração de uma molécula, observando as frequências que são seletivamente removidas do espectro infravermelho (LIMA, 2010).

As análises utilizando a técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier são observados grupos funcionais presentes nas embalagens. O equipamento utilizado foi o modelo Spectrum 400 da Perkin Elmer com varredura de 4000 a 600 cm^{-1} . As análises foram realizadas no laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG.

4.3.4 Difração de Raios-X (DRX)

Para confirmar o estado amorfo ou cristalino das embalagens, estas foram caracterizadas por difratometria de raios X utilizando-se radiação de $k\alpha$ do Cu em um difratômetro SHIMADZU (modelo XRD 6000) com varredura angular $5^\circ < 2\theta < 60^\circ$, na montagem de Bragg-Brentano, sistema θ - 2θ , (1) com varredura no passo de 0,02 (2θ), com intervalo de 0,5 segundo para cada amostra.

4.3.5 Microscopia Ótica

Para materiais que são opacos a luz visível, como é o caso dos metais, da maioria dos cerâmicos e polímeros, somente a superfície pode ser observada e deve ser criteriosamente preparada de maneira a propiciar condições de revelar a microestrutura (FOOK, 2005).

Neste trabalho a caracterização por MO foi realizada em um Microscópio Óptico Hirox de reflexão e transmissão com acessórios 2D e variação de 50X-400X, acoplado a uma estação de Análise de Imagens, instalado no Laboratório de Caracterização de Materiais, da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UAEMa/UFCG).

4.3.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram conduzidas utilizando o equipamento DSC 8500 da marca Perkin Elmer. A aplicação desta técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial determinou as transições entálpicas das embalagens.

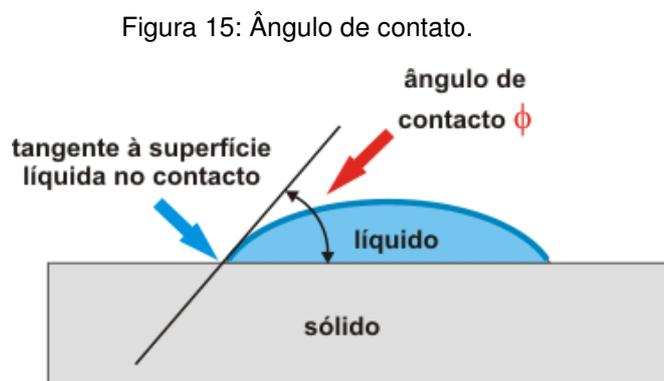
4.3.7 Tensão Superficial por Medidas do Ângulo de Contato

Diversos métodos podem ser empregados para obter uma avaliação da interação entre as fases sólido/líquido (molhabilidade), mas o ângulo de contato tem sido um parâmetro que apresenta excelente relação custo/benefício (FOOK, 2005).

As moléculas da superfície de um líquido estão sujeitas a fortes forças de atração das moléculas interiores. A resultante dessas forças, cuja direção é a mesma de plano tangente à superfície (em qualquer ponto desta) atua de maneira a que a superfície líquida seja a menor possível. A grandeza desta força, atuando perpendicularmente (por unidade de comprimento) ao plano na superfície é dita tensão superficial (BIANCO e NONATO, 2011).

O resultado depende das forças intermoleculares que se estabelecem entre as fases, resultando na medida chamada ângulo de contato. Por meio da medida desse ângulo de contato entre a superfície do sólido e o plano tangencial à superfície líquida, pode-se obter a molhabilidade do líquido sobre um determinado substrato (ALHANATI, 2011).

A Figura 15 mostra o ângulo de contato entre o sólido e o líquido.



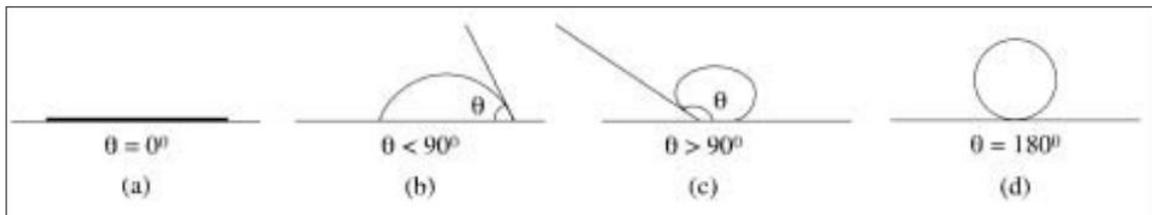
Fonte: ALHANATI, 2011

Se o ângulo de contato estático for um valor maior que 90° , o líquido tem a tendência a não molhar a superfície e a fase é dita não-molhante. Com um valor

aproximado a 0° , o líquido recobre toda a superfície formando um filme fino de fluido molhante. Quando o valor do ângulo for menor ou igual a 90° , a molhabilidade é considerada parcial. Portanto quanto menor o ângulo maior será o molhamento (WISNIEWSKI e ARGUELHO, 2011).

A Figura 16 mostra o ângulo de contato x molhabilidade.

Figura 16: Ângulo de contato x Molhabilidade.



Fonte: (WISNIEWSKI; ARGUELHO, 2011)

Nesta pesquisa, as análises do ângulo de contato foram efetuadas após o gotejamento de água deionizada na superfície interna das embalagens. Utilizou-se uma câmara digital para capturar a imagem que foi, posteriormente, remetida a um microcomputador para, ser feita, através de um software, próprio do Grupo de Biomateriais, a conversão do ângulo da interface líquido-material em unidade de tensão interfacial. A medida do ângulo de contato, assim obtida, foi utilizada para caracterizar a molhabilidade, tendo como objetivo, verificar as condições da superfície interna das embalagens.

Para a realização desta análise foi utilizado um goniômetro desenvolvido por técnicos da Unidade Acadêmica de Engenharia Elétrica da UFCG (Universidade Federal de Campina Grande) que se encontra instalado no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Ciências e Engenharia de Materiais, da mesma universidade.

4.3.8 Espessuras Totais

A fim de quantificar a distância perpendicular entre as duas superfícies principais das embalagens, as amostras foram submetidas à análise de espessura

total. Utilizou-se como equipamento de análise um paquímetro digital marca Starrett com escala de 0 a 15 cm, cuja metodologia da análise foi baseada e adaptada da norma ASTM F 2251-03.

A Figura 17 mostra o ensaio de espessura total.

Figura 17: Ensaio de Espessura.



Para as medições das espessuras, foram realizados cortes das embalagens nas direções longitudinal e transversal, sendo medidas as espessuras da região plana. Desta forma, foi traçado um perfil de espessuras ao longo da embalagem, considerando as regiões mais importantes de análise. Os valores de espessura total foram obtidos pela média aritmética entre 5 amostras.

4.3.9 Permeabilidade

O ensaio de permeabilidade foi realizado baseado na norma ASTM E 96-00, de forma adaptada.

Utilizou-se recipientes hospitalares conhecidos como eppendorfs, de capacidade de 0,6 ml, com preenchimento de 0,3 ml de água deionizada, vedados com as amostras de embalagens - como se fossem tampas - para as amostras 1 e 2 envasadas e que foram submetidas a temperatura de 50°C. Depois, foram individualmente medidas suas espessuras, pesadas, em duplicata, e colocadas na

estufa à temperatura de 50°C e, subsequente, pesados após 24 horas durante 7 dias, conforme ilustrados Figura 18 (a-c).

Figura 18: Permeabilidade: (a) Eppendorfs com as secções vedando-o; (b) Depois as amostras indo para a estufa; (c) Temperatura da estufa a 50°C.



(a)

(b)

(c)

4.3.10 Ensaios Mecânicos

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados em uma máquina universal de ensaios eletromecânicos, Instron, modelo 3366, com uma célula de carga de 500N. A Figura 19 mostra o ensaio de tração nas amostras de embalagem.

Figura 19: Ensaio de tração nas amostras de embalagens.



O teste foi realizado em duplicata, em amostras retangulares com dimensões de 25mm x 75mm, a uma velocidade de 100 mm/min. A partir de seus resultados

têm-se respostas quanto à tensão, alongamento máximo e o módulo de elasticidade das amostras.

4.3.11 Avaliação da Viabilidade Celular dos Macrófagos

Com o objetivo de avaliar a viabilidade de uso de embalagens contendo em sua composição um polietileno reciclado para produção na indústria cosmética, foram realizados testes de citotoxicidade, seguindo a norma ISO 10993-5: “Biological evaluation of medical devices – Part 5: Tests for cytotoxicity: in vitro methods”.

Para realização desse ensaio as amostras foram seccionadas de acordo com o tamanho do poço da placa de cultura ($\approx \text{Ø } 6,5\text{mm}$) e esterilizadas por exposição aos raios ultravioleta por 40 minutos. Seis camundongos de uma mesma linhagem foram inoculados, três dias antes do experimento, com a solução aquosa de Tioglicolato de Sódio a 3,0%. Após o aguardo de três dias, os animais foram sacrificados em uma câmara de dióxido de carbono (CO_2), para então, ocorrer o processo de remoção dos macrófagos.

Essa remoção se inicia através de uma exposição da cavidade peritoneal do animal, e subsequente injeção de 5 mL de PBS (pH 7,4) gelado e estéril, massagem vigorosa nessa cavidade e a retirada das células abdominais através de uma seringa. Após tal procedimento, as células obtidas foram imediatamente transferidas para tubo estéril, como ilustradas na Figura 20, e centrifugadas a 2000 rpm durante 5 minutos à temperatura de 4°C em um equipamento intitulado Centrifuge Eppendorf 5810R. O sobrenadante foi desprezado e as células foram colocadas em 1 mL de fosfato pH 7,0 (SAMPAIO, 2012; FOOK, 2012).

Figura 20: Procedimento de avaliação da viabilidade celular dos macrófagos.



A contagem de macrófagos é realizada logo em seguida com o auxílio de uma câmara hemocitométrica de Neubauer em uma diluição 1:100 do Líquido de Lázarus e visualizada no microscópio óptico Diastar, Reichert, Buffalo, NY, utilizando-se o aumento de 200x. Subsequente esse procedimento, as células foram ajustadas à concentração de $5 \cdot 10^6$ células em meio RPMI-1640-C, e em uma placa estéril de 96 poços de fundo plano foram adicionados 100 μ L dessas células em poços determinados previamente, de acordo com os tipos de amostras e quantidade de animais. A placa foi levada a estufa onde permaneceu por 1 hora, a 37°C (SAMPAIO, 2012).

Após a formação do tapete celular foram adicionados à placa 200 μ L de RPMI 1640-C e as amostras a serem testadas. Em poços pré-determinados, com as mesmas condições anteriores, foram adicionados 100 μ L de LPS (lipopolissacarídeo bacteriano derivado de *E. coli*, adquirido da empresa Sigma Aldrich) a uma concentração de 10 μ L, ou apenas meio de cultura, o controle negativo. A placa 1 foi incubada em estufa com atmosfera de CO₂ por 24 horas, a 37 °C (SAMPAIO, 2012)

Passado esse período, sobre a cultura celular foram adicionados 100 μ L de uma solução de MTT - brometo de [3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazólio] - a 0,5 mg/mL em RPMI-1640. As placas foram incubadas a 37° C com 5% de CO₂ por 3 horas. Após essa incubação, foram descartados o sobrenadante e as amostras utilizadas, e adicionado 100 μ L de álcool isopropílico. A leitura da densidade ótica foi determinada em espectrofotômetro (Multiskan Ascent, Labsystems Research Tech.) a 540 nm com filtro de referência de 620 nm. A viabilidade celular foi calculada em

porcentagem, considerando-se o controle negativo como 100 % de viabilidade (SAMPAIO, 2012).

4.3.12 Determinação da Produção de Óxido Nítrico

O óxido nítrico foi quantificado pelo acúmulo de nitrito em meio de cultura e medido espectrofotometricamente utilizando o reagente de Griess, constituído de 0,1% de N-1-naftil-etilenodiamina, 1 % de sulfanilamida em solução de ácido fosfórico a 2,5 %, utilizando NaNO_2 como padrão (GREEN et al, 1982). Para isso, 50 μL do meio de cultura resultante da incubação da placa (placa 1) foram adicionados a uma nova placa (placa 2). A placa 2 foi incubada durante 10 minutos, ao abrigo da luz e, logo após, a absorbância foi determinada com filtro de 540 nm em Espectrofotômetro (Leitor ELISA Labsystem). As concentrações de óxido nítrico liberadas nos sobrenadantes das culturas celulares foram calculadas, tendo como base a curva padrão que foi previamente estabelecida, e os valores foram expressos em μmols de nitrito. A análise estatística foi realizada por meio do Programa *GraphPad InStat 3.00* (SAMPAIO, 2012).



Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO



5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do Sabonete Líquido

Neste capítulo serão apresentados, primeiramente os resultados para o produto envasado (sabonete líquido). Posteriormente, para primeira etapa de trabalho, onde as amostras de embalagens foram submetidas ao tratamento térmico a 50°C e a temperatura ambiente. E na segunda etapa, quando foram selecionadas 2 amostras, das quais foram oxidadas com o peróxido de hidrogênio (H₂O₂).

5.1.1 *Ensaaios Organolépticos*

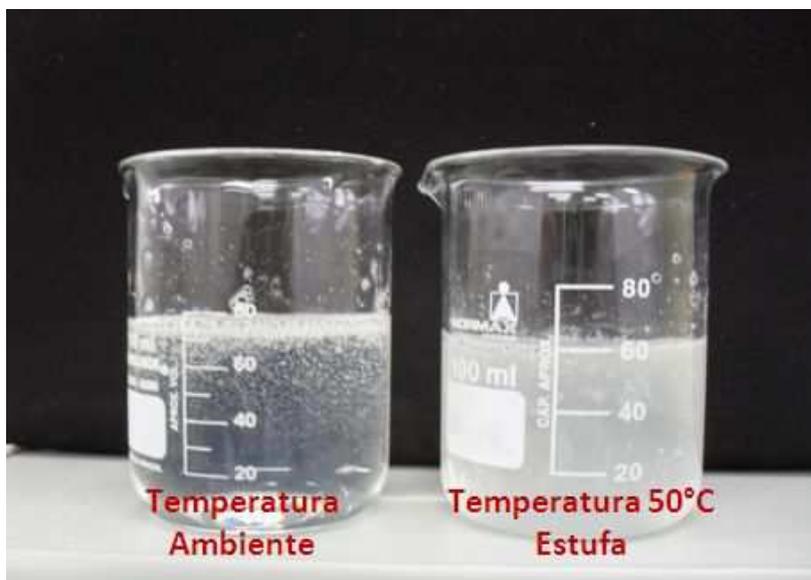
O envelhecimento do produto pode levar a alterações nas características organolépticas, físico-químicas, microbiológicas e toxicológicas. Portanto, de acordo com a Guia de Estabilidade de Produtos Cosméticos – ANVISA é necessário realizar os ensaios de aspecto, cor e odor do sabonete líquido envasado na embalagem em estudo (ANVISA, 2004).

A Figura 21 apresenta o comportamento das amostras de sabonete líquido que estavam armazenadas nas embalagens, quanto ao aspecto das amostras.

Verificou-se que houve alteração em relação a transparência e viscosidade. Na temperatura ambiente as amostras de sabonete líquido se mantiveram translúcidas, porém, em estufa a uma temperatura de 50°C as amostras apresentaram um aspecto opaco e mesmo depois do seu resfriamento este comportamento foi permanente. Em relação a viscosidade, observou-se que com o tratamento térmico, apenas estas amostras tornaram-se mais fluida. Essas alterações foram comuns para todas as amostras, sejam elas com 15% ou 30% de material reciclado, como também no decorrer dos períodos estudados de 30, 60, 90 e 180 dias na estufa.

A Figura 21 mostra as amostras de embalagens com alteração de aspecto.

Figura 21: Amostras com alteração de aspecto.



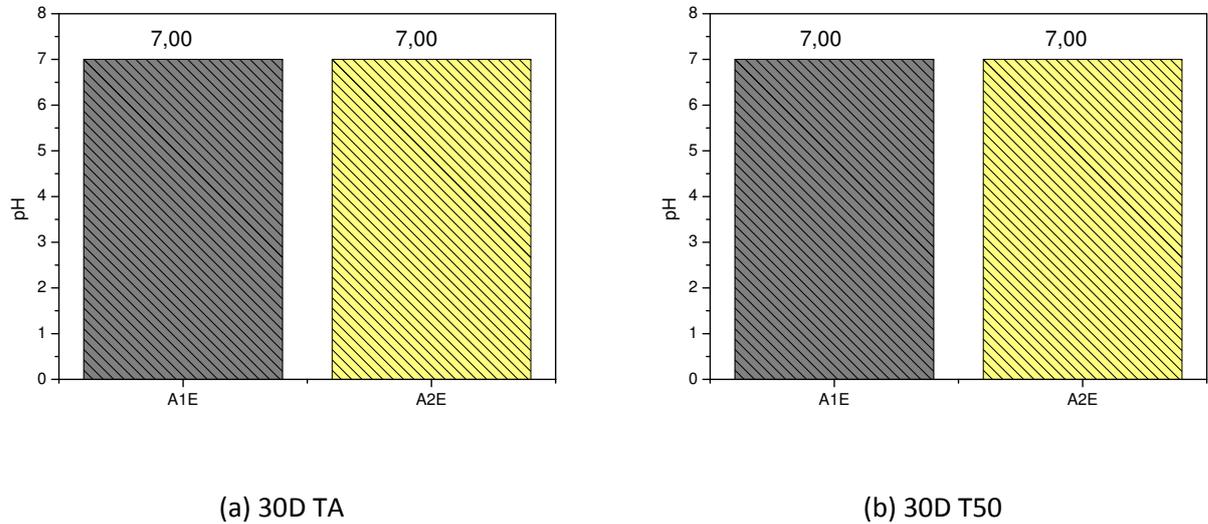
Comparou-se o odor da amostra com a do padrão estabelecido, diretamente através do olfato, utilizando a verificação com mais de uma pessoa, e observou-se que as amostras, para todos os tempos e temperaturas estabelecidas, não apresentou nenhuma alteração.

5.1.2 Ensaio de Potencial Hidrogeniônico - pH

As análises de pH do produto (sabonete líquido) estão demonstradas nas Figuras 22 a 25, que foram avaliadas a partir das amostras de embalagens envasadas A1E e A2E. Nas amostras de 30 dias foram verificadas os valores de pH de forma qualitativa, e pode-se constatar que não houve alteração nos valores com o tratamento térmico. Tanto as amostras em temperatura ambiente quanto as amostras em estufa (50°C) apresentaram um pH de aproximadamente 7,0.

A Figura 22 mostra o pH para as amostras de 30 dias.

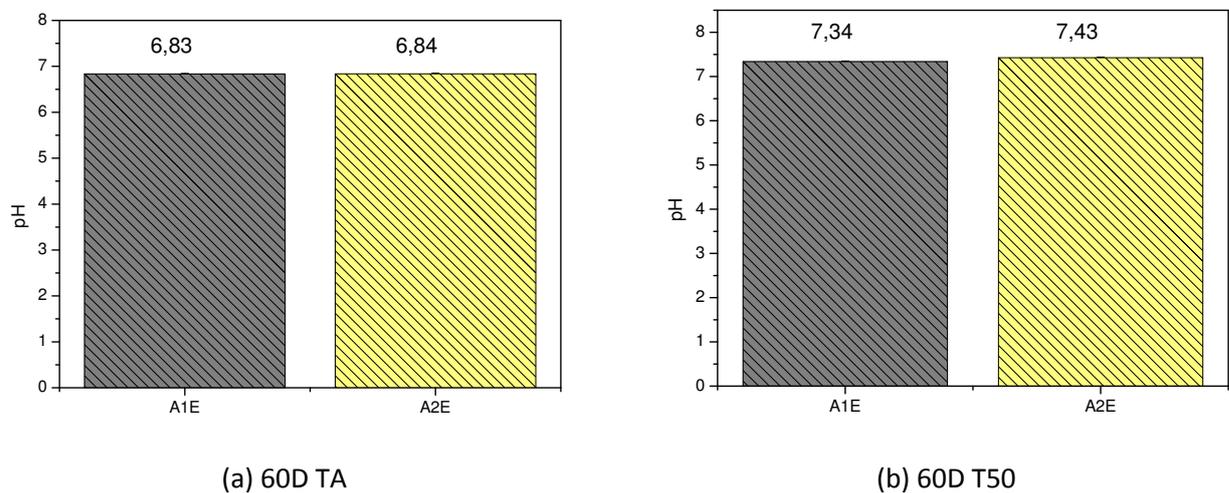
Figura 22: pH para amostras de 30 dias.



As Figuras 23, 24 e 25 correspondem as amostras analisadas nos tempos de 60, 90 e 180 dias respectivamente. Analisando os valores de pH das amostras em temperatura ambiente observou-se que os valores destes sofreram pequenas alterações nestes períodos, principalmente para o de 60 dias. Entretanto, as amostras que foram submetidas à temperatura em estufa estabilizada a 50°C, verificou-se um incremento nos valores de pH com o aumento crescente do período de exposição.

A Figura 23 mostra o pH para as amostras de 60 dias.

