

ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**DEGRADAÇÃO DE EMBALAGENS DE POLÍMEROS COMMODITIES
SOB EFEITO DE MICROONDAS**

Karine Leite de Miranda
00143179

Professora Orientadora:
Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

Junho de 2011

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pelas oportunidades que sempre tive em minha vida e pelos colaboradores que de alguma forma ou outra me ajudaram a superar as adversidades e a conquistar minhas metas e objetivos.

A Universidade Federal do Rio Grande do Sul por ter me propiciado um estudo de qualidade e gratuito. Uma vez que não teria tido condições de arcar com os custos de uma universidade particular.

A professora Ruth, minha orientadora, que tanto me ensinou e colaborou para a realização deste trabalho. Agradeço pelas correções e conselhos e por ser um modelo de professora e de paixão pelo ensino e pesquisa.

A minha mãe, pelos chazinhos nas madrugadas de estudo, pelos mimos, por me ajudar em todas as idéias mirabolantes que de vez em quando surgem, pela coleta do material para este trabalho e pela minha educação, que não foi tarefa fácil. Mãe te admiro e amo muito.

Ao meu namorado Alexandre, por ser companheiro e compreensível, por ter um caráter exemplar, por querer aprender sempre coisas novas e me incentivar a aprender também. Agradeço ainda pela forma com que me trata, sempre com muito carinho e amor.

A família do meu namorado por ser um segundo lar e uma segunda família.

Aos colegas do LAPOL, em especial José Manuel, Fábio, Paula, Annie, Alessandra, Stephanie e Ricardo que colaboraram realizando ensaios, emprestando equipamentos e ou indicando artigos.

Ao laboratório de Designer pela realização dos ensaios de FTIR.

As amigas e irmãs feitas ao longo desses seis anos de Engenharia de Materiais: Carolina, Aline e Josiane.

RESUMO

Os fornos de microondas cada vez ganham mais importância no dia-a-dia, devido à economia de tempo no ato de aquecer ou cozinhar os alimentos que este eletrodoméstico propicia. Como consequência, ocorreu o desenvolvimento de novos materiais que são utilizados para armazenar alimentos, geralmente embalagens poliméricas que vieram substituir recipientes e cerâmicos em fornos de microondas. Isso se deve às excelentes propriedades de barreira, baixo custo, fácil processamento e leveza, característicos dos materiais poliméricos. Entretanto, ainda há uma grande desconfiança por parte dos consumidores a respeito da interação do polímero com a radiação provinda das microondas. Nesse sentido, o objetivo deste trabalho é verificar a degradação de embalagens de polímeros commodities quando expostas às microondas. Este trabalho foi realizado em duas etapas. Na primeira etapa (A), avaliaram-se os parâmetros da embalagem que podem influenciar no aquecimento do alimento sendo estes: altura (7,5 cm e 15 cm) e a área da base (0,5 L, 2,0 e 5,0 L); o volume de líquido (100 mL e 400 mL de água) e a utilização de tampa em garrafas PET. Após a preparação das amostras das garrafas, estas eram colocadas no forno de microondas por um período de 90 s, aqui determinado como ciclo. Para os quatro parâmetros estudados, foram mensuradas as temperaturas a cada ciclo para acompanhamento da eficiência de aquecimento ao longo das exposições às microondas, sendo no total 50 ciclos realizados. Na segunda etapa (B), coletou-se embalagens de PEAD, PVC, PS e PP para estabelecer o efeito da degradação após 50 ciclos de exposição; para isto foram realizados ensaios físicos (picnometria e aparência ao longo de 1, 5, 20 e 50 ciclos de exposição às microondas), análise térmica (DSC, TGA e OIT), análise química (FTIR) e análise reológica (viscosimetria). Resultados mostraram que embalagens com altura de 15 cm, 100 mL de água, provindas de garrafas com volume de 2L, utilizando tampa apresentaram maior eficiência de aquecimento, porém por ser uma altura pouco comum em recipientes para microondas, selecionou-se o de 7,5 cm. Entre os polímeros avaliados determinou-se que o PP, PEAD e PET tiveram maior resistência ao tratamento térmico propiciado pelas microondas ao longo de 50 ciclos de exposição.

ÍNDICE

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	OBJETIVOS	3
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1	FORNOS DE MICROONDAS.....	4
3.1.1	HISTÓRICO.....	5
3.2	ONDAS ELETROMAGNÉTICAS.....	7
3.3	MAGNETRON.....	8
3.4	COZIMENTO POR MICROONDAS.....	10
3.5	EMBALAGENS POLIMÉRICAS.....	12
3.6	POLÍMEROS COMMODITIES.....	13
3.7	DEGRADAÇÃO POLIMÉRICA.....	14
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	17
4.1	MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.....	17
4.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	17
4.3	CARACTERIZAÇÃO.....	20
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
5.1	ETAPA A: ANÁLISE DOS PARÂMETROS DO RECIPIENTE DE PET.....	22
5.1.1	ALTURA DO RECIPIENTE.....	22
5.1.2	VOLUME DO RECIPIENTE.....	23
5.1.3	VOLUME DE ÁGUA NO RECIPIENTE.....	25
5.1.4	USO DE TAMPA NO RECIPIENTE.....	26
5.2	ETAPA B: AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE EMBALAGENS POLIMÉRICAS.....	27
5.2.1	DEGRADAÇÃO DO PET.....	27
5.2.1.1	ANÁLISE FÍSICA DOS RECIPIENTES DE PET.....	27
5.2.1.2	ANÁLISE TÉRMICA DOS RECIPIENTES DE PET.....	29
5.2.1.3	ANÁLISE QUÍMICA DOS RECIPIENTES DE PET.....	32
5.2.1.4	ANÁLISE REOLÓGICA DOS RECIPIENTES DE PET.....	32
5.2.3	DEGRADAÇÃO DO PEAD.....	33
5.2.3.1	ANÁLISE FÍSICA DO RECIPIENTE DE PEAD.....	33
5.2.3.2	ANÁLISE TÉRMICA DO RECIPIENTE DE PEAD.....	33

5.2.3.3	ANÁLISE QUÍMICA DO RECIPIENTE DE PEAD.....	35
5.2.3	DEGRADAÇÃO DO PVC.....	36
5.2.3.1	ANÁLISE FÍSICA DO RECIPIENTE DE PVC.....	36
5.2.3.2	ANÁLISE TÉRMICA DO RECIPIENTE DE PVC.....	36
5.2.3.3	ANÁLISE QUÍMICA DO RECIPIENTE DE PVC.....	38
5.2.4	DEGRADAÇÃO DO PP.....	39
5.2.4.1	ANÁLISE FÍSICA DO RECIPIENTE DE PP.....	39
5.2.4.2	ANÁLISE TÉRMICA DO RECIPIENTE DE PP.....	40
5.2.4.3	ANÁLISE QUÍMICA DO RECIPIENTE DE PP.....	41
5.2.4.4	ANÁLISE REOLÓGICA DO RECIPIENTE DE PP.....	41
5.2.5	DEGRADAÇÃO DO PS.....	42
5.2.5.1	ANÁLISE FÍSICA DO RECIPIENTE DE PS.....	42
5.2.5.2	ANÁLISE TÉRMICA DO RECIPIENTE DE PS.....	42
5.2.5.3	ANÁLISE QUÍMICA DO RECIPIENTE DE PS.....	43
6.	CONCLUSÃO.....	45
7.	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	46
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	47

LISTA DE SÍMBOLOS

SÍMBOLO		UNIDADE
\vec{E}	Campo elétrico.....	N/C
\vec{B}	Campo magnético.....	A/m
i	Corrente.....	A
T_g	Temperatura de transição vítrea.....	°C
T_f	Temperatura de fusão.....	°C
ρ_P	Densidade do polímero.....	g/cm ³
ρ_L	Densidade do líquido utilizado na técnica de picnometria.....	g/cm ³
m_S	Massa do picnometro.....	g
m_L	Massa do líquido.....	g
m_{SL}	Massa do líquido e do polímero contidos no picnometro.....	g
M_v	Massa molecular.....	g
η	Viscosidade intrínseca.....	dL/g
η_{iner}	Viscosidade inerente.....	dL/g
η_{esp}	Viscosidade específica.....	dL/g
η_{rel}	Viscosidade relativa.....	-
$\eta_{esp\ red}$	Viscosidade específica reduzida.....	dL/g
C	Concentração do polímero na solução.....	dL/g
K'	Constante de Huggins.....	dL/g
K''	Constante de Kraemer.....	dL/g
a	Constante de Mark-Houwink-Sakurada.....	-
X_c	Grau de cristalinidade.....	%
ΔH_f	Entalpia de fusão.....	J/g

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1:	Forno de microondas convencional com destaque aos seus componentes mais usuais.....	4
Figura 2:	Um dos primeiros modelos de forno de microondas industrial elaborado pela Raytheon.....	6
Figura 3:	Primeiro forno de microondas doméstico desenvolvido pela Amana Refrigeration, filial da Raytheon.....	6
Figura 4:	Representação do espectro eletromagnético apresentando a frequência e o comprimento de onda das sete principais famílias de onda existentes.....	7
Figura 5:	Circuito oscilante capacitor, bobina, fonte. Em (a) capacitor carregado até atingir campo elétrico máximo, em (b) com a chave aberta, capacitor descarregando e em (c) capacitor completamente descarregado com campo elétrico nulo.....	8
Figura 6:	Constituintes básicos de um magnetron.....	9
Figura 7:	Representação da mudança de orientação do dipolo de uma molécula polar com a inversão do campo elétrico.....	11
Figura 8:	Diversas embalagens alimentícias.....	12
Figura 9:	Representação do rompimento da ligação C-C, onde as flechas demonstram a transferência de um elétron.....	15
Figura 10:	Representação do rompimento da ligação C-C, onde as flechas demonstram a transferência de um elétron.....	15
Figura 11:	Mecanismo das reações de auto-oxidação de ácidos graxos proposto por Farmer.....	16
Figura 12:	Mecanismo da etapa de iniciação e propagação da reação de despolimerização do polímero, a partir da quebra aleatória de uma ligação C-C da cadeia principal.....	16
Figura 13:	Embalagens ensaiadas para estudo dos quatro parâmetros. Da esquerda para direita: garrafas de PET com altura de 7,5cm e 15,0 cm; 7,5 cm e 7,5cm correspondentes aos volumes de 2L, 2L, 5L e 0,5L respectivamente...	18
Figura 14:	Embalagens ensaiadas na Etapa B deste trabalho.....	19
Figura 15:	Temperatura da água contida nos recipientes de 7,5 cm e 15 cm de altura após ciclos de exposição a microondas.....	23
Figura 16:	Temperatura da água contida nos recipientes de 7,5 cm e 15 cm de altura após ciclos de exposição a microondas.....	23

Figura 17:	Temperatura da água contida nos recipientes de garrafas de PET de volume 0,5 e 5,0 L após a exposição às microondas.....	24
Figura 18:	Aspecto físico das amostras de 0,5 L após: (a) 0, (b) 1, (c) 5, (d) 20 e (e) 50 ciclos de exposição as microondas.....	24
Figura 19:	Aspecto físico das amostras de 5,0 L após: (a) 0, (b) 1, (c) 5, (d) 20 e (e) 50 ciclos de exposição as microondas.....	25
Figura 20:	Comparativo das dimensões do recipiente de PET antes e após a exposição às microondas. Amostras providas de garrafas de (a) 0,5 L e em (b) 5,0 L...	25
Figura 21:	Temperatura da água avaliada (100 e 400 mL) contida nos recipientes de garrafas de PET de volume 2,0 L após a exposição às microondas.....	26
Figura 22:	Demonstração de como a tampa foi acoplada na amostra.....	27
Figura 23:	Temperatura da água contida nos recipientes de garrafas de PET, com e sem tampa, após a exposição às microondas.....	27
Figura 24:	Vista inferior das garrafas de 0,5 L. Em (a) amostra com 0 ciclos e em (b) 50 ciclos de exposição as microondas.....	28
Figura 25:	Vista inferior das garrafas de 5,0 L. Em (a) amostra com 0 ciclos e em (b) 50 ciclos de exposição as microondas.....	28
Figura 26:	Vista inferior das garrafas de 2,0 L. Em (a) amostra com 0 ciclos e em (b) 50 ciclos de exposição as microondas.....	28
Figura 27:	Densidade das embalagens de PET para amostras de 0 e 50 ciclos de exposição.....	29
Figura 28:	Espectro de infravermelho das amostras de PET com 0 e 50 ciclos de exposição às microondas.....	32
Figura 29:	Densidade do PEAD ao longo dos ciclos de exposição as microondas.....	33
Figura 30:	Curvas de DSC comparativas das amostras de PEAD com 0 e 50 ciclos de exposição às microondas.....	34
Figura 31:	Curvas de TGA e DTG das amostras de PEAD com 0 e 50 ciclos de exposição as microondas.	34
Figura 32:	Curva OIT das amostras de PEAD com 0 e 50 ciclos de exposição as microondas.....	35
Figura 33:	Espectro de infravermelho das amostras de PEAD com 0 e 50 ciclos de exposição as microondas.....	35
Figura 34:	Densidade do PVC ao longo dos ciclos de exposição as microondas.....	36