Figura 23: pH para amostras de 60 dias.



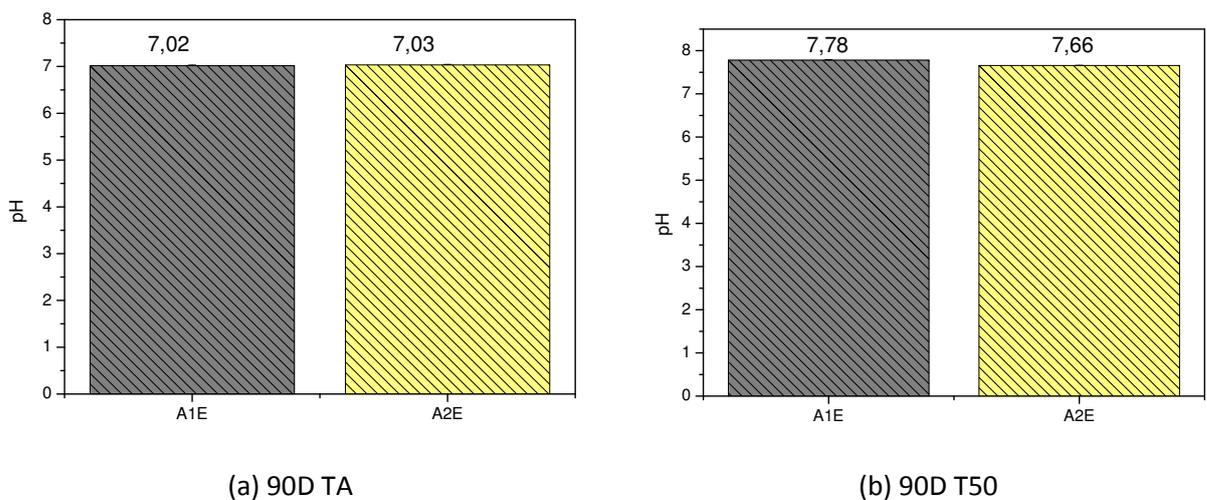
Observa-se também que há um aumento do pH, quando comparado os valores de temperatura ambiente e de 50°C para cada período individualmente.

Durante o período das análises não houve constatação de variação no odor, mas observou-se uma permanente alteração na cor.

As medidas de pH foram analisadas para cada amostra em triplicata, no entanto, foi verificado o desvio destas de forma mínima, já que a diferença de medição não foi relativamente diferente uma da outra.

A Figura 24 mostra o pH para as amostras de 90 dias.

Figura 24: pH para amostras de 90 dias.

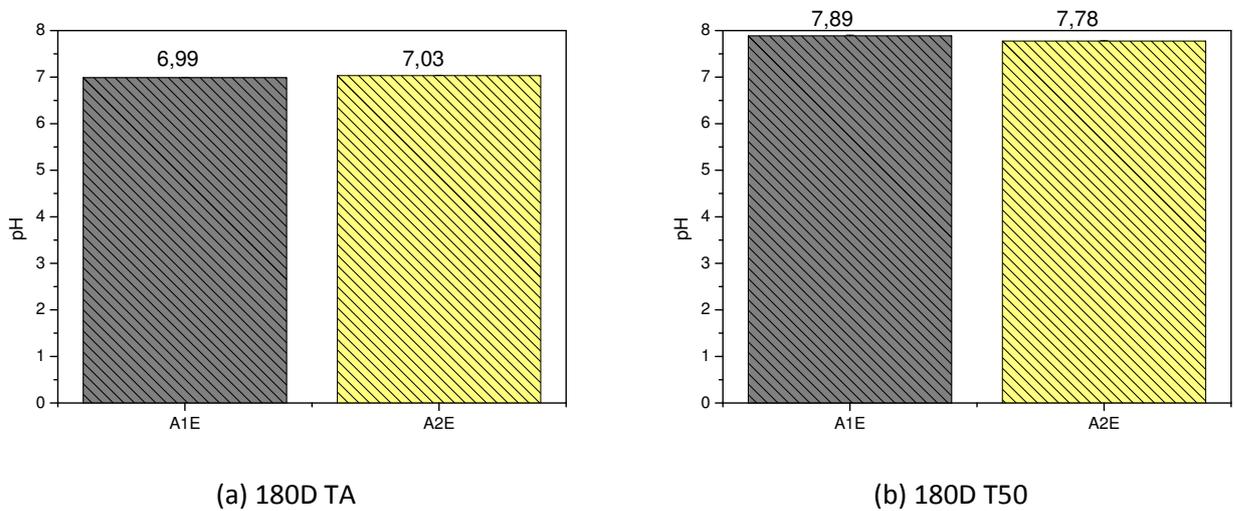


Os resultados de pH mostraram que em relação as embalagens, com 15% ou 30% de material reciclado, não influenciou nas propriedades do material.

Temperaturas elevadas, em geral, provocam uma aceleração nas reações de decomposição das substâncias presentes na formulação de cosméticos. Além disso, o contato com o oxigênio pode causar alterações indesejáveis tornando o produto inaceitável para o consumidor (ANVISA, 2004).

A Figura 25 mostra o pH para as amostras de 180 dias.

Figura 25: pH para amostras de 180 dias.



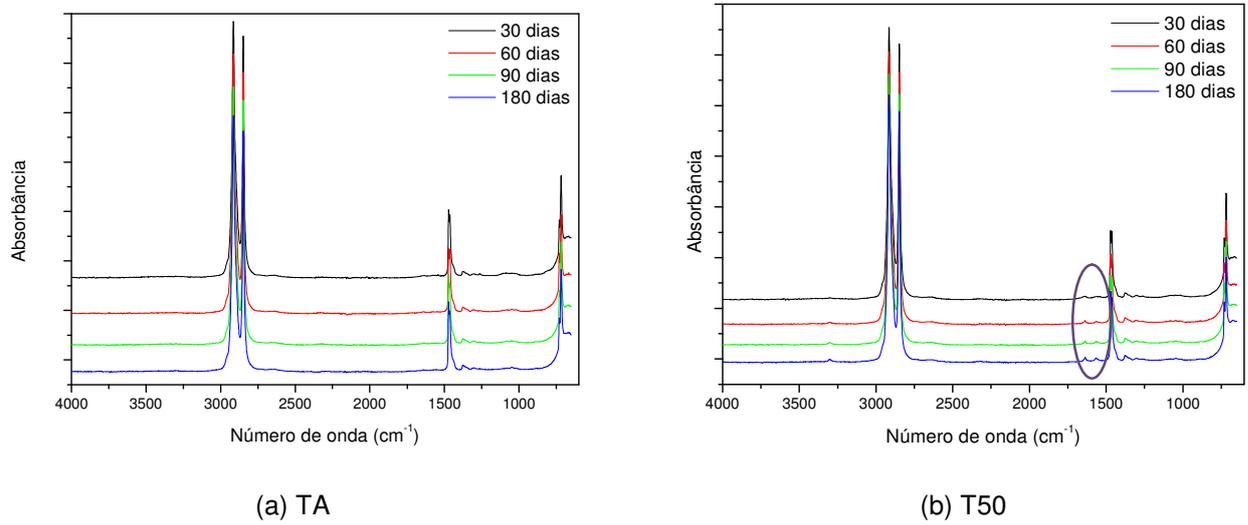
5.2 Caracterização das Embalagens na Primeira Etapa de Trabalho

5.2.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As Figuras 26 a 29 apresentam os espectros de FTIR das embalagens co-extrudadas com 30, 60, 90 e 180 dias em temperatura ambiente e tratadas termicamente em estufa a 50°C. A região analisada trata-se da camada externa correspondente apenas ao polietileno virgem, a fim de avaliar alterações decorrentes de possível migração das camadas internas.

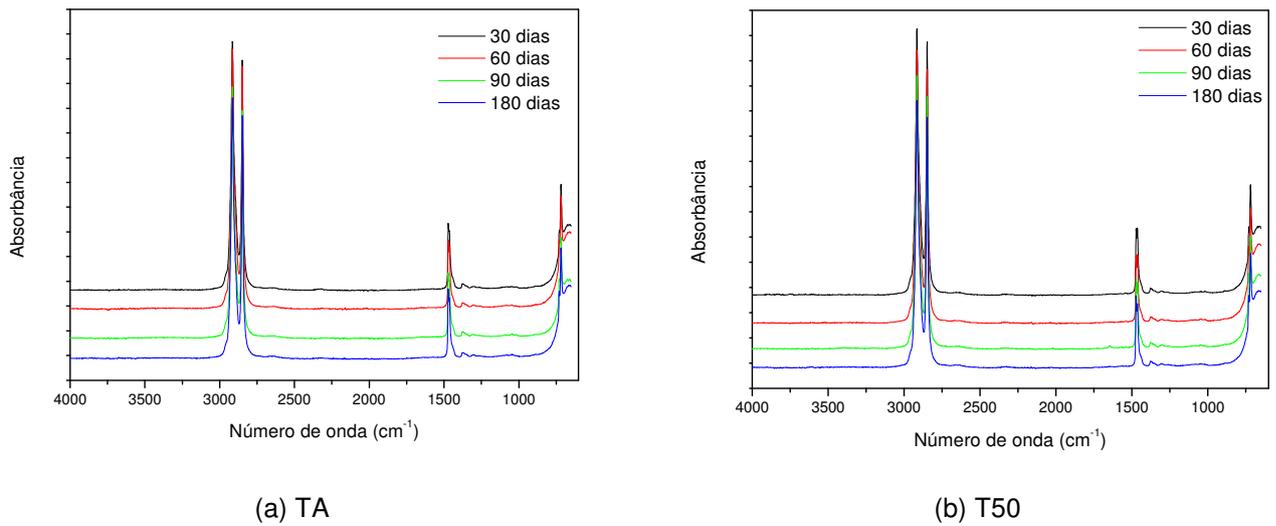
A Figura 26 mostra o FTIR da amostra A1NE.

Figura 26: Análise de FTIR para amostra A1NE.



A Figura 27 mostra o FTIR da amostra A1E.

Figura 27: Análise de FTIR para amostra A1E.



A Figura 28 mostra o FTIR da amostra A2NE.

Figura 28: Análise de FTIR para amostra A2NE.

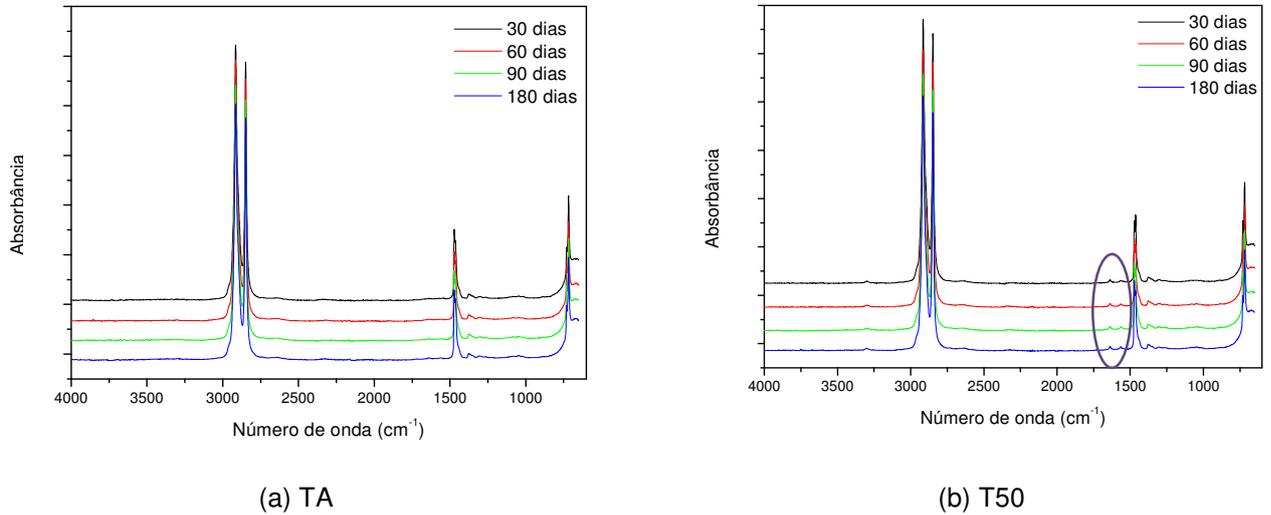
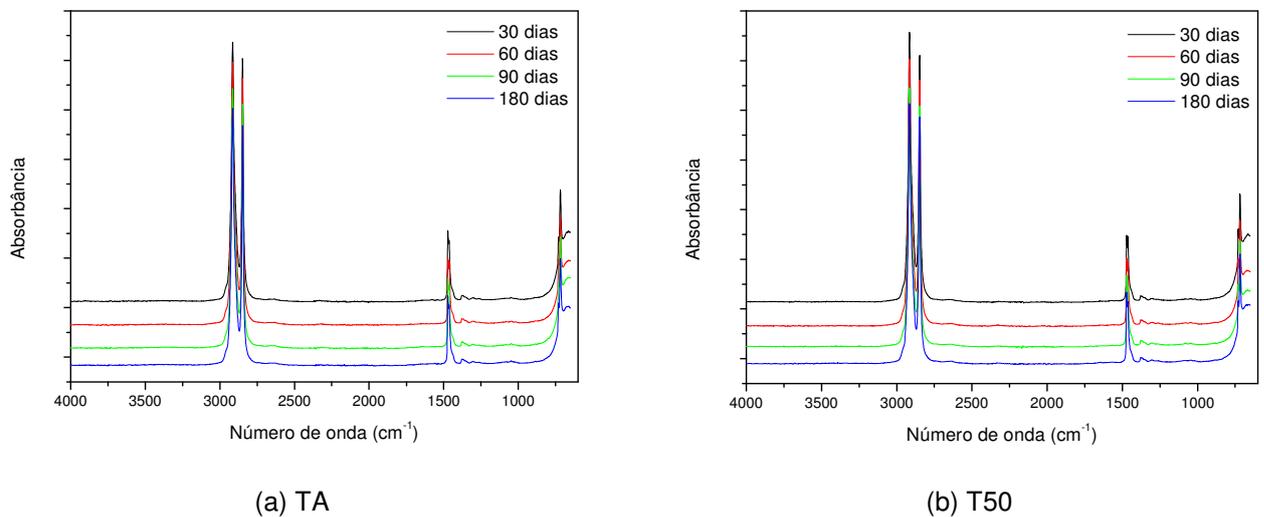


Figura 29: Análise de FTIR para amostra A2E.



Os espectros mostram as bandas de absorção características dos polietilenos formados por três bandas de absorção associadas aos três modos de vibração da ligação C-H: estiramento simétrico e assimétrico na região de 2847 cm^{-1} e 2915 cm^{-1} respectivamente; deformação angular assimétrica e simétrica em 1470 cm^{-1} e 1370 cm^{-1} , respectivamente; e deformação angular na região de 720 cm^{-1} (BOWER, 1989).

Pode-se observar que o período de exposição das embalagens a temperatura ambiente não ocasionou alterações significativas nos grupos funcionais do polímero.

Particularmente para as amostras submetidas ao tratamento térmico a 50°C, as embalagens A1NE e A2NE, apresentaram uma discreta alteração com o surgimento de absorções nas regiões de 1637 cm⁻¹ e 1565 cm⁻¹, que podem ser atribuídas à migração de alguns aditivos na temperatura de exposição a 50°C e/ou a oxidação do PE, devido a esta temperatura a qual foi submetida (TARANTILI e KIOSE, 2008). Essa oxidação, provocada apenas nas embalagens não envasadas, permite concluir que o sabonete protegeu as superfícies das amostras envasadas.

Alguns aditivos são comumente utilizados no processo de co-extrusão, tais como, agentes antibloqueio, anti-estáticos, antioxidantes e deslizantes, que atuam em posições específicas das camadas, durante o processo de fabricação (DOOLEY, 2002).

5.2.2 Microscopia Ótica

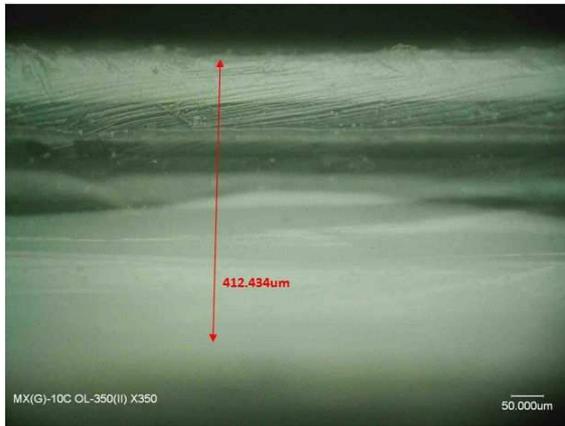
Nas estruturas multicamadas ou co-extrusadas, é necessário determinar não somente a espessura total do material, mas a espessura de cada uma das camadas presentes (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

Com a análise de microscopia ótica, obtiveram-se imagens das amostras A1 e A2, em micrografias de cortes de secções transversais, possibilitando a visualização e a medição de cada camada de material presente nas estruturas.

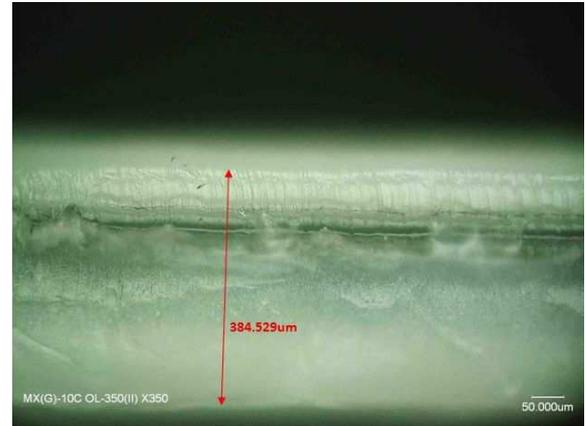
Nas Figuras de 30 a 45 são apresentadas micrografias óticas das embalagens, cujas amostras A1NE, A1E, A2NE e A2E foram submetidas à temperatura ambiente e a temperatura de 50°C, onde a diferença principal entre A1 e A2 está nas porcentagens de PE (reciclado e virgem), e na presença da barreira a gás (EVOH) da Amostra 1.

As micrografias das amostras A1NE, A1E, A2NE e A2E estão apresentadas nas Figuras 30 a 33, referentes ao período de tempo de 30 dias.

Figura 30: Micrografias óticas da Amostra 1NE, submetida às temperaturas: ambiente (1) e 50°C (2).

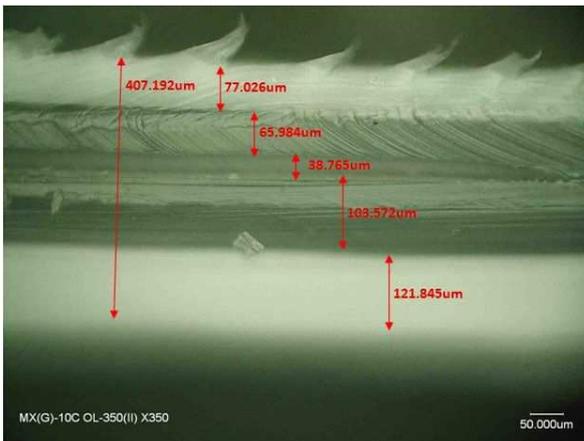


(1)

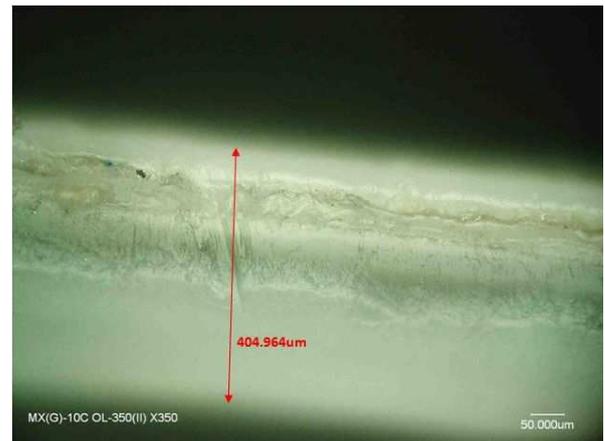


(2)

Figura 31: Micrografias óticas da Amostra 1E, submetida às temperaturas: ambiente (1) e 50°C (2).