Figura 35:	Curvas de TGA das amostras de PVC com 0 e 50 ciclos de exposição as microondas.....	37
Figura 36:	Curvas de DTG das amostras de PVC com 0 e 50 ciclos de exposição as microondas.....	37
Figura 37:	Curvas de DSC das amostras de PVC com 0 e 50 ciclos de exposição as microondas.....	38
Figura 38:	Espectro de infravermelho das amostras de PVC com 0 e 50 ciclos de exposição as microondas.....	39
Figura 39:	Densidade do PP ao longo dos ciclos de exposição as microondas.....	39
Figura 40:	Curvas de DSC e OIT comparativas das amostras de PP com 0 e 50 ciclos de exposição as microondas.....	40
Figura 41:	Curvas de TGA e DTG das amostras de PP com 0 e 50 ciclos de exposição as microondas.....	41
Figura 42:	Espectro de infravermelho das amostras de PP com 0 e 50 ciclos de exposição as microondas.....	41
Figura 43:	Densidade do PS ao longo dos ciclos de exposição às microondas.....	42
Figura 44:	Curvas de TGA e DTG das amostras de PS com 0 e 50 ciclos de exposição as microondas.....	43
Figura 45:	Curva DSC das amostras de PS com 0 e 50 ciclos de exposição as microondas.....	43
Figura 46:	Espectro de infravermelho das amostras de PS com 0 e 50 ciclos de exposição as microondas.....	44

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1:	Características dos principais polímeros commodities.....	14
Tabela 2:	Características das embalagens utilizadas no forno de microondas.....	18
Tabela 3:	Resultados da análise térmica de DSC do PET.....	30
Tabela 4:	Resultados da análise térmica de TGA do PET.....	31
Tabela 5:	Viscosidade intrínseca e massa volumétrica do PS obtidos pela técnica de viscosimetria.....	33
Tabela 6:	Informações obtidas pela curva de DSC do PEAD.....	34
Tabela 7:	Informações obtidas pela curva de DSC e DTG do PP.....	40
Tabela 8:	Viscosidade intrínseca e massa volumétrica do PS obtidos pela técnica de viscosimetria.....	42
Tabela 9:	Informações obtidas pela curva de DTG e DSC do PS.....	43

1. INTRODUÇÃO

Na sociedade atual em que cada vez mais o tempo é uma variável escassa, o forno de microondas se tornou um aliado na correria contra o tempo do dia-a-dia. Com o desenvolvimento da tecnologia e de novos materiais, as embalagens poliméricas ganharam grande espaço na indústria alimentícia, porém por parte dos consumidores ainda há certa incerteza e desconfiança na hora de utilização dessas embalagens.

Os materiais poliméricos substituíram as embalagens metálicas e cerâmicas rapidamente (a partir da metade do século XX), devido a diversidade de formas, volumes e designer que estes materiais podem apresentar. As principais vantagens dos polímeros são: a barreira contra vapores e gases (propriedade importantíssima para armazenagem de líquidos e bebidas gaseificadas), a capacidade de poder agüentar baixas e altas temperaturas sem perder as suas propriedades (como no caso de embalagens de alimentos congelados), a baixa densidade (que faz com que o gasto com transporte e combustível sejam reduzidos), a facilidade de processamento e o baixo custo da matéria-prima.

Porém não foram somente os polímeros que ampliaram a sua área de aplicação, os fornos de microondas atualmente possuem outras funções além de cozinhar ou aquecer os alimentos. Estes aparelhos já são utilizados na sinterização de peças cerâmicas, na vulcanização de borrachas, em reações de polimerização, em lixiviamento de metais, etc. Além dos fornos de microondas industriais possuírem freqüências variáveis, dispositivos para controle de temperatura e pressão, eles podem ser projetados e construídos com as dimensões e a funcionalidade desejados.

Por isso, neste trabalho tem-se como objetivo compreender melhor a interação das microondas com as embalagens poliméricas. Com esse intuito, o trabalho foi dividido em duas etapas. Na primeira parte, tem-se como objetivo determinar alguns fatores que podem influenciar a eficiência de aquecimento do material quando exposto à radiação. Os parâmetros estudados foram: altura e área da base da embalagem, volume de líquido contido no recipiente e a utilização de tampa. Na etapa B, o objetivo era de verificar qual polímero utilizado em embalagens alimentícias entre o PET, PEAD, PVC, PP e PS apresentariam maior resistência à degradação por microondas, quando expostos à radiação por 50 ciclos, de 90 segundos cada, Para caracterizar o material exposto as microondas, foram realizadas análises físicas (picnometria e aparência das amostras), análises térmicas (Calorimetria Exploratória

Diferencial, Análise Termogravimétrica e Tempo de Oxidação Indutivo), análise química (Espectroscopia de Infra-vermelho) e análise reológica (viscosimetria).

2. OBJETIVOS

Objetivo geral

Este trabalho de pesquisa tem como objetivo avaliar o grau de degradação dos polímeros convencionais usados em embalagens de alimentos quando submetidos ao efeito das microondas.

Objetivos específicos:

- a) Determinar as condições ótimas de aquecimento no microondas usado;
- b) Determinar os parâmetros ótimos da embalagem;
- c) Avaliar a eficiência do material da embalagem no aquecimento;
- d) Avaliar a embalagem convencional ótima de maior resistência à degradação por microondas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Fornos de microondas

A forma de aquecer e cozinhar os alimentos foram drasticamente alterados pelo rápido tempo de preparo e da economia de energia envolvida no processo de cozer por microondas. Alguns anos atrás, estes eletrodomésticos eram considerados um luxo desnecessário acessível a poucos. Atualmente os aparelhos de microondas se tornaram um bem de consumo essencial para um mundo cada vez mais acelerado.

Uma microonda digital convencional como pode ser visto na Figura 1, é basicamente constituído pelos seguintes itens:

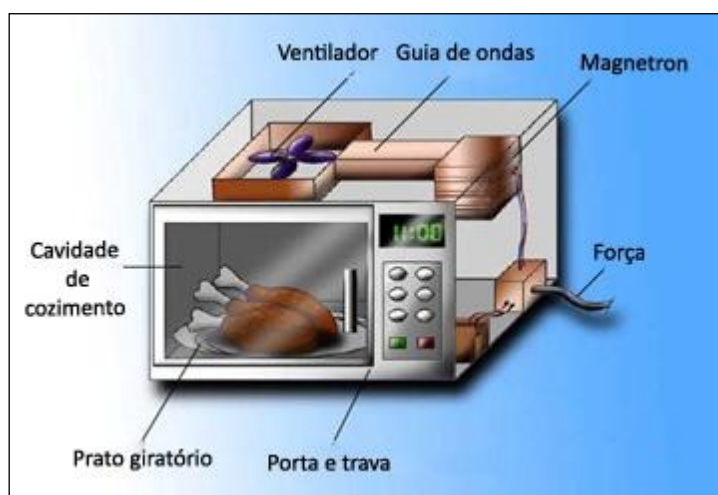


Figura 1: Exemplo de forno de microondas convencional com destaque aos seus componentes mais usuais (1).

- **Cabo de força:** Faz a conexão do aparelho a uma tomada.
- **Fonte de alta tensão:** É um circuito formado por um capacitor, um diodo e um transformador, que tem a função de converter energia elétrica de baixa tensão em energia com tensão suficientemente alta, para alimentar o magnetron satisfatoriamente;
- **Painel de controle:** Local onde se escolhe a função, o tempo de preparo e/ou a potência no qual o forno irá operar;
- **Magnetron:** Válvula responsável pela formação das microondas;
- **Guia de ondas:** Conduz as ondas eletromagnéticas até a câmara de cozimento;
- **Câmara de cozimento:** Cavity do forno onde as ondas são refletidas e ricocheteiam até serem absorvidas pelo alimento. A câmara normalmente é formada por aço ou alumínio pois estes são materiais refletores de microondas.

- **Prato giratório:** Localizado no interior da câmara de cozimento é geralmente fabricado de vidro e é a peça responsável pela distribuição homogênea das microondas pelo alimento.
- **Porta:** Possui um mecanismo de trava que é acionado quando a porta do forno é aberta subitamente antes de finalizar o tempo de cozimento programado. Além disso, internamente é constituída por uma janela transparente que contém uma grade metálica, com orifícios de diâmetro menor que o comprimento de onda utilizado no forno. Este dispositivo de segurança impede o vazamento das microondas para o exterior do forno (2).

3.1.1 Histórico

Em 1945, o Doutor Percy L. Spencer, engenheiro da Raytheon Corporation, trabalhava em um projeto de construção de magnetrons para radares. Em certo dia, ele percebeu que a barra de chocolate que estava no seu bolso havia derretido. Intrigado, Dr. Spencer tentou uma nova experiência. Desta vez, ele colocou alguns grãos de pipoca próximos ao magnetron, e surpreendentemente, percebeu que a pipoca estourava dentro da bolsa na qual os grãos estavam armazenados. Na manhã seguinte, continuando com os experimentos, Spencer decidiu colocar um ovo próximo ao tubo. Após alguns segundos, o ovo começou a tremer fortemente, devido ao aumento rápido da pressão interna, consequência da elevada temperatura que o alimento estava atingindo (3). A partir deste momento, Spencer concluiu que o chocolate, a pipoca e o ovo aqueceram devido à exposição à baixa densidade de energia de microondas. As experiências continuaram e Spencer, então, desenvolveu uma espécie de caixa metálica, que continha uma abertura na qual a energia de microondas era alimentada. A energia que entrava na caixa era incapaz de escapar, criando um campo eletromagnético de alta densidade. Quando o alimento foi colocado no interior da caixa e a energia provida das microondas circundou o alimento, a temperatura do mesmo subiu muito rapidamente.

A idéia descrita acima foi trabalhada pela equipe de Engenheiros do Dr. Spencer e em 1945 a Raytheon entrou com um pedido de patente propondo que as microondas poderiam ser usadas para cozinhar alimentos (4). Em 1947, as primeiras unidades de aparelhos de microondas industriais, chegaram ao mercado dos Estados Unidos. Os equipamentos eram gigantescos, medindo aproximadamente 1,70m de altura e pesando mais de 750 Kg, além do preço que custava entre US\$ 2.000 e US\$ 3.000 (5-6). Para completar, o tubo de magnetron tinha que ser refrigerado com água, ou seja, também era necessário realizar instalações hidráulicas.



Figura 2: Um dos primeiros modelos de forno de microondas industrial da Raytheon (7).

As vendas iniciais dos fornos foram decepcionantes, porém, logo em seguida foram realizados aperfeiçoamentos e outras melhorias que tornaram o forno de microondas mais leve e confiável. Além do desenvolvimento de um magnetron refrigerado a ar. Dessa forma, rapidamente os fornos foram aceitos pela população movimentando um mercado milionário. Entre 1952 e 1955 (existem divergências sobre a data correta), a fabricante Tappan (empresa concorrente Japonesa) introduziu o primeiro modelo de microondas doméstico, representado na Figura 2, que custava em torno de US\$ 1.295 (8). Porém, em 1967 a Raytheon introduziu no mercado o primeiro forno de microondas de bancada. Este modelo, apresentado na Figura 3, custava menos de US\$ 500,00, era de menor tamanho, mais seguro e confiável que os modelos anteriores, atingindo maiores números de venda (9).



Figura 3: Primeiro forno de microondas doméstico desenvolvido pela Amana Refrigeration, filial da Raytheon (10).

Como a indústria de alimentos passara a reconhecer o potencial e a versatilidade do forno de microondas, a sua funcionalidade foi submetida a novos testes. Indústrias começaram a utilizar microondas para torrar amendoim, descongelar carnes, facilitar o processo de descasque de ostras, a secagem de cortiça, papel, couro, fumo, têxteis, cerâmicas e etc. O forno de

microondas se tornou uma necessidade no mercado comercial e as possibilidades pareciam infinitas. Em 1975, mais de nove milhões de fornos de microondas foram vendidos nos Estados Unidos. Em 2008, verificou-se que mais de 90% dos lares americanos o possuíam (11).

3.2 Ondas Eletromagnéticas

As microondas são ondas eletromagnéticas, não ionizantes, com frequências de oscilação variando entre 300 MHz e 300 GHz e comprimento de onda na faixa de 1 mm a 1 m. Como pode ser visto na Figura 4, as microondas se encontram entre as ondas de rádio e o infravermelho.

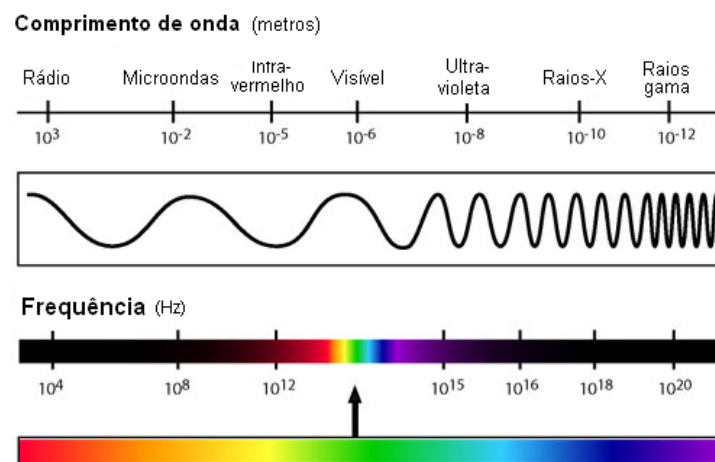


Figura 4: Representação do espectro eletromagnético apresentando a frequência e o comprimento de onda das sete principais famílias de onda existentes (12).