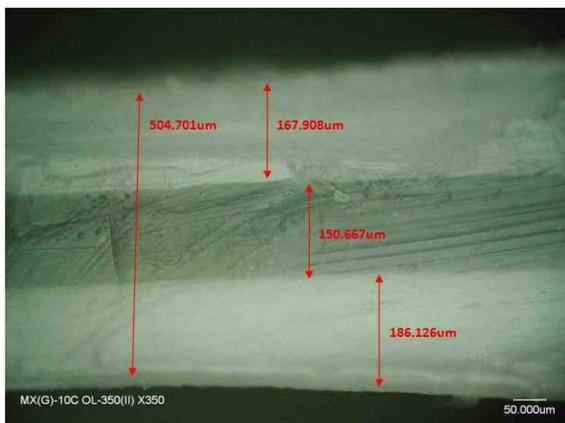


(1)

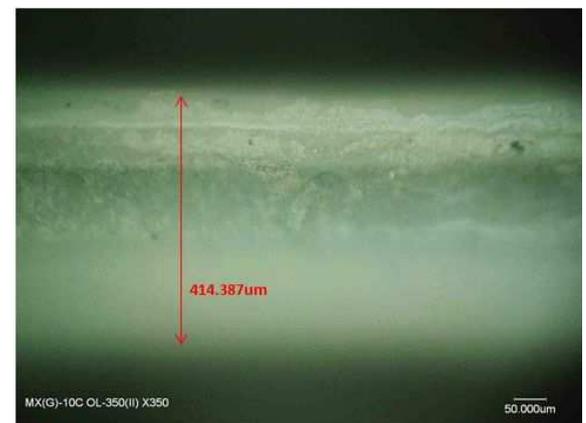


(2)

Figura 32: Micrografias óticas da Amostra 2NE, submetida às temperaturas: ambiente (1) e 50°C (2).

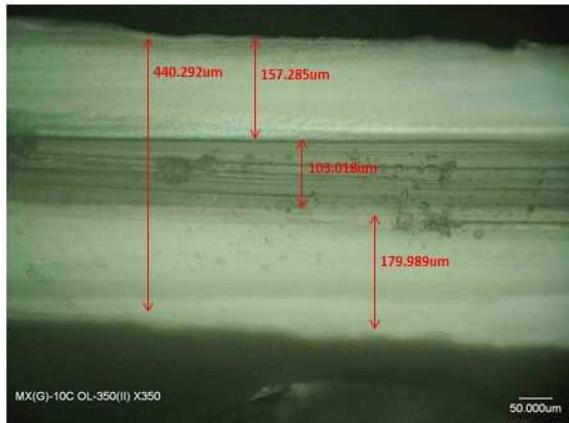


(1)



(2)

Figura 33: Micrografias óticas da Amostra 2E, submetidas às temperaturas: ambiente (1) e 50°C (2).



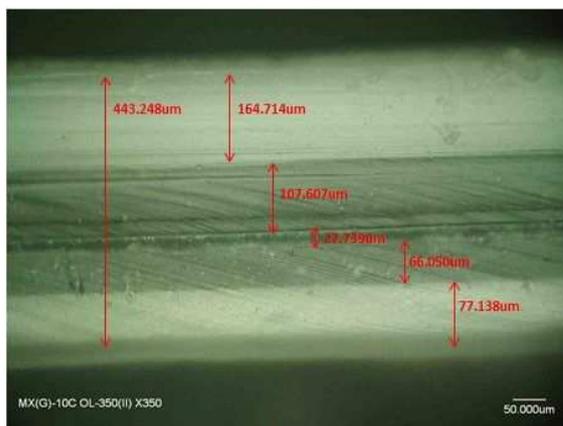
(1)



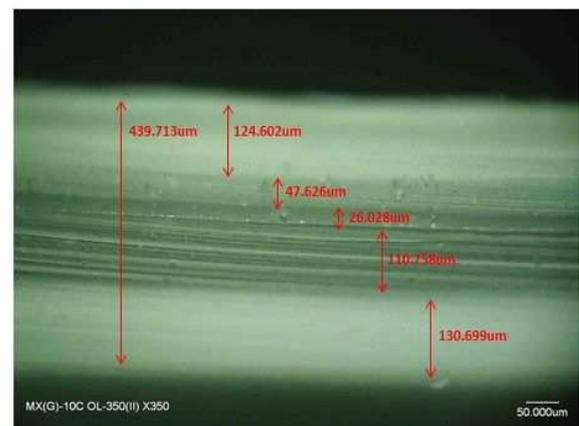
(2)

As Figuras 34 a 37 ilustram as imagens das micrografias óticas no período de 60 dias, para as amostras A1NE, A1E, A2NE E A2E submetidas a temperatura ambiente e a temperatura de 50°C.

Figura 34: Micrografias óticas da Amostra 1NE, submetidas às temperaturas: ambiente (1) e 50°C (2).

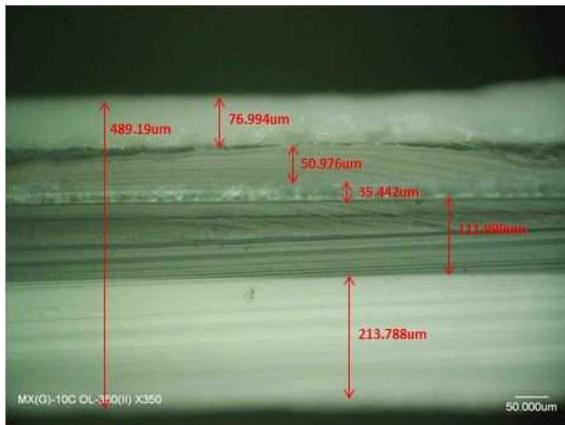


(1)

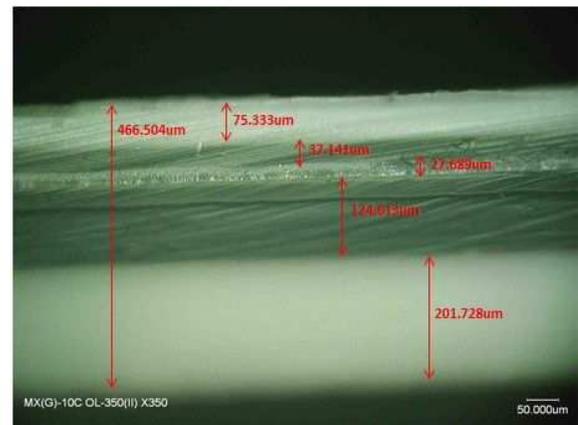


(2)

Figura 35: Micrografias óticas da Amostra 1E, submetidas às temperaturas: ambiente (1) e 50°C (2).

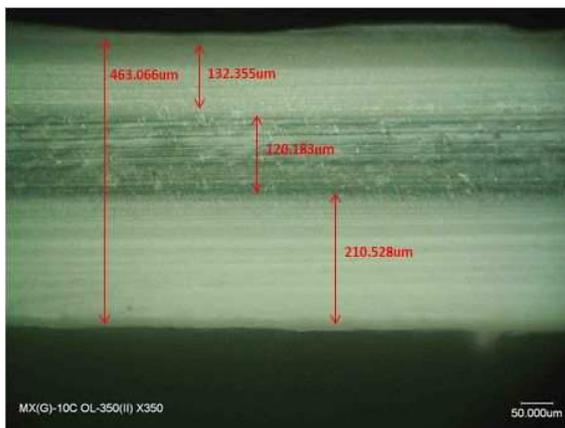


(1)

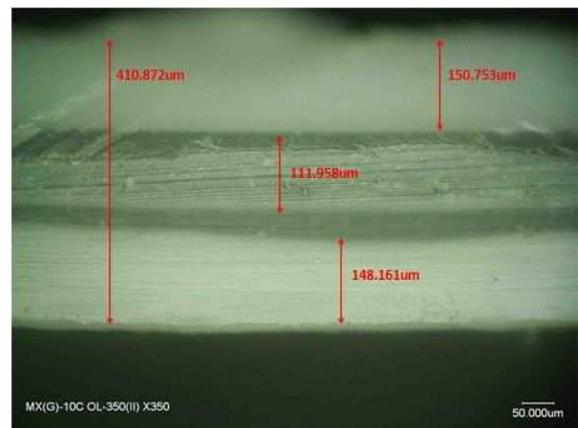


(2)

Figura 36: Micrografias óticas da Amostra 2NE, submetidas às temperaturas: ambiente (1) e 50°C (2).

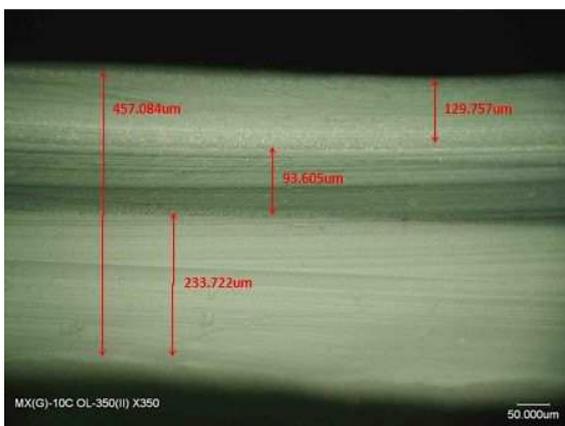


(1)

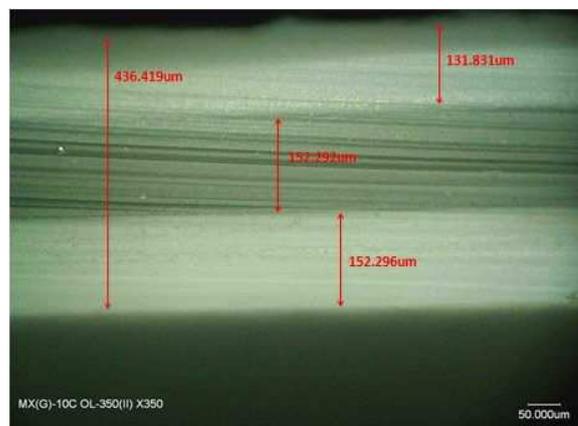


(2)

Figura 37: Micrografias óticas da Amostra 2E, submetidas às temperaturas: ambiente (1) e 50°C (2).



(1)



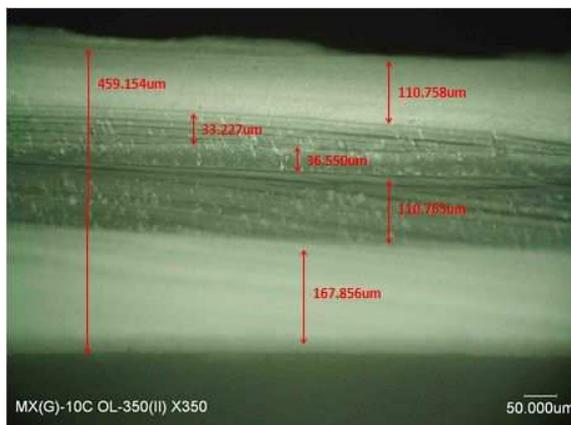
(2)

Destaca-se que para o período de 60 dias as amostras demonstraram uma redução significativa das camadas. Para as amostras A1NE e A1E apresentaram uma redução nas suas espessuras, em relação ao EVOH, cerca de 7,14% e 22,8% respectivamente. Já para as camadas de material reciclado, foram obtidos valores de redução após o tratamento térmico de 9,2% para A1NE e 1,2% para A1E.

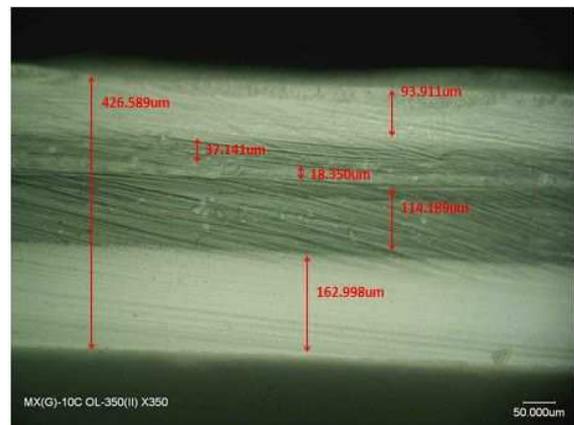
Em relação as amostras A2NE houve variação de redução de 7,5% do da espessura do material reciclado, no entanto, para e A2E ocorreu um aumento de 63% nessa camada, sendo resultado portanto de uma acomodação/migração da camada externa (polietileno virgem) para a interna (reciclado), variando de 234 μ m para 152 μ m.

As Figuras 38, 39, 40 e 41 ilustram as imagens das micrografias ópticas dos 90 dias de análises, para as amostras A1NE, A1E, A2NE E A2E submetidas a temperatura ambiente e a temperatura de 50°C.

Figura 38: Micrografias ópticas da Amostra 1NE, submetidas às temperaturas: ambiente (1) e 50°C (2).

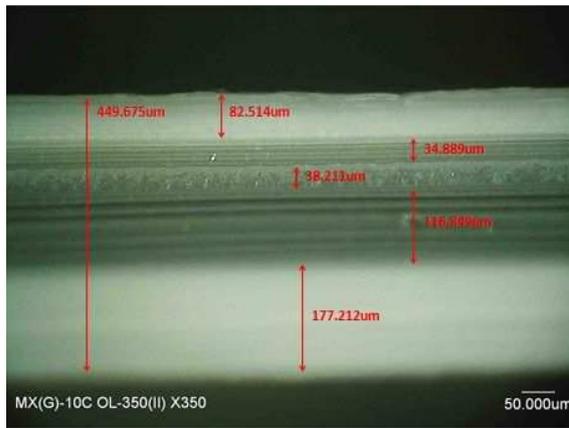


(1)

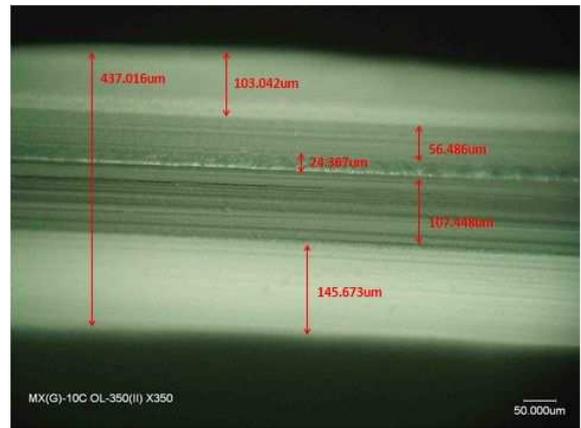


(2)

Figura 39: Micrografias óticas da Amostra 1E, submetidas às temperaturas: ambiente (1) e 50°C (2).

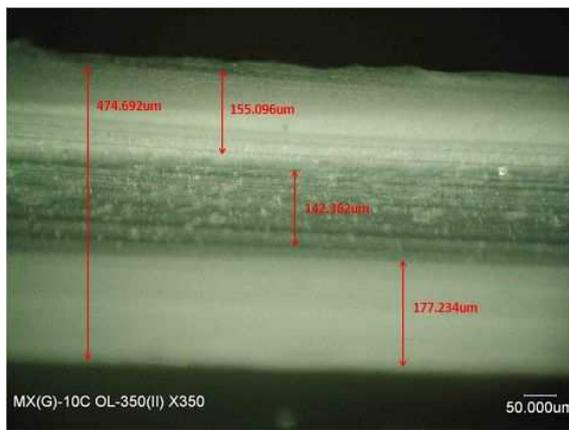


(1)

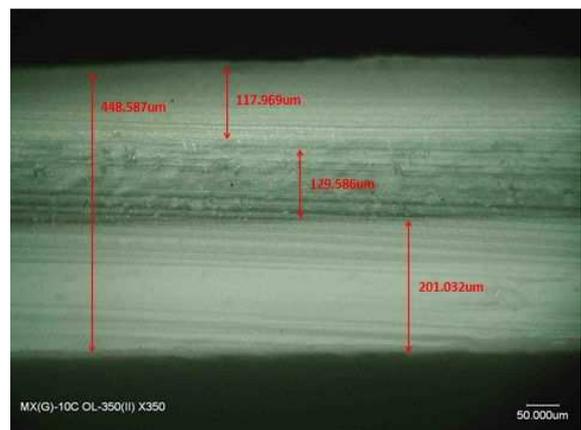


(2)

Figura 40: Micrografias óticas da Amostra 2NE, submetidas às temperaturas: ambiente (1) e 50°C (2).

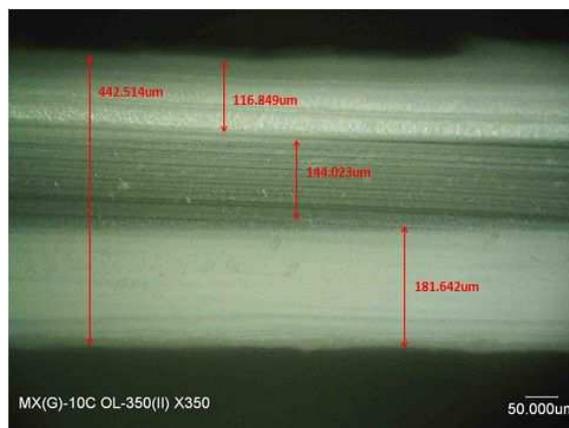


(1)

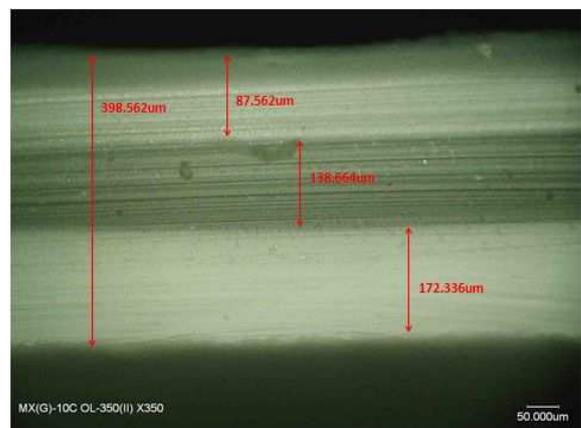


(2)

Figura 41: Micrografias óticas da Amostra 2E, submetidas às temperaturas: ambiente (1) e 50°C (2).



(1)



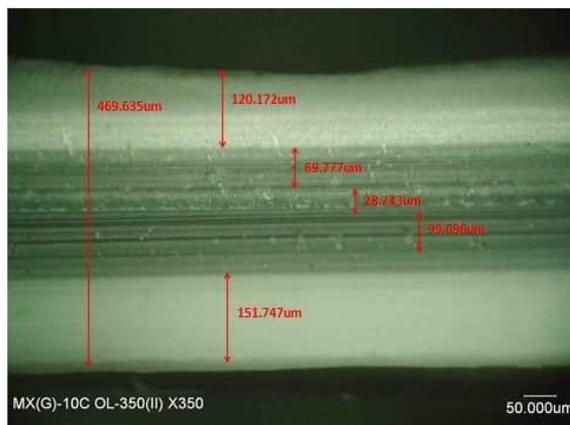
(2)

Para as amostras com período de 90 dias, verifica-se que houve um aumento das camadas, atribuída ao material reciclado, para as amostras A1NE e A1E de 4,8% e 7,9% respectivamente, acarretando, portanto, em uma diminuição significativa nas camadas, dessas duas amostras, do EVOH, com valores de 50% na amostra 1NE e 63% para a amostra 1E. Com essa variação, pode haver uma alteração na função de barreira, podendo ser atribuída a redução desta camada.

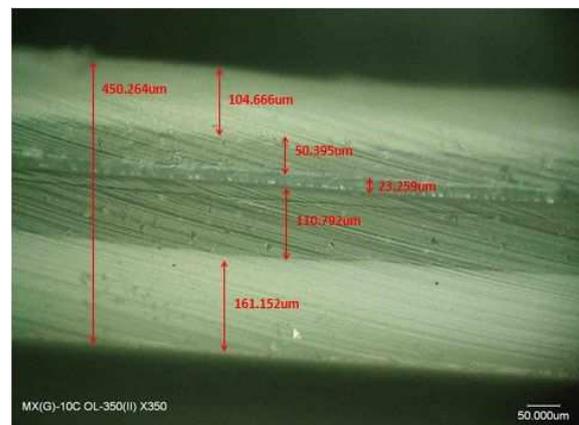
Já para as amostras A2NE e A2E houve redução nas camadas do polímero reciclado com valores de 9,1% e 3,5% respectivamente. Como também acarretou diminuição desde a espessura total.

As Figuras 42, 43, 44 e 45 ilustram as imagens das micrografias ópticas dos 180 dias de análises, para as amostras A1NE, A1E, A2NE E A2E submetidas a temperatura ambiente e a temperatura de 50°C.

Figura 42: Micrografias ópticas da Amostra 1NE, submetidas às temperaturas: ambiente (1) e 50°C (2).

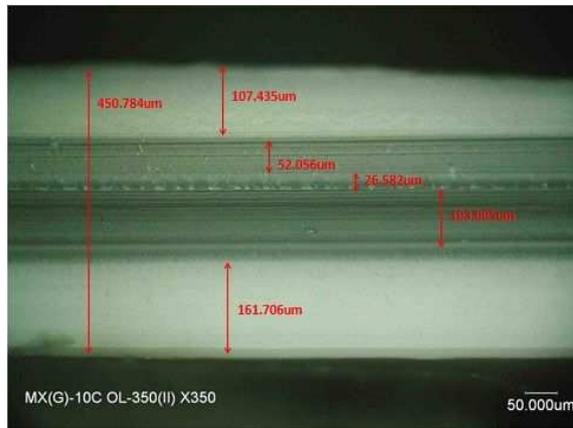


(1)

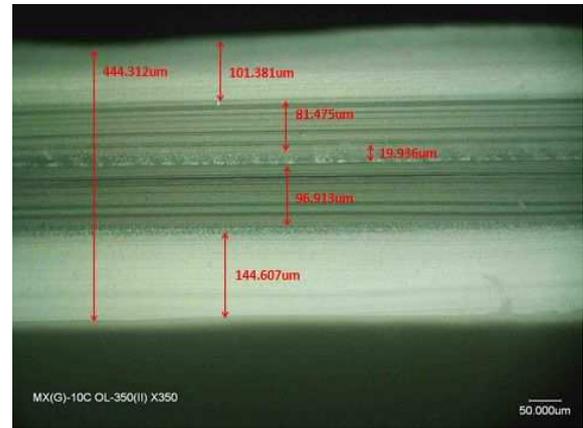


(2)

Figura 43: Micrografias óticas da Amostra 1E, submetidas às temperaturas: ambiente (1) e 50°C (2).

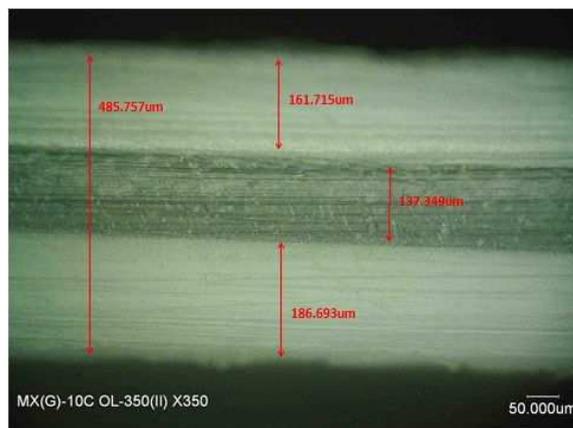


(1)

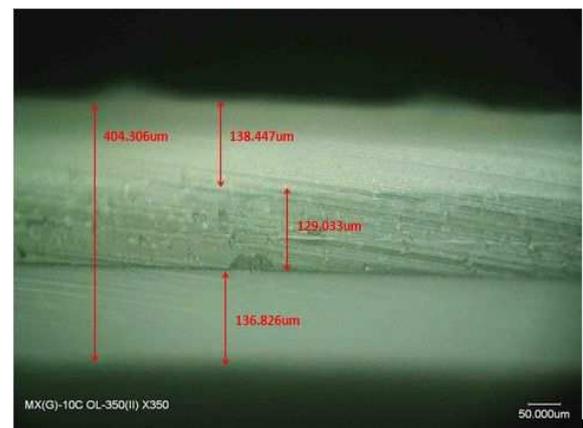


(2)

Figura 44: Micrografias óticas da Amostra 2NE, submetidas às temperaturas: ambiente (1) e 50°C (2).

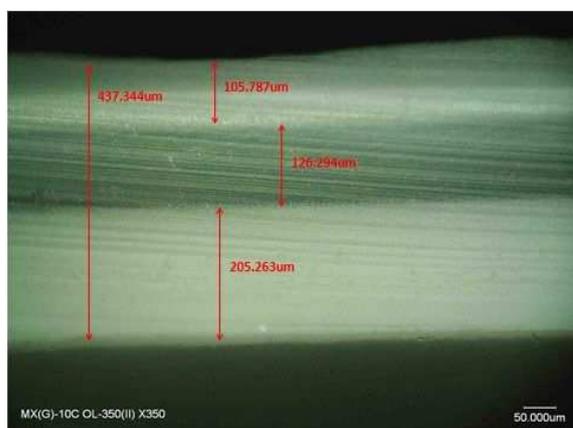


(1)

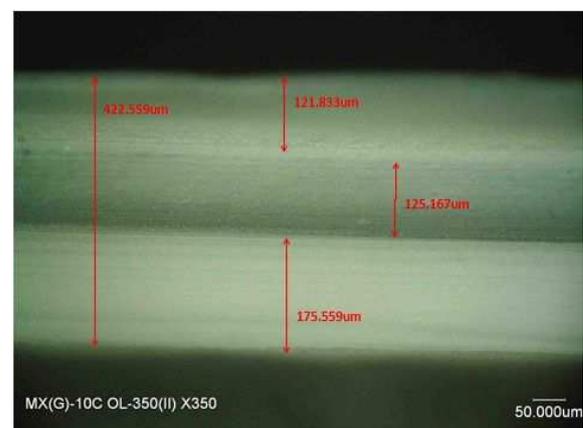


(2)

Figura 45: Micrografias óticas da Amostra 2E, submetidas às temperaturas: ambiente (1) e 50°C (2).



(1)



(2)

No período de 180 dias, na maioria das amostras, houve uma redução da camada de polietileno reciclado, como também houve uma variação de redução na camada de EVOH nas amostras A1NE e A1E de 17,8% e 23,1% respectivamente.

Observa-se de modo geral que para todos os períodos de análise das amostras, as micrografias revelaram uma significativa modificação na estrutura, com o aquecimento em estufa, demonstrada pela diminuição da espessura total da embalagem. Esse fato possivelmente pode ser atribuído a uma contração do material ou até pelo aumento de cristalinidade do material.

As espessuras específicas de cada camada demonstraram que o polietileno reciclado, na maioria das amostras, reduziu suas medidas quando submetidos ao tratamento térmico, decorrente possivelmente de uma acomodação entre as camadas co-extrudadas com a consequência redução dos espaços vazios devido ao processamento.

5.2.3 Espessuras Totais

Conhecendo-se a espessura de um material e sua natureza química, é possível obter informações teóricas sobre suas propriedades mecânicas e de barreira a gases, bem como fazer estimativas sobre a vida útil do material acondicionado na embalagem (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

Com a análise de espessura total das amostras A1 e A2, obtiveram-se os dados comparativos das alterações das espessuras entre estas e identificaram-se diferenças entre as amostras.

As Figuras 46 e 47 mostram as espessuras apenas das amostras envasadas: A1E e A2E, submetidas a temperatura ambiente e a temperatura de 50°C.

Figura 46: Espessuras totais das amostras, submetidas a temperatura ambiente.

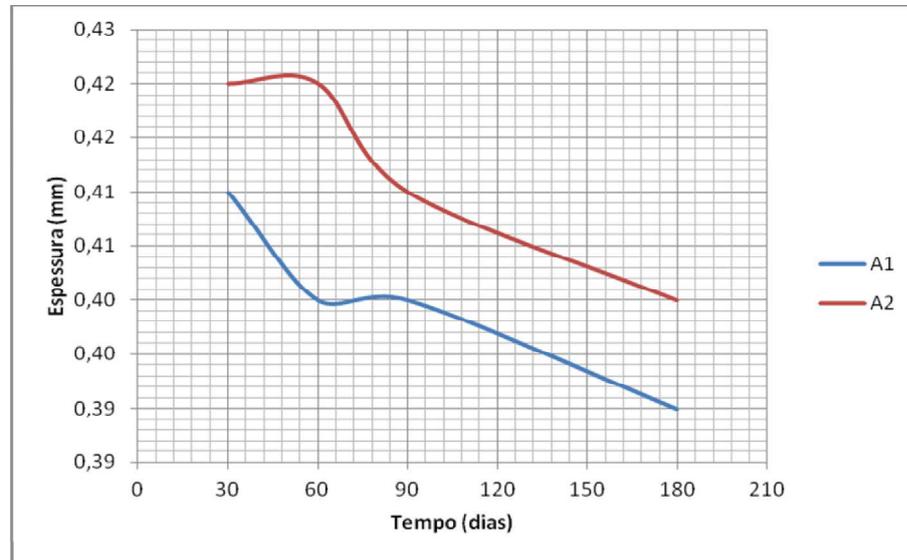
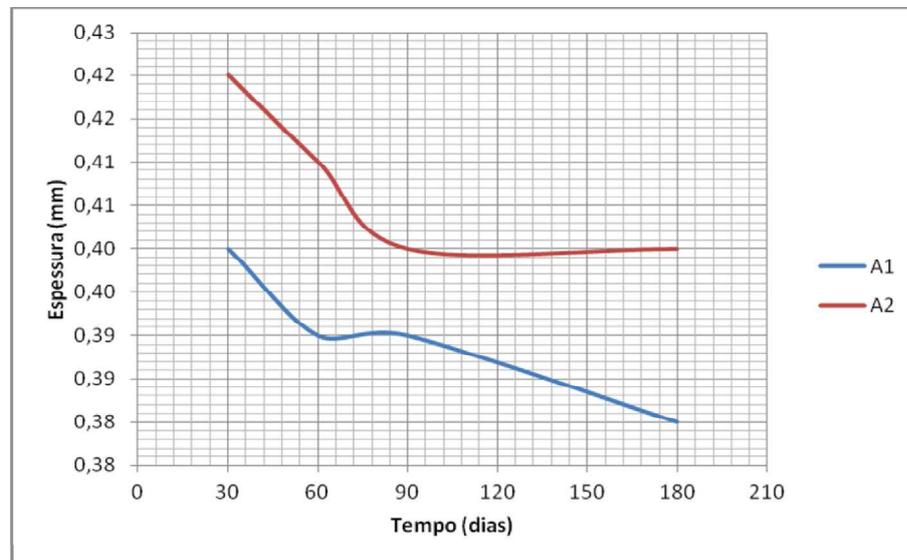


Figura 47: Espessuras totais das amostras, submetidas a temperatura de 50°C.



Observa-se que, para as amostras, seja submetidas a temperatura ambiente ou a temperatura de 50°C, suas espessuras reduziram gradativamente com o tempo.

Além disto, verifica-se que a amostra 2, apesar de apresenta-se com uma espessura total maior, obteve uma redução, em porcentagem, menor, de acordo

com a tabela 3. Isso significa que, de acordo com os resultados expostos na microscopia ótica, apesar das amostras terem apresentados uma acomodação das camadas, ou até mesmo, uma contração do material, este fato se deu em menor proporção para as amostras 2, seja na temperatura ambiente ou a 50°C.

Tabela 3: Redução da espessura, a média e o desvio padrão das amostras A1E e A2E.

		Redução de Espessura (%)	Média (mm)	Desvio Padrão
A1	TA	4,9	0,4	0,0082
	T50	5,0	0,39	0,0082
A2	TA	4,7	0,4125	0,0096
	T50	4,7	0,4075	0,0096

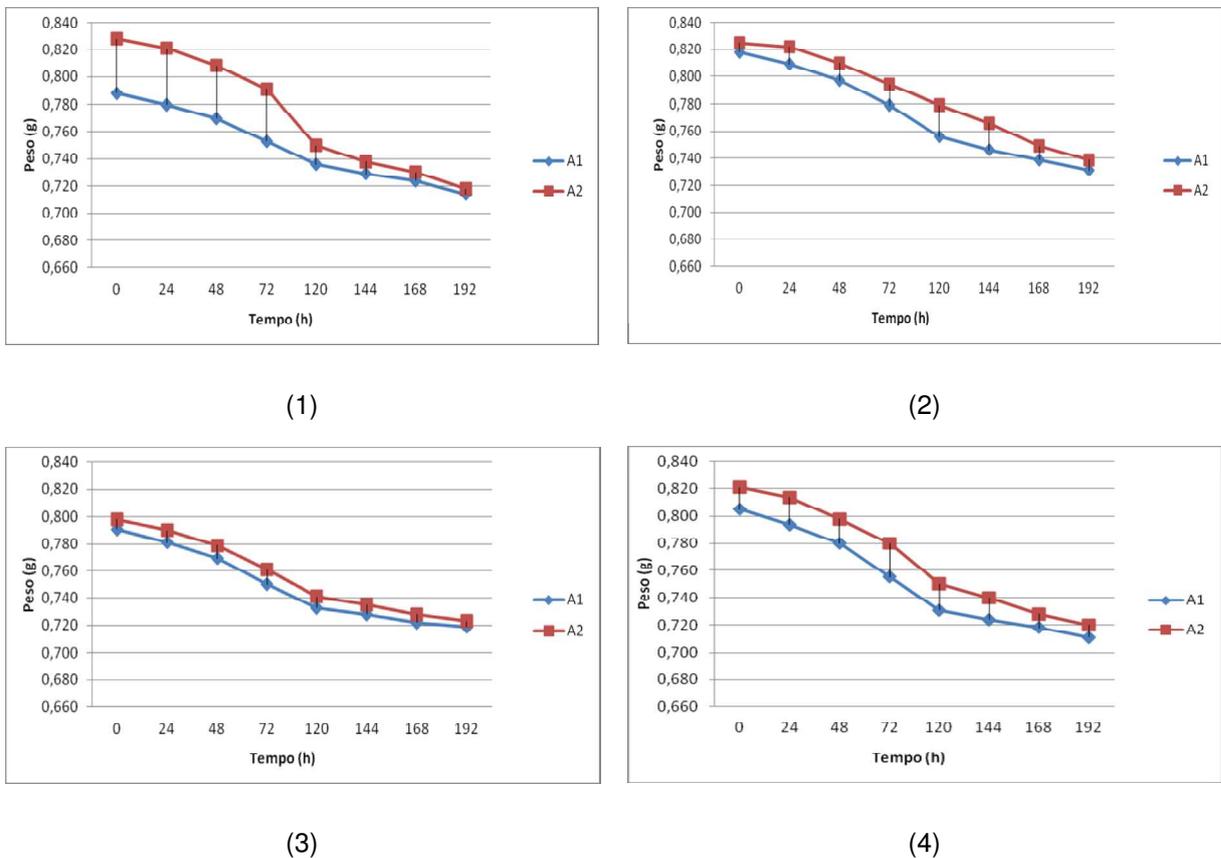
5.2.4 Ensaio de Permeabilidade

O método de ensaio é baseado e adaptado da norma ASTM 96 e engloba a determinação da transmissão de vapor de água.

Um material, mesmo sendo utilizado como barreira impermeabilizante para vários fluidos (gases, vapores, líquidos e compostos dissolvidos) nem sempre é um material impermeável a todos. Desta forma, torna-se necessário a realização de ensaios para mensurar, esta propriedade, para determinados fluidos, com os quais estarão em contato durante sua vida útil (ROLLIN, 1991).

A Figura 48 mostra a perda de peso das amostras A1E e A2E durante o tempo, em horas, de ensaio.

Figura 48: Perda de peso nos tempos de (1) 30 dias, (2) 60 dias, (3) 90 dias e (4) 180 dias.



Neste caso, a verificação da permeação do vapor de água é importante, pois é através dela que se observa a influência e a eficiência da barreira de EVOH presente na amostra A1.

O ensaio de permeabilidade foi realizado apenas com as amostras A1E e A2E, submetidas a temperatura de 50°C, nos tempos de 30, 60, 90 e 180 dias.

Observa-se que o vapor de água permeou do interior do *ependorf*, e mesmo que em pequena quantidade, atravessou a amostra e foi liberado na atmosfera da estufa.

Houve uma diferença significativa desse ensaio em relação a amostra A1E e A2E, pois a perda de massa para a amostra 1, observada em porcentagem na Tabela 4, foi sempre menor do que a amostra 2, podendo ser explicado pela eficiência da barreira, o EVOH, onde este se mostrou de forma efetiva em relação a evaporação da água.

Tabela 4: Porcentagem (%) da perda de peso das amostras A1Ee A2E nos tempos estudados.

Perda de massa (%)				
	30 dias	60 dias	90 dias	180 dias
A1	0,038	0,045	0,037	0,048
A2	0,058	0,046	0,039	0,052

A permeabilidade ao vapor de água é determinada a partir da seguinte equação:

$$WVP = \frac{V \times e}{Sp \times \Delta Rh} , \text{ onde:}$$

V= velocidade de permeação;

e= espessura da amostra;

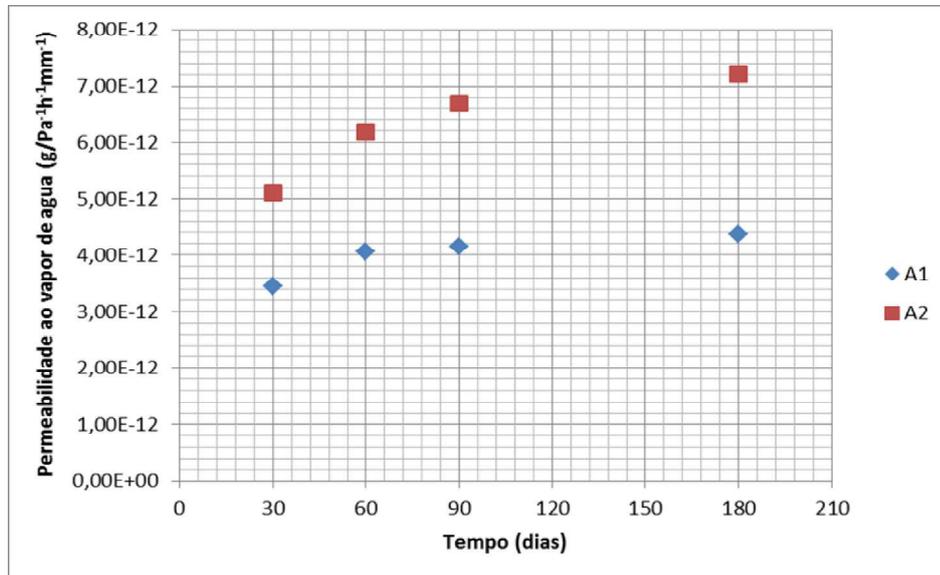
Sp= pressão de saturação da água

ΔRh = diferencial de umidade da célula para estufa

Observa-se que, de acordo com os resultados da perda de massa da Tabela 4, a permeabilidade foi maior para a amostra 2, pois, quanto maior a perda de massa, maior será a permeabilidade. Portanto, o EVOH influenciou de forma positiva, para que a amostra 1 permeasse menos vapor de água.

Na Figura 49 observa-se os resultados da permeabilidade do vapor de água em relação as amostras A1E e A2E nos tempos de 30, 60, 90 e 180 dias.

Figura 49: Permeabilidade ao vapor de água das embalagens.



Analisando a amostra 2 na Figura 49, esta corrobora com os resultados analisados de microscopia ótica e espessura total, onde foi verificado que, para esta amostra, houve uma menor contração do material, diminuição de espessura total, ou seja, os espaços vazios, provenientes do processamento, ainda se mantiveram, mesmo que de forma reduzida. Portanto, assim é justificado uma maior perda de massa e conseqüentemente uma maior permeabilidade para esta amostra.

5.2.5 Molhabilidade

As Figuras 50 a 53 ilustram os resultados do teste de tensão superficial pela medida do ângulo de contato (molhabilidade) das embalagens co-extrudadas A1NE, A1E, A2NE e A2E, submetidas a temperatura ambiente e a temperatura de 50°C, nos tempos 30, 60, 90 e 180 dias.

Figura 50: Análise da molhabilidade da amostra A1NE na temperatura ambiente (a) e na temperatura de 50°C (b).

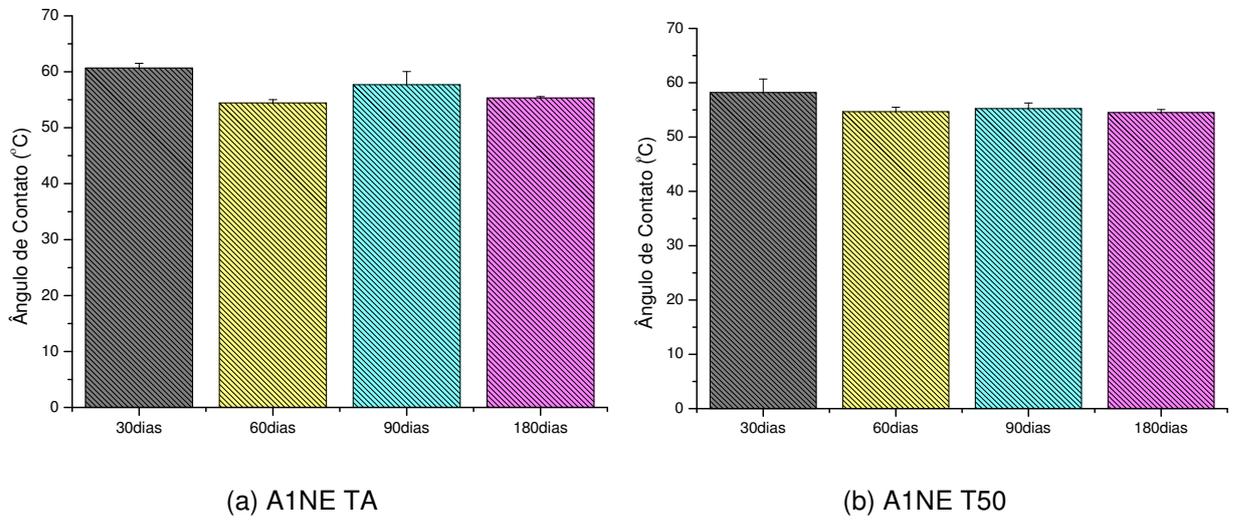


Figura 51: Análise da molhabilidade da amostra A1E na temperatura ambiente (a) e na temperatura de 50°C (b).