Para compreender o funcionamento de um forno de microondas é importante entender como as ondas eletromagnéticas são originadas. Para isso, utiliza-se um circuito elétrico constituído de uma bobina, uma bateria e um capacitor interligados por condutores originando um circuito oscilante representado na Figura 5 (13). Este tipo de circuito permite, em princípio a obtenção de uma corrente alternada de qualquer frequência. Para isso, é necessário projetar adequadamente a capacitância e a indutância do capacitor e da bobina que constituem o circuito (14).

A variação do campo elétrico (\vec{E}) é consequência de sucessivos processos de carga e descarga do capacitor. Um capacitor é constituído por duas placas metálicas, que quando estão carregadas eletricamente, Figura 5 (a), faz com que surja um campo elétrico. Durante o processo de descarga, o campo elétrico vai diminuindo de intensidade, enquanto vai surgindo um campo magnético induzido e uma corrente elétrica que atravessa a bobina gerando um campo magnético (\vec{B}) crescente, Figura 5 (b). Quando o capacitor estiver totalmente descarregado, o campo elétrico se tornará nulo e o campo magnético da bobina atingirá seu

valor máximo, Figura 5 (c). A oscilação do campo elétrico e do campo magnético com as periódicas cargas e descargas do capacitor regeneram ambos os campos dando origem as ondas eletromagnéticas.

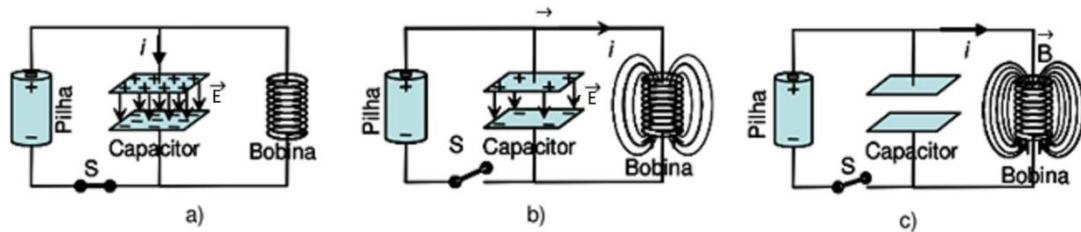


Figura 5: Circuito oscilantes capacitor, bobina, fonte. Em (a) capacitor carregado até atingir campo elétrico máximo, em (b) com a chave aberta, capacitor descarregando e em (c) capacitor completamente descarregado com campo elétrico nulo (13).

Embora, o circuito descrito acima seja eficaz para a formação de ondas eletromagnéticas, estas não tem a freqüência elevada demandada para fornos de microondas. Dessa forma, outro mecanismo para a formação de microondas de alta freqüência é requerido.

3.3 Magnetron

As duas freqüências de oscilação mais usualmente utilizadas em fornos de microondas são de 0,915 e 2,45 GHz, que correspondem ao comprimento de onda de 33,5 cm e 12,2 cm respectivamente. Estas freqüências foram especificadas em um congresso internacional com o intuito de minimizar a interferência das microondas nos serviços de comunicação como radares e telefones celulares (15).

O constituinte principal de um forno de microondas é uma válvula chamada magnetron, responsável pela formação das ondas eletromagnéticas na freqüência requerida para fornos. O princípio de funcionamento de um magnetron esta baseado no efeito de circuitos ressonantes.

Este tipo de circuito é formado pela ligação em paralelo de um capacitor e uma bobina. Quando a fonte do circuito é ativada, a corrente que passa pela bobina gera um campo magnético. Assim como um imã permanente, o \vec{B} terá um polo norte e um polo sul nas extremidades da bobina. Se o sentido da corrente que circula pela bobina for invertido ocorrerá à inversão do sentido do campo magnético. Porém se a fonte que alimenta o circuito for desligada, o \vec{B} irá diminuir gerando uma tensão na bobina que por certo período de tempo irá manter a corrente fluindo no mesmo sentido, com o intuito de impedir a diminuição do campo, preservando a energia armazenada pelo circuito. Esta capacidade de uma bobina de armazenar energia é definida como indutância.

Para o caso de um capacitor, a energia armazenada será na forma elétrica. Quando ligada a fonte de alimentação do circuito, uma das duas placas que constituem o capacitor irá se carregar negativamente e a outra positivamente. A corrente do circuito irá existir somente enquanto houver a carga e a descarga do capacitor.

Supondo que um capacitor e uma bobina sejam ligados em paralelo, o momento em que o capacitor estiver completamente carregado a corrente do circuito será nula. Porém, no instante seguinte, passará a existir uma corrente elétrica em torno da bobina, devido ao choque dos elétrons da placa negativa na placa carregada positivamente do capacitor. Neste momento, a corrente em torno da bobina é máxima e a energia é armazenada na forma energia magnética, até que a carga do capacitor se torne nula. A corrente em torno da bobina vai diminuindo com o tempo, causando a redução do campo magnético, o que acaba por induzir uma corrente no sentido contrário para recarregar o capacitor com polaridade oposta à inicial. Quando o capacitor estiver carregado, a placa negativa tornar-se positiva, e a corrente do capacitor será nula novamente. Portanto, o capacitor recebe carga provinda da bobina, por isso tem sentido contrário ao anterior. Dessa forma, quando os elétrons do capacitor novamente se chocarem com a placa carregada positivamente, o campo magnético da bobina irá aumentar (porém, com sentido oposto ao anterior). O sentido da corrente irá se inverter novamente, enquanto a intensidade do campo magnético diminui, provocando o recarregamento do capacitor, onde a corrente se tornará nula. Este ciclo se repetirá por várias vezes, produzindo uma corrente alternada no circuito. Portanto, o processo de carga e descarga do capacitor e da bobina são os responsáveis pela formação das oscilações eletromagnéticas.

Para fornos de microondas convencionais a frequência de oscilação de um magnetron é de 2,45GHz. Estas válvulas são basicamente constituídas por ânodo, cátodo, antena e ímãs permanentes, conforme pode ser visto na Figura 6.

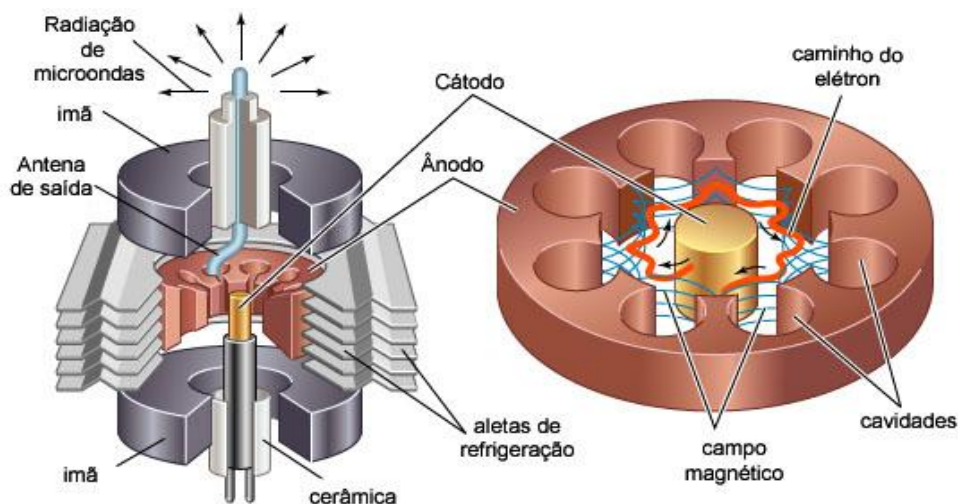


Figura 6: Constituintes básicos de um magnetron (16).