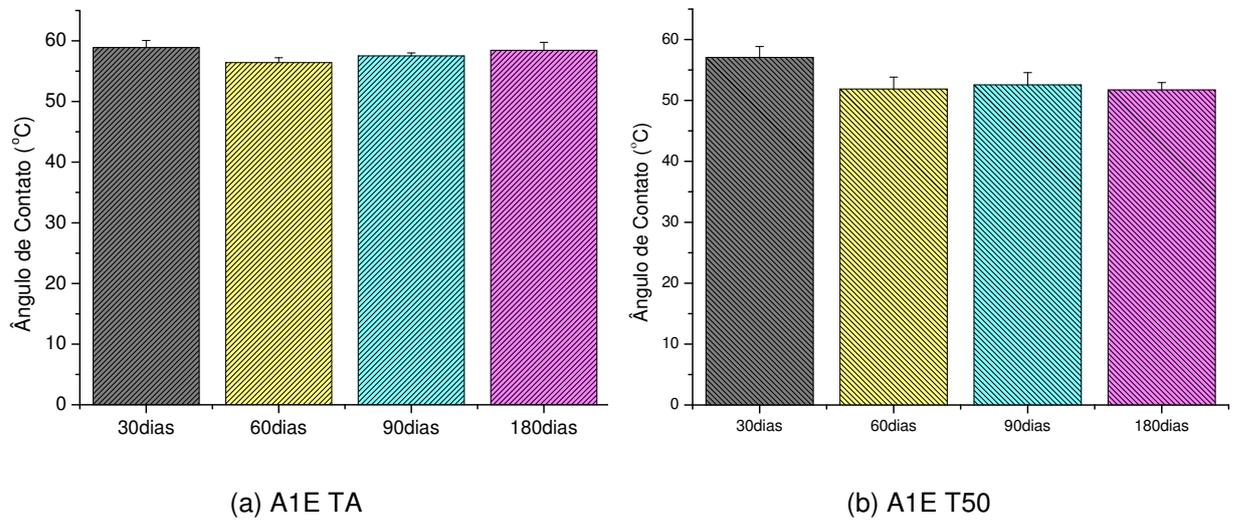


Figura 52: Análise da molhabilidade da amostra A2NE na temperatura ambiente (a) e na temperatura de 50°C (b).

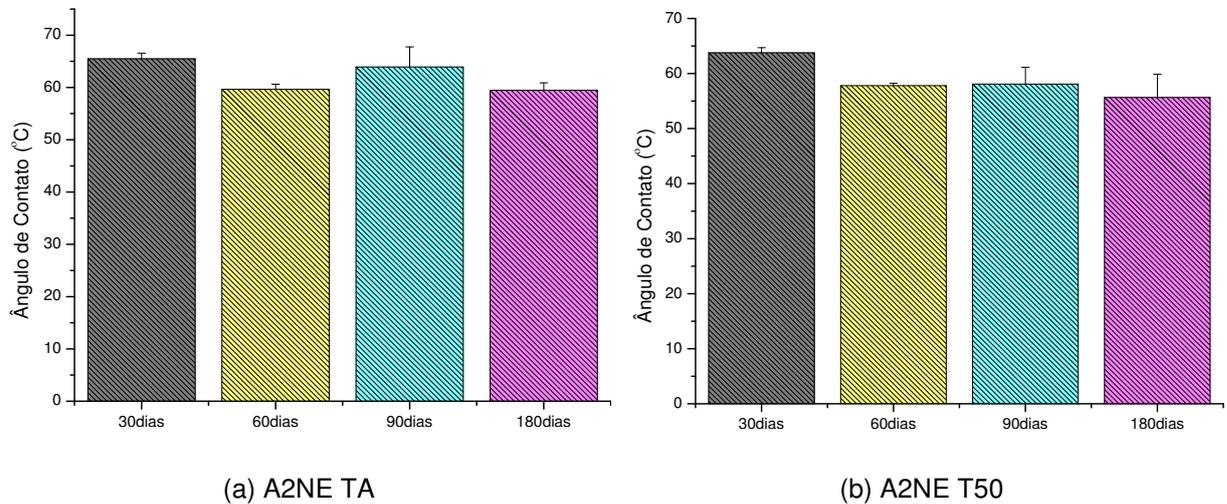
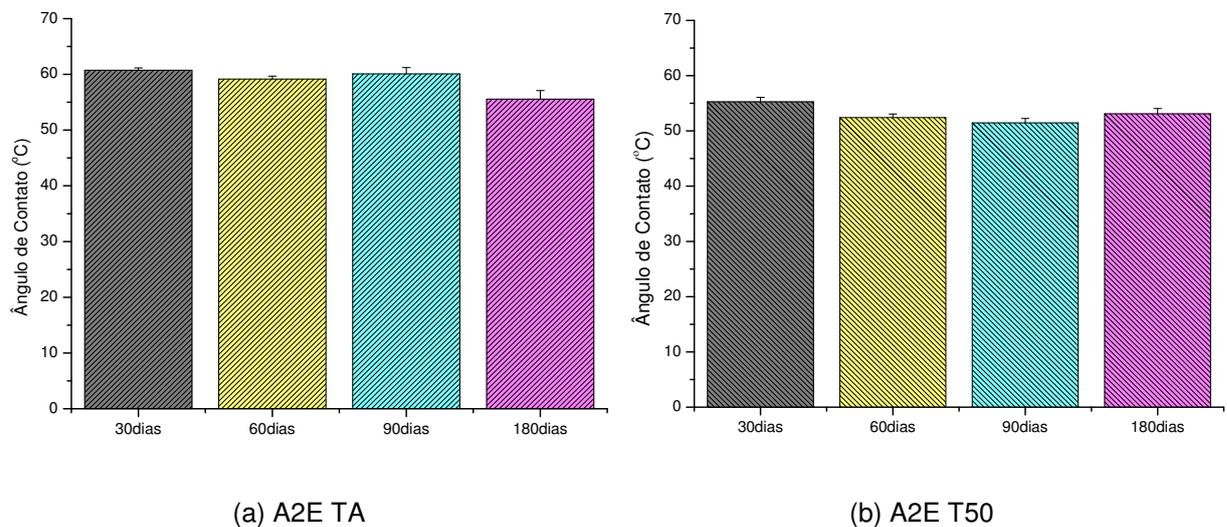


Figura 53: Análise da molhabilidade da amostra A2E na temperatura ambiente (a) e na temperatura de 50°C (b).



De acordo com os resultados, verifica-se que todas as embalagens, sejam elas submetidas à temperatura de 50°C ou a temperatura ambiente apresentaram uma medida de ângulo de contato menor que 90°, indicando um caráter hidrofílico.

Nos períodos estudados as embalagens submetidas ao tratamento térmico a 50°C, na maioria dos casos, apresentaram valores de ângulos de contato inferiores aos da temperatura ambiente, verificando uma leve tendência de aumento da molhabilidade, isso pode ser atribuído a uma oxidação provocada nessas amostras

observada nos ensaios de FTIR. Contudo de acordo com os resultados anteriormente apresentados não houve alteração na estabilidade das embalagens.

5.3 Caracterização das Embalagens na Segunda Etapa de Trabalho

5.3.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Nesta etapa de trabalho as amostras de embalagens foram avaliadas após o tratamento oxidativo com o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), em tempos de 7 e 14 dias, onde a espectroscopia de infravermelho das amostras A1E e A2E está apresentada nas Figuras 54 e 55.

Observa-se através das Figuras 54 e 55, que não houve mudanças significativas entre os espectros das amostras tratados e não tratados (apresentados nas Figuras 27 e 29).

Figura 54: Análise de FTIR para amostra: (1) A1E e (2) A2E oxidadas por 7 dias.

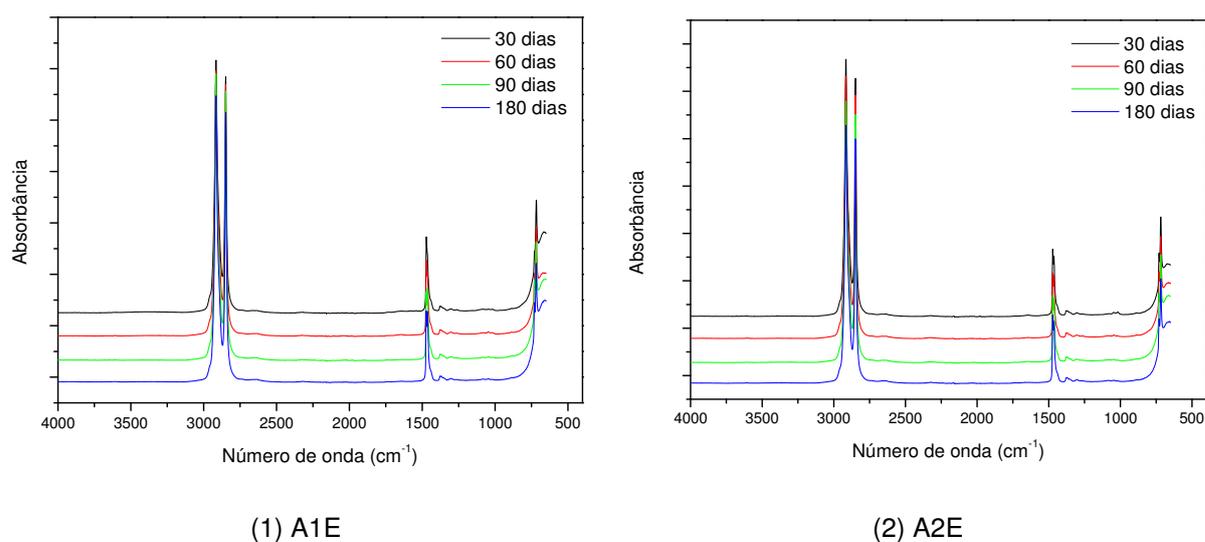
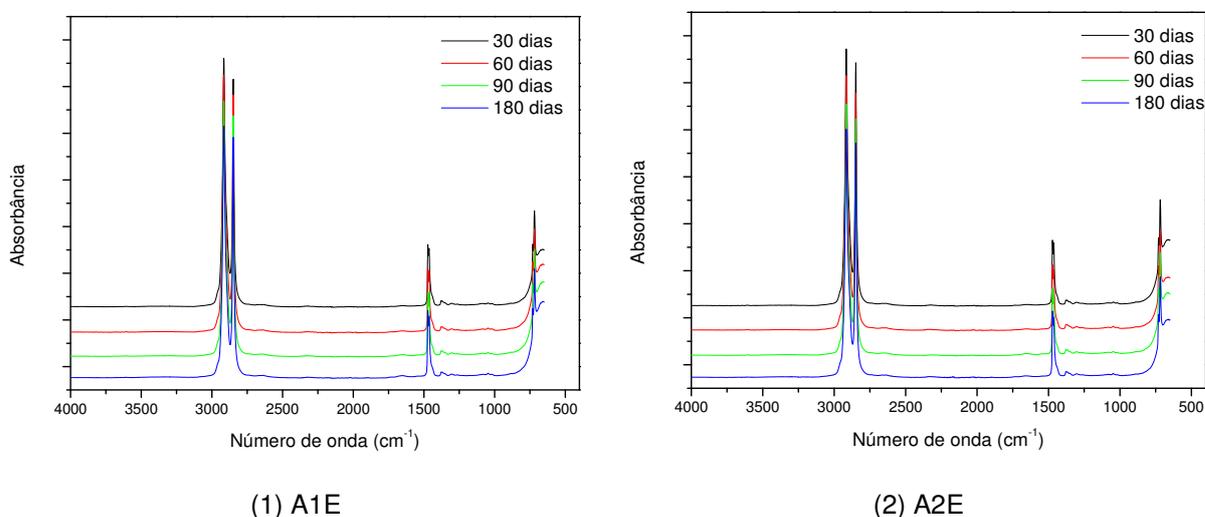


Figura 55: Análise de FTIR para amostra: (1) A1E e (2) A2E oxidadas por 14 dias.



Da mesma forma como ocorrido com os resultados das amostras A1E e A2E sem oxidação, nas Figuras 27 e 29, estas oxidadas, também não apresentaram modificação quanto a sua estrutura química na superfície do material, ou esta não tenha sido efetiva, seja nos tempos de 7 ou 14 dias.

De acordo com De Paoli (2008) as reações de oxidação levam a formação de diferentes grupos químicos ligados à cadeia polimérica, os principais são os hidroperóxidos e as cetonas. A vibração da ligação C=O de cetonas aparece no espectro de infravermelho como uma banda intensa, em uma região onde a maioria dos polímeros não absorve, por volta de 1700 cm^{-1} . Assim, pode-se acompanhar a oxidação de uma poliolefina medindo o espectro de infravermelho em intervalos de tempo regulares de exposição ao processo de degradação.

Rocha (2009) afirma em seu trabalho que a degradação submetida ao envelhecimento acelerado com peróxido de hidrogênio foi eficiente, no entanto esses valores são relevantes para tempos de oxidação a partir de 21 dias.

Portanto, para os tempos avaliados neste estudo, não foram suficientes para alterar ou de fato, degradar quimicamente estas amostras.

5.3.2 Difração de Raios X (DRX)

As figuras 56, 57 e 58 apresentam os difratogramas de raios X das amostras A1E e A2E sem oxidação, com 7 dias de oxidação e 14 dias de oxidação, respectivamente.

Figura 56: Difratogramas das amostras (1) A1E e (2) A2E sem oxidação.

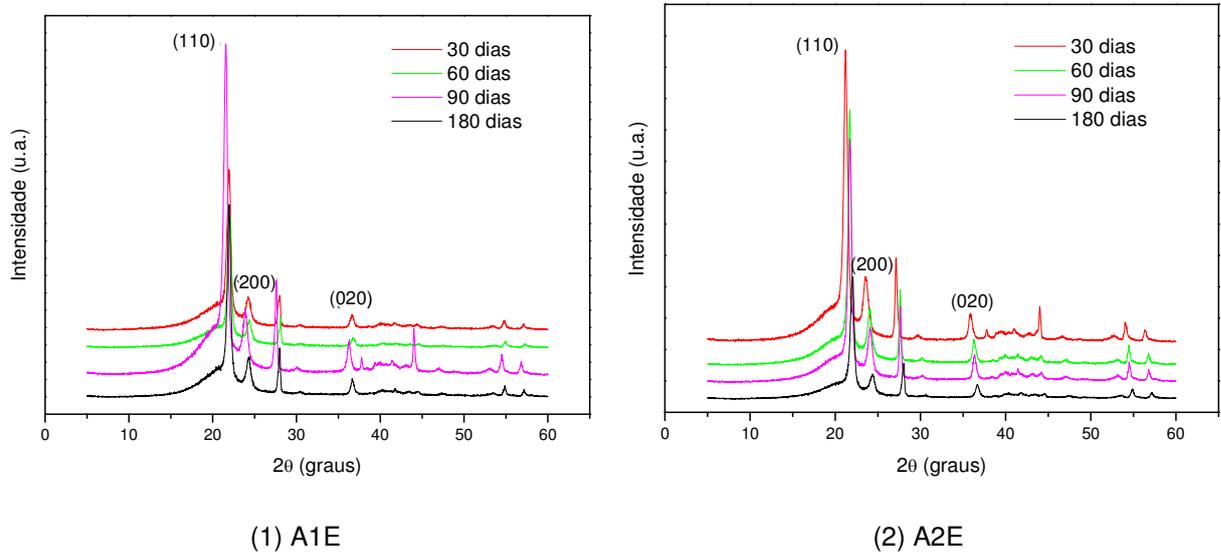
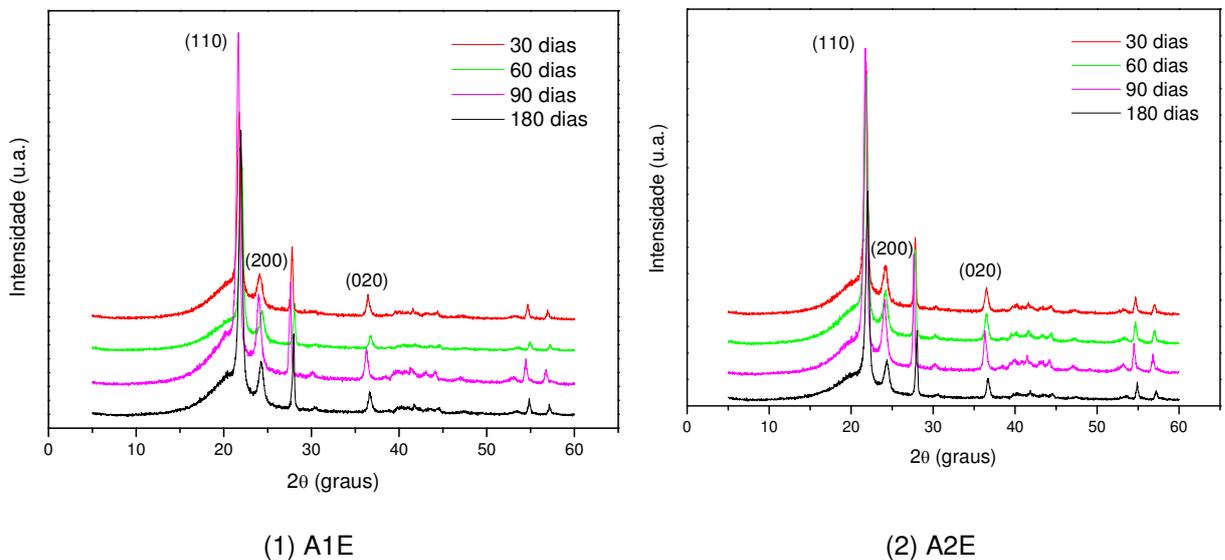


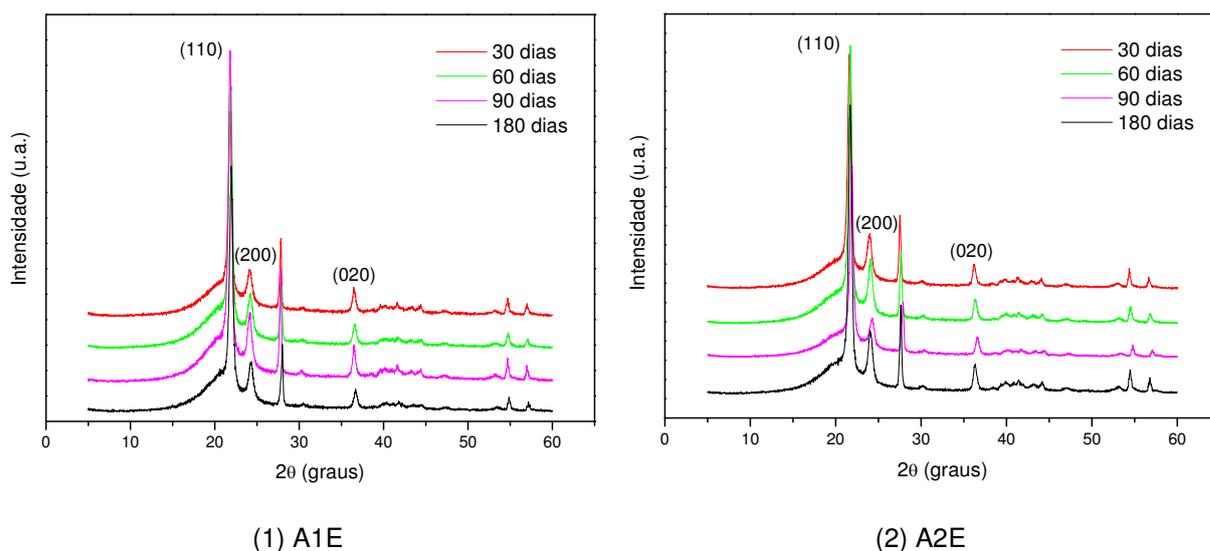
Figura 57: Difratogramas das amostras (1) A1E e (2) A2E oxidadas por 7 dias.



Sabe-se que os difratogramas apresentam três picos cristalinos intensos em $2\theta = 21,7^\circ$, $23,8^\circ$ e $36,37^\circ$ que são característicos dos planos (110), (200) e (020), respectivamente, em uma região cristalina do polietileno (DAS-GUPTA, 1994).

Pode ser observado também que entre os picos (200) e (020) tem-se a presença ainda de outro pico de cristalização (210), sendo atribuído, portanto a fase monoclinica. Outros picos caracterizam a fase ortorrômbica no material (YUAM *et al.*, 2010). Observa-se a fase majoritária do polietileno de acordo com a ficha JCPDS (60-1505).

Figura 58: Difratogramas das amostras (1) A1E e (2) A2E oxidadas por 14 dias.



De acordo com a Tabela 5, observa-se o grau de cristalinidade (%) das amostras A1E e A2E, nos tempos, 30, 60, 90 e 180 dias, sem oxidação e após o tratamento com o H_2O_2 para os períodos de 7 e 14 dias.

Verifica-se pelos resultados apresentados na Tabela 5 que houve uma pequena variação na cristalinidade do material, onde para as amostras 1 teve diminuição da cristalinidade, já para as amostras 2 acarretou em um aumento da cristalinidade, ambas para oxidação de 7 e 14 dias.

Observa-se portanto que, para a amostra 1 o H_2O_2 reagiu tanto com o polietileno reciclado, quanto com a barreira (EVOH), fazendo com que a diminuição

da cristalinidade, provocasse um maior volume na embalagem e conseqüentemente um inchaço na sua estrutura. Em relação as amostras 2 que tem uma maior quantidade de material reciclado e onde acarretou uma maior oxidação do material, houve assim uma maior cristalinidade.