O ânodo é um constituinte metálico oco que contém um número par de aletas na sua cavidade que apontam na direção do cátodo. O cátodo por sua vez é um filamento emissor de elétrons localizado no centro da cavidade do magnetron. A antena fica conectada a uma das aletas do ânodo e atinge a parte externa do magnetron, onde se estende até o tubo que captura e irradia a energia das ondas para a câmara de cozimento das microondas através do guia de ondas. O guia de ondas é um tubo oco retangular ou elíptico de dimensões próximas ao comprimento de onda utilizado no forno. O tubo é fabricado com materiais metálicos que tenham a propriedade de refletir e direcionar as microondas até a câmara de cozimento.

A parede da cavidade ressonante se comporta como uma série de bobinas, enquanto as aletas têm o papel de capacitores. Conforme a corrente elétrica circunda a cavidade ressonante e as aletas há a formação de campos magnéticos variáveis, enquanto entre os espaços que separam as aletas existe a formação de campos elétricos. Assim sendo, a cavidade e as aletas têm a função de um circuito ressonante, com valores de indutância e capacitância muito baixos, que fazem com que sejam emitidas ondas eletromagnéticas de alta frequência de oscilação.

3.4 Cozimento por microondas

Um campo elétrico tem a capacidade de polarizar as cargas dos materiais e ou alimentos. Porém, essa polarização não consegue acompanhar as rápidas mudanças do campo elétrico. É por este princípio que os alimentos são aquecidos e ou cozidos. Os principais tipos de polarização existentes são (17):

- Polarização de elétrons: Originada por mudanças de posições dos elétrons em torno do núcleo;

- Polarização atômica: Causada por mudanças de posições do núcleo devido a uma distribuição não uniforme das cargas na molécula.
- Polarização por orientação: Deve-se a reorientação dos dipolos permanentes devido o efeito de um campo elétrico.
- Polarização de cargas espaciais: Ocorre quando o material possui elétrons livres, cuja distribuição é limitada pela superfície do grão.

Na faixa de freqüência de microondas o principal mecanismo de polarização é por orientação do dipolo, pois a energia requerida pelo elétron e pelo átomo é muito maior do que pode ser produzida pelas freqüências de microondas. Quando a radiação é aplicada no material, o campo elétrico e magnético oscilam rapidamente, cerca de $2,4 \times 10^9$ por segundo (em uma freqüência de 2,45 GHz). Porém, as moléculas não conseguem responder rapidamente a essa mudança de direção do (\vec{E}), o que acaba originando fricção entre as moléculas levando ao aquecimento do material (18). Na Figura 7, pode ser visualizada a tentativa do dipolo de uma molécula polar em orientar-se na direção do campo elétrico.

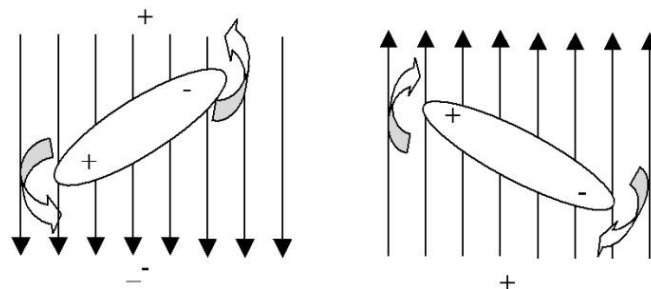


Figura 7: Representação da mudança de orientação do dipolo de uma molécula polar com a inversão do campo elétrico.

Outro mecanismo de aquecimento por microondas é a condução iônica. Ele ocorre quando as microondas de baixa freqüência interagem com uma solução contendo íons, que acaba movendo-os, a longas distâncias. Como consequência os íons colidem entre si causando a conversão de energia cinética em térmica. Se a concentração dos íons aumentar, maior será o número de colisões e por consequência mais rapidamente o calor será produzido (19; 20) .

De acordo com a interação que o material apresenta com as microondas, ele pode ser classificado em um dos quatro grupos descritos abaixo:

1. Transparente ou material de baixa perda: As microondas atravessam o material sem ocorrer perdas;

2. Condutor: Reflete as ondas eletromagnéticas sem que ocorra penetração no interior do material;
3. Materiais de alta perda ou absorção: Absorvem as microondas e dissipam a energia eletromagnética na forma de calor. Porém essa dissipação depende do valor do fator de perdas dielétrica de cada material (21);
4. Materiais constituídos de duas ou mais fases com diferentes propriedades dielétricas: A onda eletromagnética pode interagir, seletivamente, com a fase que apresenta maior perda dielétrica sem ter interação significativa com a fase de baixa perda (22).

3.5 Embalagens poliméricas

Os polímeros vêm sendo cada vez mais utilizados na indústria alimentícia, desde a forma de filmes ou recipientes, Figura 8. Esse aumento de consumo deve-se as excelentes características que este material apresenta como exemplo: Barreira de vapor aos gases e líquidos, a diversidade de processos de fabricação, possibilidade de selagem e fechamento, decoração tipo rótulos auto-adesivos, transparência, maquinabilidade e a viabilidade econômica (23).



Figura 8: Diversas embalagens alimentícias.

As embalagens poliméricas são ditas transparentes ou materiais de baixa perda. Como as microondas atravessam este material sem, teoricamente, interagir com o polímero, toda energia é convertida na forma de calor aquecendo o alimento. Entretanto, a diversidade de polímeros é muito ampla, por isso é necessário conhecer as temperaturas que estes materiais mantêm as suas propriedades térmicas, mecânicas e físicas. Além do estudo aprofundado a respeito da migração e da taxa de transferência de oligômeros e aditivos do polímero para o alimento (24; 25).

3.5.1 Polímeros Commodities

Os materiais poliméricos podem ser classificados como polímeros de engenharia (aqueles aplicados em condições de maior resistência mecânica, térmica e química) e em polímeros convencionais. Os convencionais ou commodities são aqueles produzidos e consumidos em maior quantidade pela sociedade, e por isso, tem maior destaque comercial. Dentre os principais encontram-se as poliolefinas (PEAD, PEBD, PP), PET, PS e PVC. Abaixo segue um apanhado das principais aplicações destes polímeros.

- **Polietileno:** Os polietilenos podem ser lineares ou ramificados, homo ou copolímeros, dependendo dos compostos que são copolimerizados com o etileno, criando uma grande diversidade de polímeros distintos.

O PEBD (Polietileno de Baixa Densidade) apresenta densidade entre 0,910 e 0,925 g/cm³. Ele é produzido submetendo o etileno a temperaturas na faixa de 150 a 200°C a uma atmosfera de 1200 atm de pressão em presença de traços de oxigênio. Este polímero é o mais utilizado na indústria alimentícia em embalagens de leite, cereais, alimentos em pó, balas e etc. Já o PEAD (Polietileno de Alta Densidade) tem densidade variando entre 0,941 a 0,965 g/cm³. O processo de obtenção ocorre a uma pressão de 40 atm e a uma faixa de temperatura entre 60°C a 160°C na presença de metais alcoilados. Este polímero é mais resistente e grosso, porém menos flexível e mais quebradiço que o PEBD. Suas aplicações na indústria alimentícia se destacam em embalagens para produtos gordurosos e úmidos como manteiga, banha, hambúrgueres e produtos sólidos com alto teor de gordura.

- **Policloreto de Vinila:** É produzido pela polimerização do cloreto de vinila com a utilização de catalisadores específicos e de plastificantes. Comparado com o polietileno tem 10 vezes menos barreira a umidade, mas 6 vezes mais barreira ao oxigênio. Sua aplicação na área de alimentos se baseia principalmente em filmes esticáveis (*stretch*), como envoltório de produtos *in natura*, em filmes termoencolhíveis, etc.
- **Polipropileno:** É obtido a partir da polimerização do propileno. Apresenta maior resistência e rigidez e menor densidade que o polietileno. O alto brilho do PP o torna adequado para utilização em embalagens de pães e doces. Também podem ser utilizados para a fabricação de garrafas, potes frascos, pacotes de salgadinho, embalagens de biscoitos e filmes para cozimento na própria embalagem (boil-in-bag).

- Poliestireno:** O poliestireno, na indústria alimentícia, é utilizado na forma de filmes. Por ser transparente, quebradiço, brilhante e com alta permeabilidade a gases, é pouco utilizado como constituinte principal de uma embalagem. Entretanto, uma variação do PS, o HIPS (Poliestireno de Alto Impacto) pode ser utilizado na produção de bandejas, copos e potes termoformados (geralmente descartáveis). Outro derivado do PS é o EPS, mais conhecido como isopor, que apresenta uma densidade extremamente baixa. Este material é utilizado, principalmente, na produção de bandejas e em caixas que necessitem de isolamento térmico.
- Polietileno tereftalato:** As embalagens de PET têm grande importância na indústria de alimentos, devido a sua elevada resistência mecânica e química e pela elevada barreira contra gases e odores. Suas aplicações vão desde recipientes para produtos de limpeza, como detergentes e amaciantes, a embalagens para armazenar produtos alimentícios como maionese, margarina, óleo de cozinha e é claro, garrafas de refrigerante (26).

Na Tabela 1, encontram-se um resumo das informações técnicas sobre os polímeros commodities, ressaltando que PO_2 refere-se a permeabilidade a oxigênio e PCO_2 a permeabilidade a gás carbônico.

Tabela 1: Características dos principais polímeros commodities.

Estrutura	Polímero	Densidade	Tg (°C)	Tf (°C)	PO_2^*	PCO_2^*
	PET	1,33-1,39	72	260	0,1	0,4
	PEAD	0,94-0,97	-120	135	0,1	0,6
	PEBD	0,91-0,93	-120	115	6,7	22,3
	PP	0,89-0,91	-10	165	2,1	6,4
	PS	1,04-1,09	100	-	7,1	38,4
	PVC	1,16-1,45	81	-	14	85,3

*Permeabilidade de embalagens na forma de filmes (em ml μ / cm² dia atm) a 10°C (27).

3.6 Degradação polimérica

Além de conhecer as propriedades físicas, químicas e mecânicas ao se selecionar uma matéria-prima polimérica para a fabricação de embalagens é importante conhecer quais os tipos de degradação que um polímero está sujeito (28).

Cisão de cadeias ou rompimento de ligações químicas: Ocorre quando uma energia de fonte externa é aplicada no polímero, e esta, é superior a energia da ligação química. A energia pode ser fornecida na forma de luz (fotólise), na forma de radiação gama (radiólise), calor (termólise) e/ou cisalhamento (rompimento mecânico).

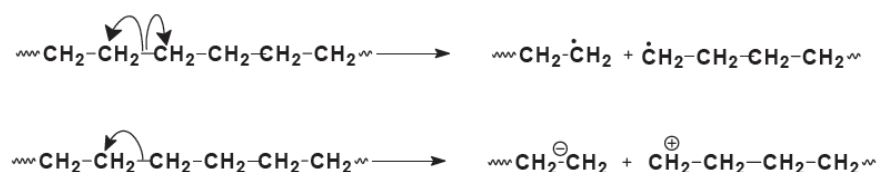


Figura 9: Representação do rompimento da ligação C-C, onde as flechas demonstram a transferência de um elétron.

- **Degradação sem cisão de cadeias:** O rompimento da ligação ocorre em um carbono da cadeia principal que possui um substituinte R (-C-R), e em seguida acontece a quebra de uma ligação carbono-hidrogênio (-C-H) que irá originar uma ligação dupla C=C, como pode ser visto na Figura 10. Esse tipo de reação é conhecido como eliminação. Neste tipo de degradação não se verifica uma diminuição da massa molar média polimérica, e sim mudanças acentuadas nas propriedades físicas e químicas, onde a característica mais facilmente percebida é a mudança de coloração do polímero.

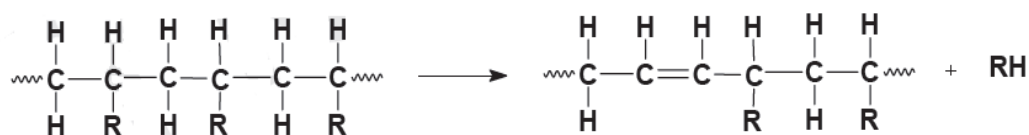


Figura 10: Mecanismo de degradação sem cisão da ligação C-C da cadeia principal.

- **Auto-oxidação:** A molécula de oxigênio é altamente reativa, devido aos dois elétrons desemparelhados no orbital de sua camada mais externa, denominado orbital antiligante. Esses elétrons fazem com que a molécula reaja rápida e espontaneamente com qualquer radical livre existente no meio ambiente, formando um radical peroxila. A auto-oxidação de polímeros é um processo auto-catalítico que ocorre em três etapas: iniciação, propagação e terminação, como podem ser visualizadas na Figura 11. A iniciação da reação pode ocorrer por defeitos na cadeia polimérica ou contaminações geradas no processo de polimerização, em atmosferas que contenham oxigênio.