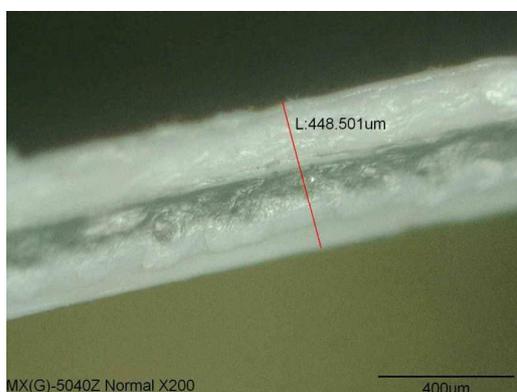
Tabela 5: Grau de cristalinidade (%) das amostras A1Ee A2E nos tempos estudados.

Dias	Amostras	Sem Oxidação	Oxidação 7 Dias	Oxidação 14 Dias
30 dias	A1	33,94	33,30	31,23
	A2	36,14	37,90	39,45
60 dias	A1	35,97	32,45	31,30
	A2	34,92	36,61	37,40
90 dias	A1	34,43	33,59	33,07
	A2	35,82	37,24	38,90
180 dias	A1	34,42	33,56	32,89
	A2	37,74	38,67	39,67

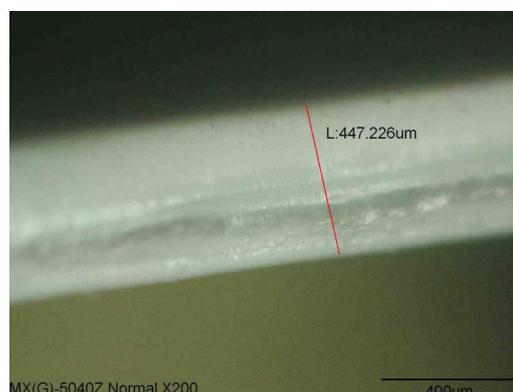
5.3.3 Microscopia Ótica

As micrografias das amostras A1E e A2E oxidadas por 7 e 14 dias estão apresentadas nas Figuras de 59 a 66.

Figura 59: Micrografias óticas das Amostras de 30 dias: A1E (1) e A2E (2), submetidas a oxidação por 7 dias.

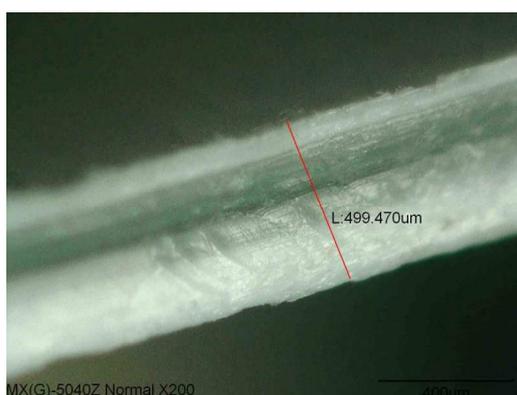


(1) A1E

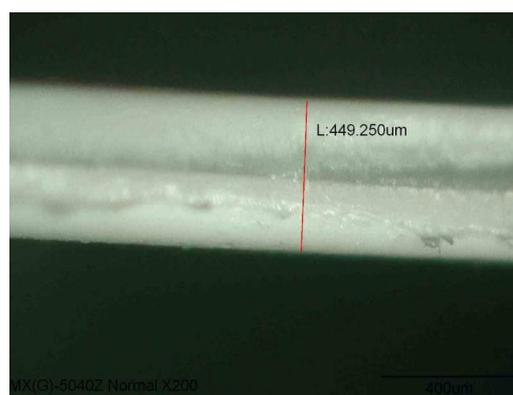


(2) A2E

Figura 60: Micrografias óticas das Amostras de 60 dias: A1E (1) e A2E (2), submetidas a oxidação por 7 dias.

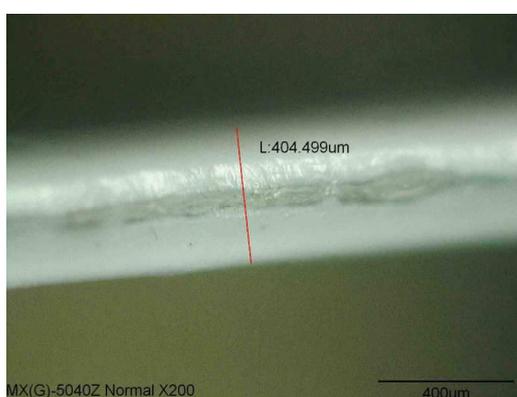


(1) A1E

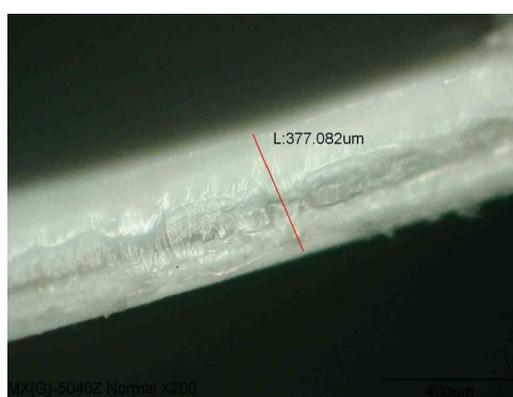


(2) A2E

Figura 61: Micrografias óticas das Amostras de 90 dias: A1E (1) e A2E (2), submetidas a oxidação por 7 dias.

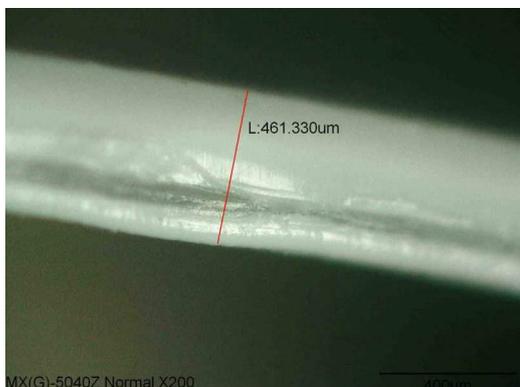


(1) A1E

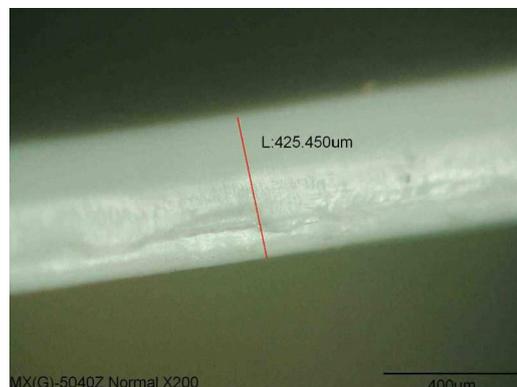


(2) A2E

Figura 62: Micrografias óticas das Amostras de 180 dias: A1E (1) e A2E (2), submetidas a oxidação por 7 dias.



(1) A1E



(2) A2E

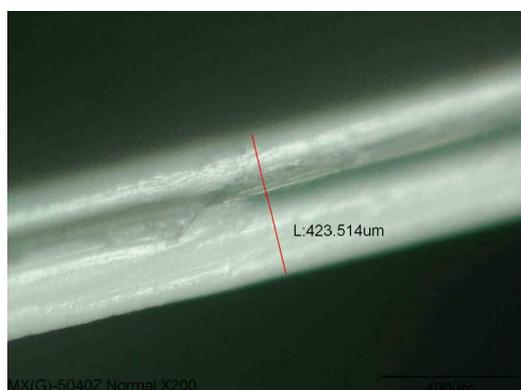
Observa-se que as micrografias submetidas a oxidação por 7 dias, mostradas nas Figuras 58, 59, 60 e 61, para os tempos de 30, 60, 90 e 180 dias respectivamente, demonstraram, uma alteração em sua espessura total comparando-as com as amostras sem oxidação.

Verifica-se que, na maioria das amostras A1E, nos tempos de 30, 60, 90 e 180, sua espessura total aumentou, em relação às amostras sem oxidação. Este fato acontece devido a presença da barreira EVOH nessas amostras, que durante seu armazenamento no H_2O_2 , que é uma solução polar o suficiente para permear na camada de barreira, que também sendo polar, acarreta um fenômeno de atração química, fazendo com que haja um conseqüente inchamento da estrutura.

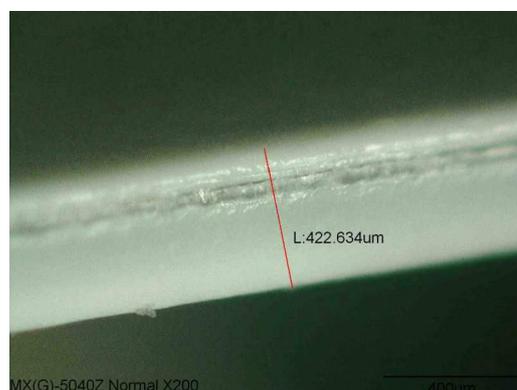
Já para as amostras A2E, este fato não acontece, pois não há a presença do EVOH, assim, na maioria das amostras sua espessura foi reduzida.

As micrografias das Figuras 62, 63, 64 e 65, foram às amostras submetidas a 14 dias de oxidação, nos tempos de 30, 60, 90 e 180 dias.

Figura 63: Micrografias óticas das Amostras de 30 dias: A1E (1) e A2E (2), submetidas a oxidação por 14 dias.

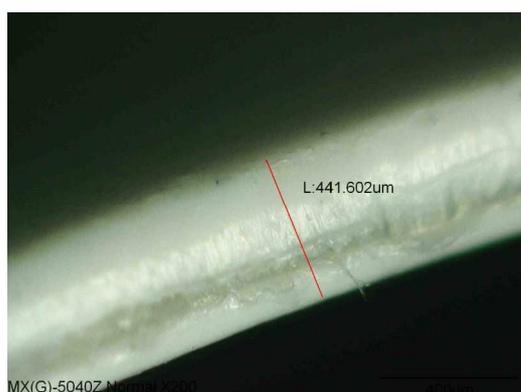


(1) A1E

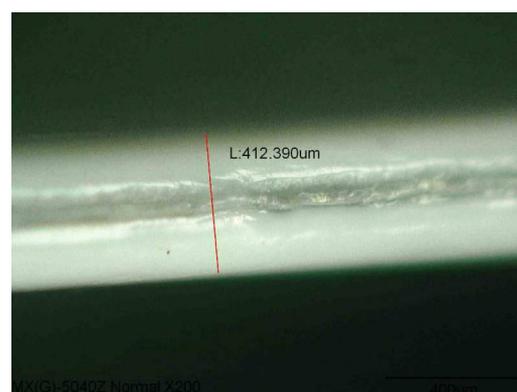


(2) A2E

Figura 64: Micrografias óticas das Amostras de 60 dias: A1E (1) e A2E (2), submetidas a oxidação por 14 dias.

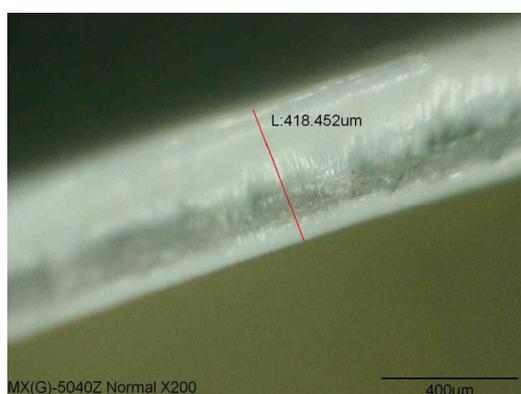


(1) A1E

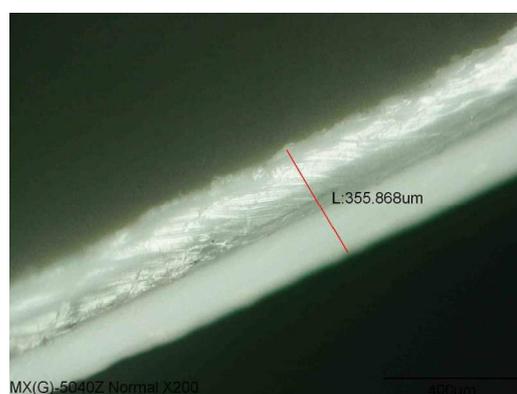


(2) A2E

Figura 65: Micrografias óticas das Amostras de 90 dias: A1E (1) e A2E (2), submetidas a oxidação por 14 dias.

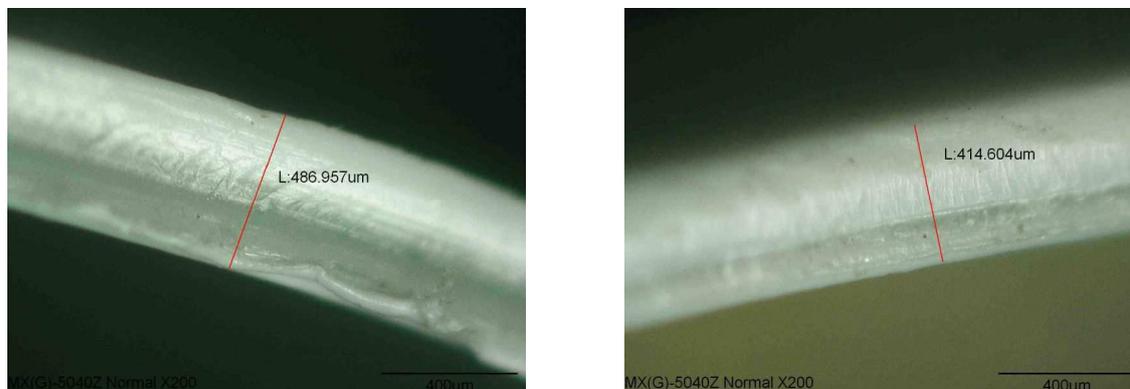


(1) A1E



(2) A2E

Figura 66: Micrografias óticas das Amostras de 180 dias: A1E (1) e A2E (2), submetidas a oxidação por 14 dias.



(1) A1E

(2) A2E

Para as amostras submetidas a oxidação por 14 dias, verifica-se uma redução da espessura total na maioria das amostras em relação as amostras oxidadas a 7 dias.

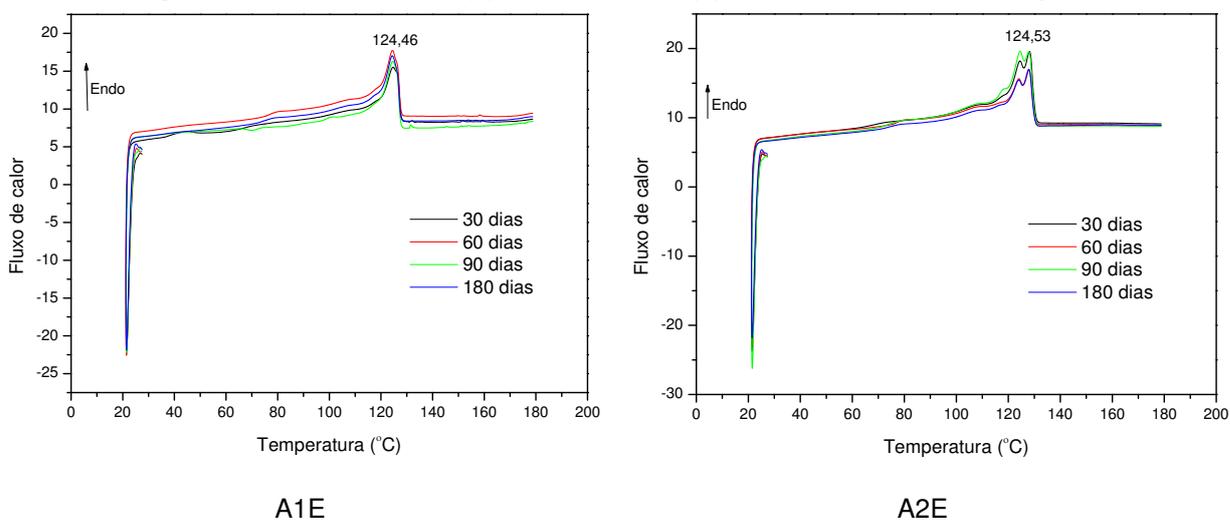
Observa-se que com a oxidação, seja ela de 7 ou 17 dias, não foi possível medir as espessuras de cada camada, devido a oxidação na superfície do material.

5.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As Figuras 67, 68 e 69 apresentam as curvas obtidas nos ensaios de DSC para as amostras A1E e A2E sem oxidação, com 7 dias de oxidação e 14 dias de oxidação respectivamente.

As curvas de DSC obtidas para todas as amostras A1E, sem oxidação ou com tratamento químico, apresentaram apenas um pico de fusão, que varia em torno de 124°, o qual está bem definido para todas as curvas nos tempos de 30, 60, 90 e 180 dias, sendo típico do polietileno.

Figura 67: Curvas de DSC: (1) amostra A1E e (2) amostras A2E, sem oxidação.



Para as amostras A2E, destacam-se dois picos, que pode ser atribuído pela mistura de polietilenos, já que nessa amostra há uma maior presença do polímero reciclado, com diferentes pesos moleculares, onde possivelmente na fase amorfa haja uma perda de massa molar (oxida) e assim funde primeiro do que as outras moléculas na zona cristalina.

Figura 68: Curvas de DSC: (1) amostra A1E e (2) amostras A2E, com 7 dias de oxidação.

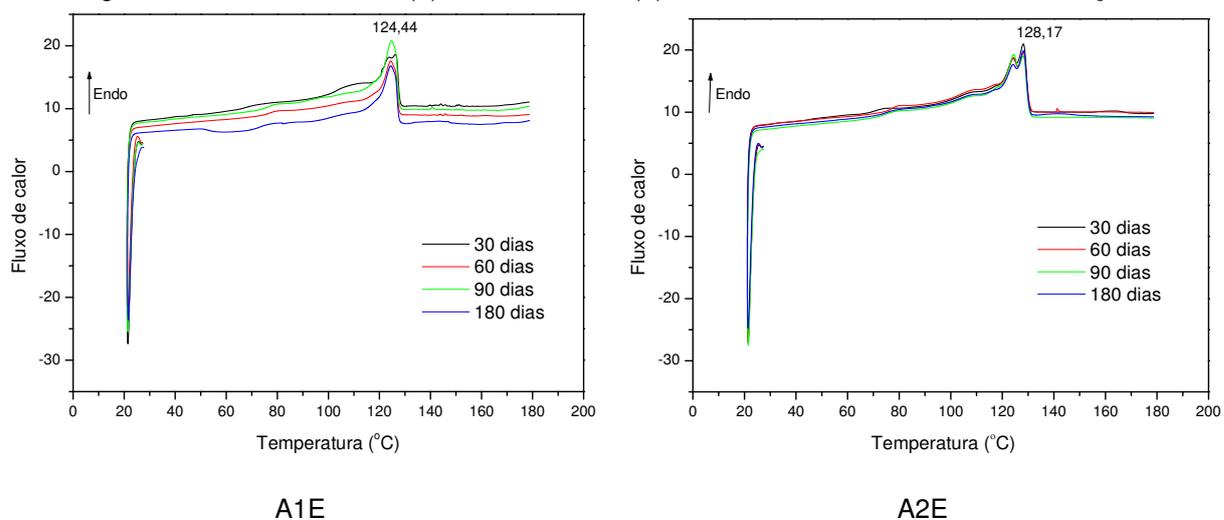
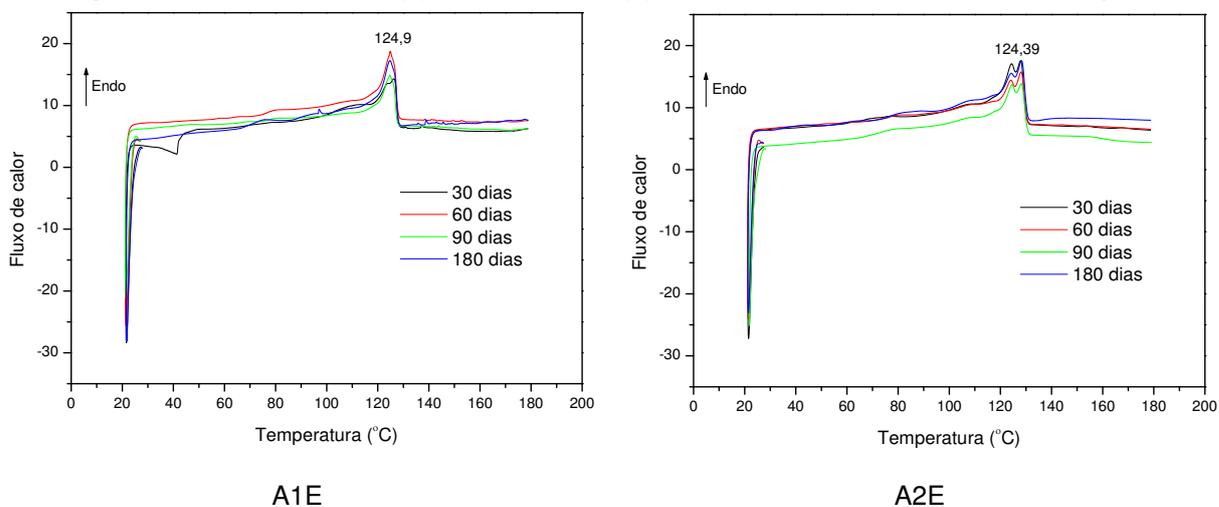


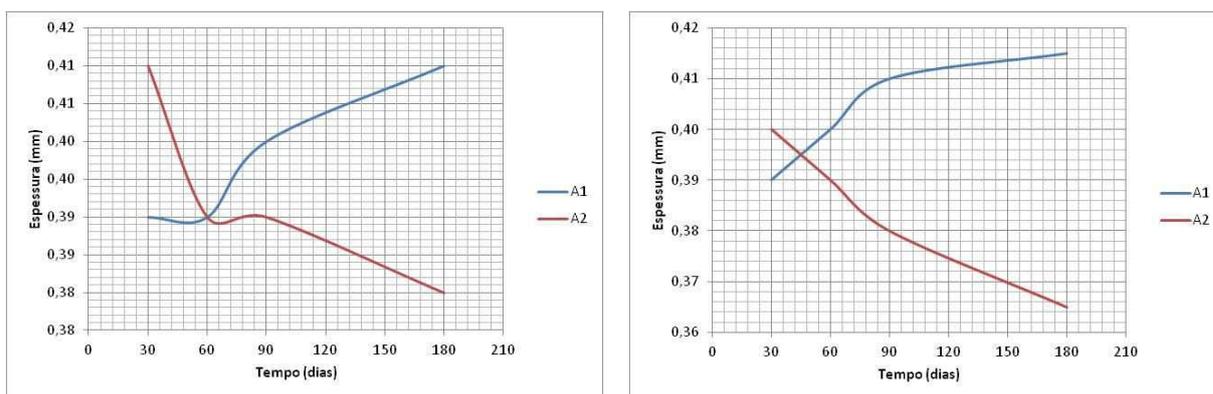
Figura 69: Curvas de DSC: (1) amostra A1E e (2) amostras A2E, com 14 dias de oxidação.



5.3.5 Espessuras Totais

A Figura 70 mostra a variação da espessura total em relação às amostras A1E e A2E, com oxidação de 7 e 14 dias.

Figura 70: Espessuras totais das amostras, submetidas a: (1) 7 dias de oxidação e (2) 14 dias de oxidação.



(1) 7 dias de oxidação

(2) 14 dias de oxidação

De acordo com a microscopia ótica, as espessuras totais das amostras corroboram de fato com as micrografias apresentadas, pois para as amostras A1E observa-se que houve um aumento dessas espessuras, seja no tempo de oxidação

de 7 dias, como também no de 14 dias. Esse fato se repete de maneira semelhante com a amostra A2E, que ocorreu uma redução de sua espessura após o tratamento com H_2O_2 .

A Tabela 6 apresenta o aumento da espessura referente às amostras A1E, dos tempos de oxidação de 7 e 14 dias com suas respectivas médias e desvios padrão, como também a Tabela 7 mostra a redução das espessuras das amostras A2E, suas médias e desvios padrão, nos tempos de oxidação referentes a 7 e 14 dias.

Tabela 6: Aumento de espessura, a média e o desvio padrão da amostra A1E.

		Aumento de Espessura (%)	Média (mm)	Desvio Padrão
A1	7dias	4,8	0,39	0,0096
	14dias	7,1	0,40	0,0111

A amostra A1E, mostrou que a utilização do método oxidativo foi capaz de provocar um aumento de sua espessura de 4,8% e 7,1%, nos tempos de 7 e 14 dias respectivamente.

Também se observa que houve uma variação da espessura na amostra A2E, que para o período de exposição a oxidação de 7 dias, reduziu em 7,3% e no tempo de 14 dias reduziu 7,5%.

Tabela 7: Redução de espessura, a média e o desvio padrão da amostra A2E.

		Redução de Espessura (%)	Média (mm)	Desvio Padrão
A2	7dias	7,3	0,39	0,0126
	14dias	7,5	0,38	0,0149

5.3.6 Molhabilidade

A avaliação da molhabilidade das amostras A1E e A2E foram realizadas, com o intuito de comparar e observar se as superfícies das amostras oxidadas mudaram seu comportamento em relação a estas sem o tratamento com o H_2O_2 .

As Figuras 71 e 72 ilustram os resultados do teste de molhabilidade das amostras A1E e A2E, submetidas à oxidação por 7 e 14 dias.

Figura 71: Análise da molhabilidade em 7 dias de oxidação das amostras (1) A1E e (2) A2E.

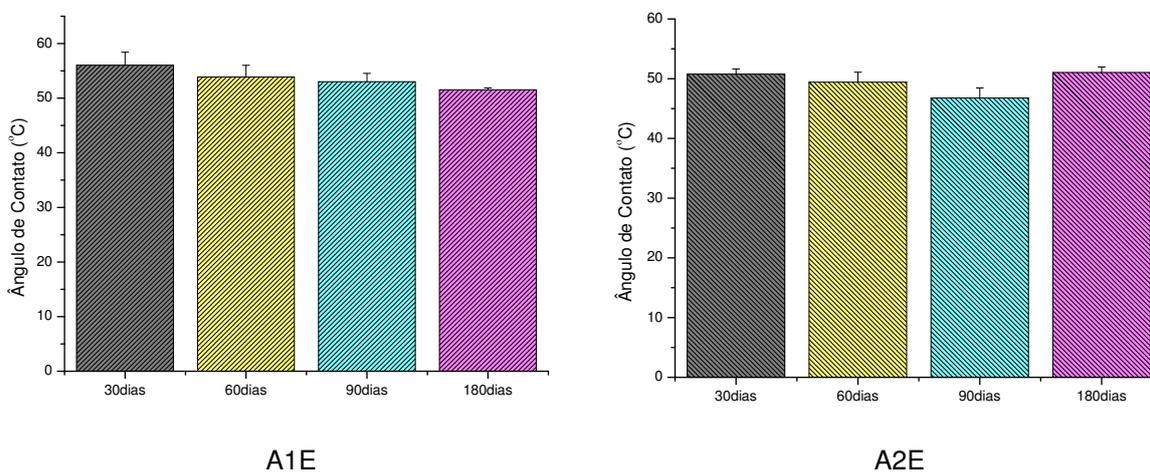
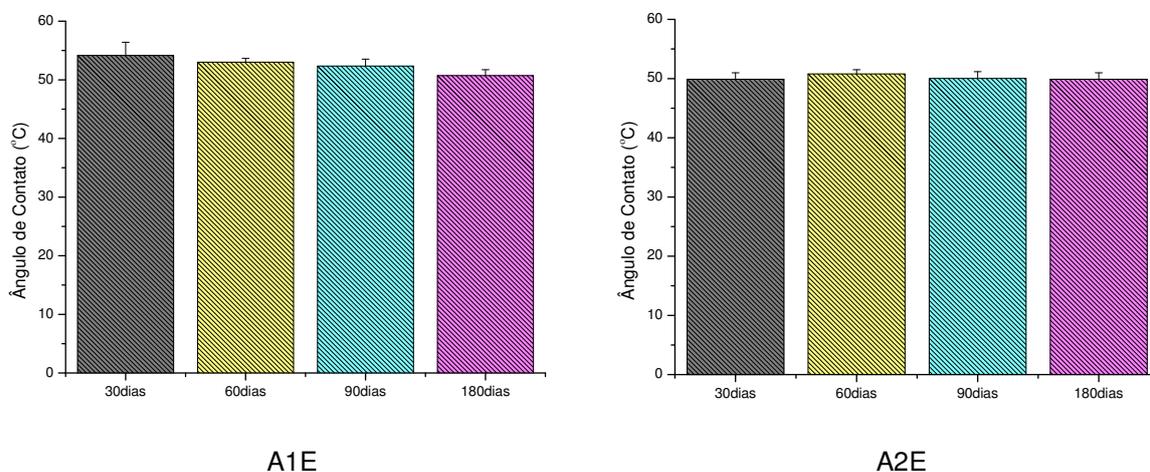


Figura 72: Análise da molhabilidade em 14 dias de oxidação das amostras (1) A1E e (2) A2E.



De acordo com os resultados, observa-se que para os dois tempos de oxidação, as amostras A1E apresentaram um valor de ângulo de contato maior do que para amostra A2E. Esse comportamento pode ser explicado pela maior quantidade do polímero reciclado na amostra A2E, que acarretou em uma maior oxidação, tendo como consequência um menor ângulo de contato e maior molhabilidade.

Apesar dos resultados da microscopia ótica e da espessura total dessas amostras A1E revelarem que houve um aumento e/ou inchamento dessa estrutura, a diferença não foi significativa na molhabilidade, isso mostra que é uma garantia de que o EVOH não tenha migrado para as camadas externas, e assim não cause nenhuma toxicidade, já que é um material adesivo.

Outro fator importante para este ensaio é que, apesar das amostras A1E serem mais hidrofílicas do que as amostras A2E, no entanto, do ponto de vista como consumidor, uma molhabilidade muito alta dificultaria o uso do produto/envase nessas embalagens, não pela viscosidade, mais por agarramento químico.

5.3.7 Ensaio Mecânico

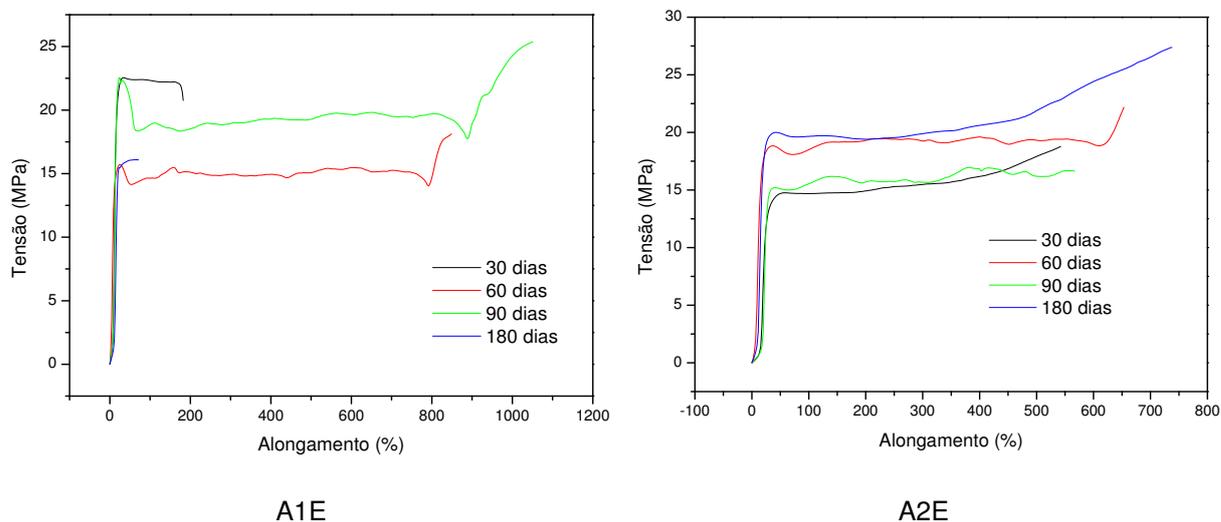
A tensão e o alongamento máximo das amostras foram determinados por meio do ensaio de tração, avaliando o polietileno reciclado e a barreira de gás (EVOH) sobre as propriedades mecânicas das embalagens.

As Figuras 73, 74 e 75 apresentam as curvas de esforço de tensão aplicada e alongamento das amostras A1E e A2E sem oxidação e com oxidação de 7 e 14 dias, nos tempos de 30, 60, 90 e 180 dias.

Observa-se inicialmente que a resposta das amostras ao alongamento foi crescente e proporcional à deformação imposta, sendo que esta região linear da curva de tensão em função da deformação é conhecida como a região elástica. Em seguida, ocorreu a transição da região elástica para a região plástica, onde ocorreu

um aumento relativamente grande da deformação, com pequena variação da tensão aplicada. Após essa etapa a amostra não resistiu, indicando o seu ponto de ruptura.

Figura 73: Tensão X Alongamento máximo nas amostras: (1) A1E e (2) A2E sem oxidação.



Comparando as amostras A1E, verifica-se que para a maioria delas, sem oxidação e tratadas com H_2O_2 , apresentaram valores de alongamento maiores, tendo uma maior dificuldade de rompimento do que a amostra A2E, conseqüentemente uma melhor resistência à tração, podendo ser justificado pela presença do EVOH, que em função das suas propriedades elastoméricas, confere uma melhor elasticidade do material.

Analisando as amostras A2E, destaca-se que, na maioria das amostras apresentadas, o seu alongamento e sua tensão de ruptura foram menores, esse fato explica a composição das amostras, onde esta apresenta o dobro de material reciclado que a amostra A1E.

Essa redução em seu alongamento se deve primeiramente a estrutura das cadeias do material reciclado, o qual sofre reticulação e assim torna-se mais rígido, acarretando um mecanismo de fratura diferente, quando submetida à tração.

Figura 74: Tensão X Alongamento máximo nas amostras: (1) A1E e (2) A2E em 7 dias de oxidação.

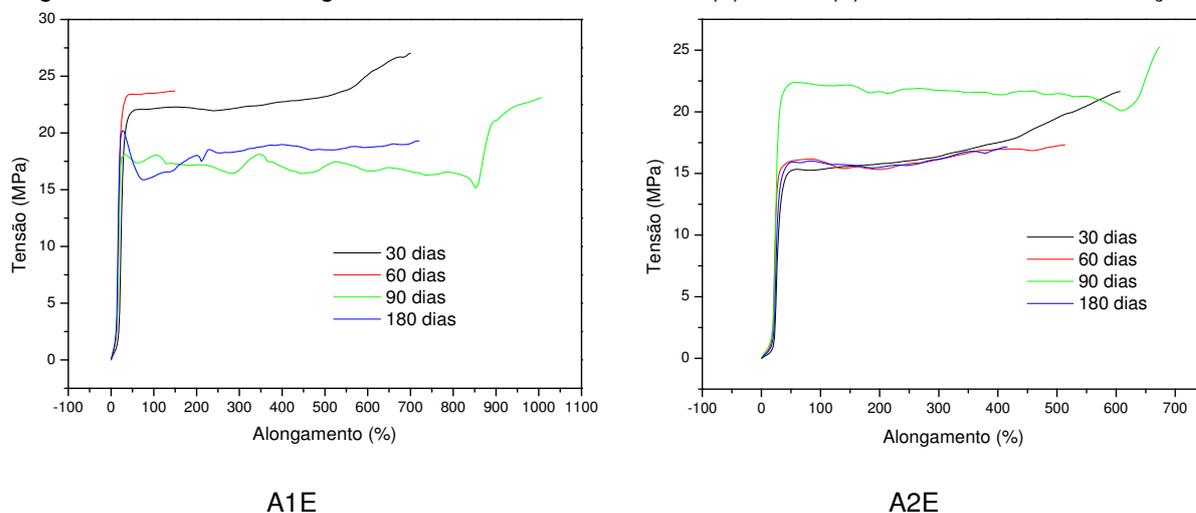
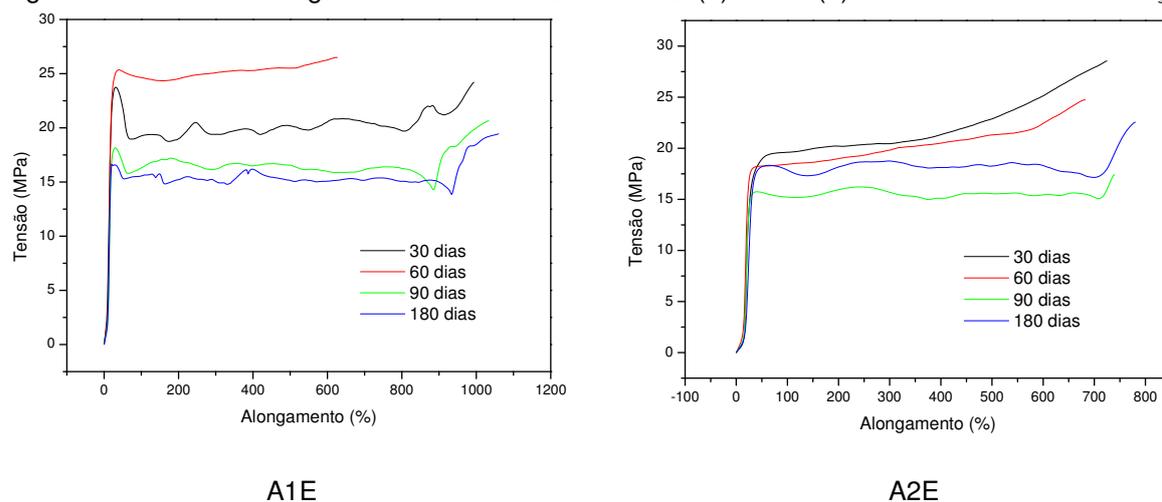


Figura 75: Tensão X Alongamento máximo nas amostras: (1) A1E e (2) A2E em 14 dias de oxidação.

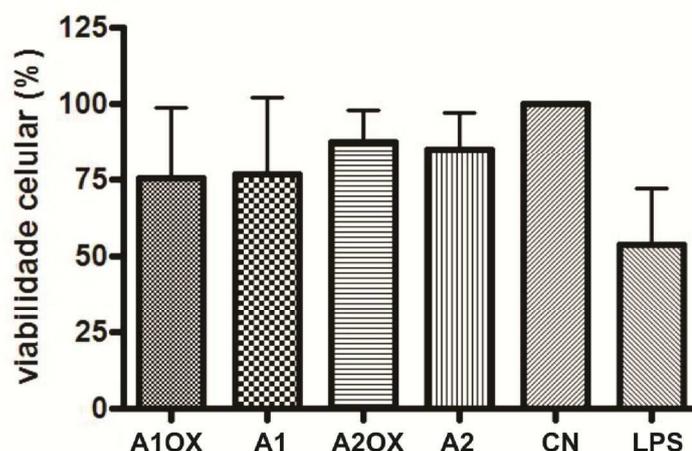


5.3.8 Avaliação da viabilidade celular dos macrófagos

A Figura 76 apresenta o estudo da viabilidade celular de MTT por macrófagos. As amostras selecionadas para o teste foram A1E e A2E, sem oxidação e oxidadas apenas com 7 dias, no período de 180 dias.

A viabilidade celular da amostra oxidada A1OX e a amostra sem oxidação A1 foi de 75,44% e 76,68% respectivamente e para a amostra oxidada A2OX foi de 87,32% e para amostra sem oxidação A2 foi de 85,01%.

Figura 76: Viabilidade de macrófagos de camundongos Swiss na presença de amostras de embalagens. LPS – Controle positivo e CN=Controle negativo.



De acordo com Bispo (2009), o valor mínimo requerido para o teste de biocompatibilidade é de 50% e os valores exibidos pelas amostras foram superiores a este.

As amostras analisadas neste experimento apresentaram-se viáveis quanto à viabilidade celular. Contudo, nota-se um comportamento mais uniforme nas amostras A2OX e A2, sem a presença do EVOH, tendo um menor desvio padrão e uma maior viabilidade. Já para as amostras A1OX e A1, obteve-se um desvio padrão muito alto, mostrando, portanto que a presença do EVOH, por ser uma cola, consequentemente é tóxico, podendo assim ter matado algumas células.

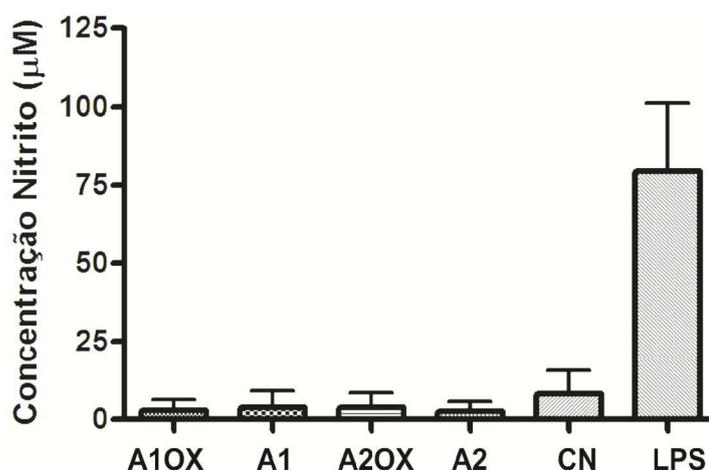
De modo geral, apesar dos resultados apresentados, as amostras apresentaram-se biocompatíveis, não sendo considerado citotóxico, assim podem ser utilizadas para uma possível aplicação com propriedades de um biomaterial.

5.3.9 Determinação da Produção de Óxido Nítrico

A produção de óxido nítrico pelos macrófagos a partir da exposição das amostras testadas estão ilustradas na Figura 77 que mostra os valores individuais das amostras oxidadas por 7 dias A1OX e A2OX, como também as amostras sem

oxidação A1E e A2E, estas referentes ao período de 180 dias a temperatura de 50°C.

Figura 77: Produção de óxido nítrico por macrófagos de camundongos Swiss na presença de amostras de embalagens. LPS=Controle positivo e CN=Controle negativo.



As amostras oxidadas A1OX e as não oxidadas A1E apresentaram valores de 3,0% e 3,8% respectivamente de concentração de Nitrito e a amostra com oxidação A2OX com valor de 3,9% e a amostra A2E sem oxidação com 2,5%, assim os valores obtidos foram sempre abaixo do grupo controle (8,2%), indicando que provavelmente nem o polímero reciclado nem a presença do EVOH nas amostras A1, não causaram nenhuma reação inflamatória.

Os testes de citotoxicidade mostram que as embalagens, podem ser aplicadas sem causar reações adversas em tecidos celulares, ou seja, mesmo após o tratamento com temperatura e com o agente oxidante (H_2O_2), o material não se mostra citotóxico.

6 CONCLUSÕES

Este trabalho objetivou a caracterização de embalagens de polietileno com porcentagens de reciclado, permitindo se chegar às seguintes conclusões:

- De acordo com os ensaios organolépticos, houve uma alteração tanto na transparência quanto na viscosidade da amostra em decorrência da temperatura elevada.
- Para a análise de pH foi verificado que as amostras submetidos a temperatura de 50°C tiveram um discreto aumento em seus valores, não influenciando no odor, mas permanente alteração na cor.
- Na análise de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi confirmada a presença das bandas características de absorção dos polietilenos em todas as composições. Para todos os tipos de embalagens, seja sem oxidação ou oxidadas com H₂O₂, o efeito térmico submetido a essas amostras foi mais evidente do que o efeito químico.
- Com a técnica de microscopia óptica foi possível perceber a presença de “espaços” entre as camadas co-extrudadas. Contudo, o tratamento térmico utilizado nesta pesquisa evidenciou a acomodação dessas camadas, com a conseqüente redução total das espessuras dessas amostras. Já no tratamento químico, em uma de suas amostras de embalagens houve um fenômeno inverso, certamente ocasionado pelo fenômeno de intumescimento, provocado pelo oxidante H₂O₂ sobre o copolímero EVOH.
- Os resultados da técnica de espessuras totais foram compatíveis com os resultados de microscopia ótica e permeabilidade, destacando a variação das espessuras das amostras quando incorporadas o EVOH.
- A partir dos resultados de permeabilidade ao vapor de água, verifica-se a influência da barreira de gás (EVOH) nas amostras, pois o

copolímero EVOH foi efetivo nas amostras que o tem em sua estrutura, permitindo que houvesse uma menor perda de massa, ou seja, uma menor permeabilidade.

- Em relação a molhabilidade, foi possível observar um aumento, nas embalagens sem oxidação, submetidas a temperatura elevada em comparação com as que se mantiveram em temperatura ambiente. Já as embalagens que foram sujeitas a oxidação, não houve uma diferença significativa da molhabilidade entre as amostras, garantindo que o EVOH não migrou para as camadas externas.
- A caracterização da difração de raios X (DRX) revelou uma discreta variação no grau de cristalinidade das embalagens para todas as amostras e em todos os períodos.
- De acordo com os resultados de calorimetria exploratória diferencial (DSC), observa-se que prevaleceu o comportamento do polietileno em todas as curvas apresentadas.
- No ensaio mecânico de tração, houve um aumento no alongamento das embalagens com o EVOH, provocado por uma elasticidade deste material, contrariamente aconteceu com as embalagens com maior concentração de polímero reciclado que obteve um menor alongamento, decorrente de uma maior rigidez do material.
- Os ensaios de MTT e NO revelaram que as amostras analisadas se mostraram não tóxicos e biocompatíveis em todas as composições, porém para a amostra 2 houve uma maior viabilidade celular.
- A partir dos resultados obtidos, seja do ponto de vista da resistência das amostras, seja da citotoxicidade, as embalagens são recomendadas para uso na indústria cosmética. Nas condições da pesquisa, as embalagens com 15% e 30% de polímero reciclado, na perspectiva dos produtos que foram analisados, mostraram-se biocompatíveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPLAST 2009. O Perfil da Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico. Disponível em: <http://www.abiplast.org.br/upload/File/PERFIL2009>. Acesso em: 15 de novembro de 2012.

ABIPLAST 2010. O Perfil da Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico. Disponível em: <http://www.abiplast.org.br/upload/File/PERFIL2010>. Acesso em: 15 de novembro de 2012.

ABRELPE 2010. Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil. Disponível em: <http://www.abrelpe.org.br/downloads/Panorama2010.pdf> Acesso em: 15 de novembro de 2010.

ALBUQUERQUE, J. A. C. O plástico na prática. Porto Alegre: Sagra Luzzatto, 1990.

ALHANATI, L.S. Tensão Superficial. Alfa Virtual School – Física. Disponível em: http://alfaconnection.net/pag_avsf/fqm0101.htm. Acesso em 17/09/2011.

AL-SALEM, S.M.; LETTIERI, P.; BAEYENS, J. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. Waste Management, 29, p. 2625–2643, 2009.

AMASS, W.; AMASS, A.; TIGHE, B.; Polym. Int. 1998, 47, 89.

American Society for Testing and Materials. ASTM F 2251-03 – “Standard Test Method for Thickness Measurement of Flexible Packaging Material”, 2008.

American Society for Testing and Materials. ASTM E 96-00 – “Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials”, 2013.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Guia de Estabilidade de Produtos Cosméticos. Séries Temáticas. Volume 1, 52 páginas, Brasília, 2004.

ANTUNES, A. (Coord.). O futuro da indústria de transformados plásticos: embalagens plásticas para alimentos. Brasília: MDIC/IEL, 2005. (Série Política Industrial, n. 6).

BANZA, J. M. Embalagem não fala, mas vende: atrair o consumidor e proteger o produto são os principais atributos da embalagem. IMAM (Instituto de Movimentação e Armazenagem de Materiais) Consultoria Ltda. 2005.

BECKER, M.R. Preparação e Avaliação das Propriedades de Misturas de Polietileno de Baixa Densidade com Polietileno Linear de Baixa Densidade. 2002, 84 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

BENZI, L.D. Embalagem, história e evolução. F & C Embalagem, São Paulo, v.6, n.58, p.28-33, 1993.

BERNA, J.M.L. Revista de Plásticos Modernos. Vol. 61 (1991) 125.

BISPO, V. M. Estudo do Efeito da Reticulação por Genipin em suportes biocompatíveis de Quitosana-PVA. 2009. Tese (Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas), Universidade Federal de Minas Gerais, 2009. 206 p.

BORRELLY, D. F. Estudo Comparativo da Degradação de Poliestireno e de Poliestireno de Alto Impacto por Envelhecimento Natural e Artificial. 2002, 108f. Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

BOWER D.I., MADDAMS, W.F., The Vibrational Spectroscopy of Polymers, Cambridge Solid State Science Series, Cambridge University Press, 1989.

CABRAL, L.C. Blendas de poli(metacrilato de metila) (PMMA) e polietileno linear de baixa densidade (PELBD). 2001. 116 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2001.

CALDERONI, S. Os bilhões perdidos no lixo. 3 ed. São Paulo: Humanitas/FFLCH/USP, 1999. 346 p.

CANDIAN, L. M. Estudo do polietileno de alta densidade reciclado para uso em elementos estruturais. 2007, 167 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Estruturas) - Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo.

CARVALHO, G. M. X. de.; MANSUR, H. S.; VASCONCELOS, W. L.; ORÉFICE, R. L. Obtenção de Compósitos de Resíduos de Ardósia e Polipropileno. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v.17, n.2, p. 98-103, 2007.

COUTINHO, F.M.B.; Mello, I.L.; Maria L.C. de S. – Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v.13, n.1, p.1 - 13, 2003.

DAS-GUPTA, D. K. Polyethylene: Structure, Morphology, Molecular Motion and Dielectric Behavior. IEEE Electrical Insulation Magazine, V10, nº 3, 1994.

DEMAJOROVIC, J. Da política tradicional de tratamento do lixo à política de gestão de resíduos sólidos: as novas prioridades. Revista de Administração de Empresas, São Paulo, v. 35, n. 3, p 88-93, maio/jun. 1995.

De PAOLI, M. A. Degradação e estabilização de polímeros. 2ª versão on-line (revisada). p. 135-158. 2008.

DOOLEY, Joseph. Viscoelastic flow effects in multilayer polymer coextrusion. 2002. 146 f. Tese (Doutorado) - Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 2002. Disponível em: <http://www.mate.tue.nl/mate/pdfs/2051.pdf>. Acesso em: 22 nov. 2002.

EVAL AMERICAS. Thermoforming of EVAL® resin containing structures. Technical Bulletin N° 150 - Rev. 07-00, 2000.

FELLOWS, P.J. Food processing technology: Principles and practice. England: Woodhead Publishing Ltd., 2nd Ed., 2002, 575 p.

FOOK, A.C.B.M. Desenvolvimento de arcabouços compósitos hidroxiapatita-biopolímero para engenharia de tecidos. 2012. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, 2012.

FOOK, M.V.L. In: Desenvolvimento de técnica de deposição de hidroxiapatita pelo método biomimético na superfície polietileno de ultra-alto peso molecular para aplicação como biomaterial. 2005. 96p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química. Araraquara, 2005.

FOOK, M. V. L. Estudo comparativo das propriedades de polietileno de alta densidade pós-consumo utilizados no processo de injeção. 1999. 112 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Universidade Federal da Paraíba. 1999.

FOOK, M. V. L., ARAÚJO, E. M., MELO, T. J. A., SOUZA, N. A., SANTOS, Z. I. G.; Coleta seletiva de resíduos urbanos – Conscientização e importância da reciclagem. II Encontro de Extensão da UFPB. João Pessoa (1995).

FORLIN, F. J.; FARIA, J. A. F. Considerações sobre a reciclagem de embalagens plásticas. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 12, n° 1, p. 1-10, 2002.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C.; Química Nova 2006, 29, 811.

GRASSIE, N.; SCOTT, G.; Polymer degradation and stabilization, Cambridge Univ. Press: Cambridge, 1988.

GREEN L. C, WAGNER D. A, GLOGOWSK J, SKIPPER P. L, WISHNOK J. S, TANNEMBAUM S. R.. Analysis of nitrate, nitrite, and [15N] nitrate in biological fluids. Analytical Biochemistry. v. 126, p. 131-138, 1982.

GUILHERMINO, R. L. Estudo de laboratório de um resíduo catalisador de equilíbrio para utilização em alvenaria na construção civil. 2008, 167 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro.

GUITIÃO, R. Os polietilenos. Química e derivados, São Paulo, n. 332, p. 44-46, 1995.

HENCH, L.L., "Bioceramics", J. of American Ceramic Society, v. 81, n. 7, p.1705-1728, 1998.

HERNANDEZ, R. J.; SELKE, S. E. M.; CULTER, J. D. *Plastics packaging: properties, processing, applications, and regulations*. Munich: Hanser Gardner, 2000.

HIWATASHI, E. O estudo de cadeias no processo de reciclagem dos resíduos domiciliares inorgânicos de Porto Alegre. 2002. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Administração, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2002.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia. www.ibge.gov.br/catálogos . Acesso em setembro 2012.

INNOCENTINI, L. H.; MARIANI, P. D. S. C.; *Visão geral sobre polímeros ou plásticos ambientalmente degradáveis*, Flamboyant: Campinas, 2005.

JOHNSON, K. R. Indicators of industry profile and distribution of plastic companies. *Valor Setorial. The Plastics Industry*, São Paulo, p. 48-50, oct. 2004.

KALFOGLOU, N. K.; SAMIOS, C. K.; PAPADOPOULOU, C. P. Compatibilization of poly (ethylene-co-vinyl alcohol) (EVOH) and EVOH-HDPE blends: structure and properties. *Journal of Polymer Science*. Wiley & Sons, Inc. Vol. 68, 589-596 (1998).

KLIPPER, L. M. *Ações estratégicas sistêmicas para a rede sustentável de reciclagem de plásticos*. 2005. 243 p. Tese (Doutorado) – Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

Lei No 6.360 - “dispõe sobre a vigilância sanitária a que ficam sujeitos os medicamentos, as drogas, os insumos farmacêuticos e correlatos, cosméticos, saneantes e outros produtos, e dá outras providências”, 25 páginas. Brasília, 1976.

LIMA, R.S.C. *Desenvolvimento de Sistemas de Liberação Controlada de Fármacos: Quitosana/Insulina*. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos). Universidade Federal de Campina Grande, 2010, 112 f.

LOPES, C. M. A. *Blendas de poli(tereftalato de etileno) e polietileno de baixa densidade contendo alumínio: um material proveniente da reciclagem de embalagens*. 2003. 121 p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

MANO, E.B.; MENDES, L.C. – *Introdução á Polímeros*. São Paulo: Ed. Edgard Blucher Ltda, 2004, 2º edição revista e ampliada, pag 93.

MARTÍNEZ, F.; ARROYO, I. A coextrusão: uma ferramenta para se diferenciar no mercado. *PE news América Latina - Soluções DOW*, mai. 1998.

MERGEN, I. Z. *Estudo da perda de vácuo em embalagens plásticas multicamadas para produtos cárneos curados cozidos*. 2003. 132 p. Dissertação (Mestrado) – Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

MILES, D. C; BRISTON, J. H. *Tecnologia dos polímeros*. São Paulo: Polígono, 1975. 573p.

MOTTA, L. A. C.; SILKUNAS, N.; JUNIOR, A. R. Durabilidade dos polímeros. Pcc 5726 – princípios da ciência dos materiais aplicados aos materiais de construção civil. Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia de Construção Civil, São Paulo, 2002.

MOURA, E. A. B. Avaliação do desempenho de embalagens para alimentos quando submetidas a tratamento por radiação ionizante. 2006. 134 p. Tese (Doutorado) – Tecnologia Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, São Paulo. 2006.

MOURAD, A. L. Influência de algumas formulações de polietileno de baixa densidade no aquecimento de estufas agrícolas. 1993. 51f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química. Campinas, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1993.

PADILHA, G. M. A.; BOMTEMPO, J. V. A inserção dos transformadores de plásticos na cadeia produtiva de produtos plásticos. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 9, nº 3, p. 86-91, 1999.

PARENTE, R. A. Elementos estruturais de plástico reciclado. 2006, 153 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de estruturas) - Universidade de São Paulo.

PINHEIRO, I. G.; VALLE, J. A. B.; LIRA, J.; PELEGRINI, M. Bancos de jardim e revestimentos de pisos construídos com placas fabricadas a partir de resíduos sólidos de uma indústria de papel reciclado – aspectos Tecnológicos e ambientais. Revista de estudos ambientais, v.10, n. 2, p. 54-63, 2008.

Portal São Francisco. Reciclagem do Plástico. Disponível em: <http://www.portalsaofrancisco.com.br/alfa/meio-ambiente-reciclagem-do-plastico/reciclagem-do-plastico-5.php>. Acessado em: 15/12/2010.

QUENTAL, A. C. Blendas de polietileno linear de baixa densidade e poli (propeno-co-eteno-co- 1 buteno). 2000. 76 p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2000.

Rabello, M. Aditivação de Polímeros. Editora Artliber, São Paulo, 2000, págs. 80 a 85.

RIBEIRO, M. V. Procedimentos para Avaliação da Degradação de Reservatórios de Polietileno para Água Potável Expostos às Intempéries. 2004, 114f. Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

ROCHA, M. F. G. Análises do envelhecimento acelerado e da ação estabilizadora do ácido ascórbico na degradação oxidativa do polietileno de ultra-alto peso molecular para aplicação biomédica. Tese de doutorado do curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas - UFMG. Belo Horizonte, 2009, p.163.

ROLIM, A. M. A reciclagem de resíduos plásticos pós-consumo em oito empresas do Rio Grande do Sul. 2000. 142 p Dissertação (Mestrado) – Escola de Administração, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.

ROLLIN, A.; RIGO, J. M. Geomembranes identification and performance testing. New York: Chapman and Hall, 1991. 219 p.

ROSA, D. S.; GUEDES, C. G. F. Desenvolvimento de processo de reciclagem de resíduos industriais de poliuretano e caracterização dos produtos obtidos. *Polímeros: ciência e tecnologia*, São Carlos, v. 13, n. 1, p. 64-71, jan./mar., 2003.

SAMPAIO, G. Y. H. Desenvolvimento de arcabouços biodegradáveis para regeneração de tecidos cartilagosos. Dissertação. 136p. Universidade Federal de Campina Grande, Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais. Campina Grande, 2012.

SANTOS, A.S.F.; AGNELLI, J.A.M; MANRICH, S. Tendências e desafios da reciclagem de embalagens plásticas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.14, n.5, p.307-312, 2004.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M. V.; GARCIA, E. E. C. Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades. Campinas: CETEA/ITAL, 2002.

SEARLE, N.D. WEATHERING. In: *Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering*. New York, Wiley- Interscience. Vol. 17(1989) 796.

SELKE, S. E. M.; CULTER, J. D.; HERNANDEZ, R. J. *Plastics packaging: properties, processing, applications, and regulations*. Munich: Hanser Gardner, 2004.

SILVA, C. E. R. Estudo de blendas potencialmente biodegradáveis de poli (3-hidroxibutirato) (PHB) e polietileno de baixa densidade (PEBD). 2001. 96 p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2001.

SILVA, L. F. Instabilidade Interfacial em co-extrusão de Poliestireno e Viscosidade Elongacional: Estudo Experimental e Computacional. 2009. 189 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009.

Skypack Redefining Packaging. Disponível em: <http://www.5layer.com>. Acessado em: 01/02/2011.

SPINACÉ, M.A.S.; De PAOLI, M.A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. *Química Nova*, v.28, n.1, p.65-72, 2005.

TARANTILI, Petroula A.; KIOSE, V.. Effect of Accelerated Aging on the Structure and Properties of Monolayer and Multilayer Packaging Films. *Journal Of Applied Polymer Science*, p. 674-682. 5 jun. 2008.

TAVARES, C.; FREIRE, I. M. Lugar do lixo é no lixo: estudo de assimilação da informação. *Ciência da Informação*, Brasília, v. 32, n. 2, p. 125-135, maio/ago., 2003.

VALT, R. B. G. Análise do ciclo de vida de embalagens de PET, de alumínio e de vidro para refrigerantes no Brasil variando a taxa reciclagem dos materiais. 2004. 193 p. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia e Processos Térmicos e Químicos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

VALDES, S. S.; VILLARREAL, F. O.; QUINTANILLA, M. L.; FLORES, I. Y.; VALLE, L. F. R. Performance of multilayer films using maleated linear lowdensity polyethylene blends. *Polymer Engineering and Science*. Jan. 1998, vol. 38, nº 1.

Van WILLIGE, R.W.G. Effects of flavour absorption on foods and their packaging materials. 2002. 140 f. PhD Thesis, Wageningen University, The Netherlands, 2002.

VILLALBA, G., SEGARRA, M., FERNANDEZ, A. I., CHIMENOS, J. M., ESPIELL, F. A proposal for quantifying the recyclability of materials. *Resources Conservation & Recycling*, Spain: Ed Elsevier, v. 37, p. 39-53, 2002.

WAN, E.; GALEMBECK, E.; GALEMBECK, F. Polímeros sintéticos. In: DE PAOLI, M-A.; MALDANER, O. A. (Eds.). *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, São Paulo, n. 2, p.5-8, 2001.

WASSERMANN, A. I. Processamento e Características Mecânicas de Resíduos Plásticos Misturados. 2006. 98p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre 2006.

WHITE, J.R.; TURNBULL A. *Journal of Materials Science*. Vol. 29 (1994) 584.

WIEBECK. H. BORRELLY. D; ASCIUTTI. S; OLIVEIRA. M. Reciclagem de Poliamida-6 para aplicação em peças técnicas de alto desempenho. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 4., 1997, Salvador. Anais... São Carlos: ABPol, 1997. p. 823-824.

WIEBECK, H.; HARADA, J. *Fabricação de embalagens de plásticos: apostila*. São Paulo: Cooperação Universidade Empresa, 2003.

WISNIEWSKI, A.; ARGUELHO, M. L. *Manual de Instruções e Roteiros de Experimentos*. Laboratório de Química. Universidade Federal de Sergipe, 2011. Disponível em: Acesso em 18/09/2011.

YUAN, Q.; YANG, Y.; CHEN, J.; RAMUNI, V.; MISRA, R. D. K.; BERTRAND, K. J. The effect of crystallization pressure on macromolecular structure, phase evolution, and fracture resistance of nano-calcium carbonate-reinforced high density polyethylene. *Materials Science and Engineering: A*. v 527, July 2010, p.6699-6713.

WU, C.; GAN, Z.; *Polymer* 1998, 39, 4429.

ZANIN, M.; MANCINI, S. D. Resíduos plásticos e reciclagem: aspectos gerais e tecnologia. São Carlos: EDUFSCar, 2004. 143 p.

ZATLOUKAL, M.; KOPYTKO, W.; SÁHA, P.; VLCEK, J. Tensão viscoelástica influencia as instabilidades interfaciais em filmes planos multicamadas. *Plástico Industrial*, São Paulo, Aranda Editora, Ano VIII - Nº 93, p. 54-61, mai. 2006.