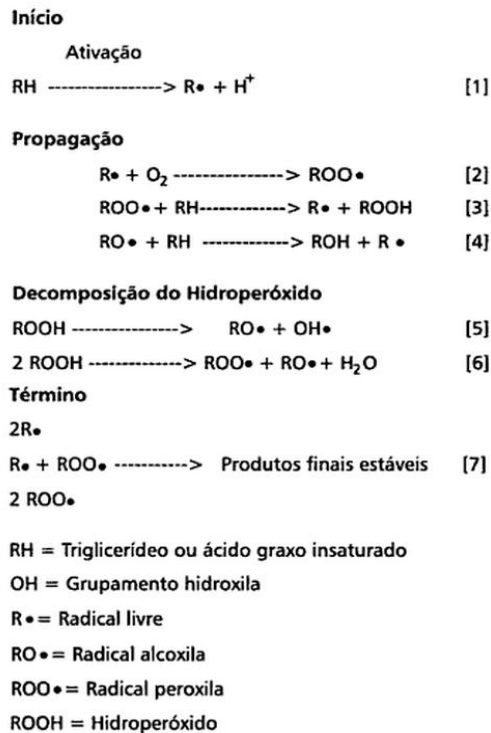


Figura 11: Mecanismo das reações de auto-oxidação de ácidos graxos proposto por Farmer (29).

- Despolimerização:** Ocorre em polímeros que possuam substituintes em um dos carbonos das unidades monoméricas repetitivas. Neste processo de degradação, o produto principal gerado é o monômero que deu origem ao polímero e macrorradicais livres. Geralmente, a despolimerização ocorre através de uma cisão aleatória de ligações C-C, que necessita de altas temperaturas para poder ocorrer. Este também é um mecanismo de degradação autocatalítico, com as etapas de iniciação, propagação e terminação, que podem ser visualizadas na Figura 12.

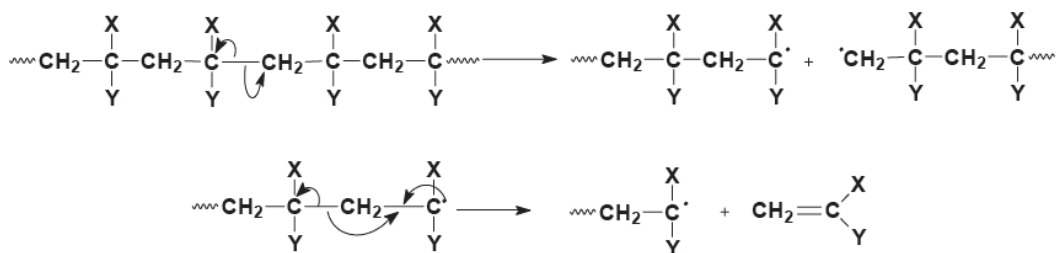


Figura 12: Mecanismo da etapa de iniciação e propagação da reação de despolimerização do polímero, a partir da quebra aleatória de uma ligação C-C da cadeia principal.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi dividido em duas etapas, A e B. Na parte A, foram estudados quatro parâmetros que poderiam influenciar na eficiência do aquecimento do alimento por ação das microondas. Já na etapa B, realizou-se um estudo comparativo do grau de degradação de algumas embalagens poliméricas quando expostas a microondas por um determinado período de tempo.

4.1 Materiais e equipamentos

Os materiais usados neste estudo foram embalagens convencionais de PET, PEAD, PP, PS e PVC provenientes de garrafas de refrigerante, garrafa de álcool, pote de sorvete, pote para armazenagem de bolos e pote transparente, respectivamente, todos pós-consumo.

Os equipamentos utilizados durante a Etapa A e B foram:

- DSC: TA Instruments.
- TGA: TA Instruments.
- FTIR-ATE: Spectrum 100, Perkin Elmer.
- Balança de precisão da marca Precisa, modelo XT220A, massa máxima de 220 g e erro de 0,0001g.
- Banho para viscosímetro SL 159.
- Viscosímetro Ostwald 100 (PP e PEAD) e 150 (PET).
- Microondas Philips com potência nominal de 700W.

4.2 Procedimento experimental

ETAPA A

Para a primeira etapa deste trabalho, tinha-se o interesse de analisar alguns parâmetros que poderiam influenciar o comportamento de uma embalagem polimérica sob a ação de microondas. Para realizar este estudo optou-se pela utilização de garrafas PET (Polietileno

tereftalato) devido a sua grande diversidade de formas e tamanhos, e também pela abundância destas embalagens. Na Tabela 2, apresentam-se as condições em que as embalagens foram ensaiadas.

Tabela 2 – Características das embalagens utilizadas no forno de microondas.

Amostra	Garrafa de PET	Parâmetro de avaliação			
		Altura	Volume do recipiente	Volume de água	Uso de tampa
A	Coca-cola	15,0 cm	2 L	100 mL	Não
B	Coca-Cola	7,5 cm	2 L	100 mL	Não
C	Fonte-Ijuí	7,5 cm	5 L	100 mL	Não
D	Charrua	7,5 cm	0,5 L	100 mL	Não
E	Coca-Cola	7,5 cm	2 L	100 mL	Não
F	Coca-Cola	7,5 cm	2L	400 mL	Não
G	Coca-Cola	7,5 cm	2 L	100 mL	Não
H	Coca-Cola	7,5 cm	2 L	100 mL	Sim

Para dar início aos experimentos foram coletados garrafas de água e refrigerantes com volume de 0,5; 2,0 e 5,0 L, Figura 13. Foram retirados os rótulos e a tampa dessas embalagens e em seguida as mesmas foram lavadas com água e detergente para eliminar os possíveis resíduos de alimentos existentes. Em seguida as garrafas foram cortadas com o auxílio de um estilete na altura específica para cada ensaio realizado, como descrito na Tabela 2, anteriormente.



Figura 13: Embalagens ensaiadas para estudo dos quatro parâmetros. Da esquerda para direita: garrafas de PET com altura de 7,5cm e 15,0 cm; 7,5 cm e 7,5cm correspondentes aos volumes de 2L, 2L, 5L e 0,5L respectivamente.

Para cada parâmetro estudado foram utilizadas oito garrafas. Por exemplo, para verificar o efeito da altura do recipiente, quatro garrafas foram cortadas à altura de 7,5 cm e as outras quatro a altura de 15 cm. O estudo realizado foi baseado na análise da eficiência do aquecimento assim como o comportamento do recipiente exposto a diferentes doses de radiação de microondas. Para este trabalho denominou-se como **ciclo**, cada vez que um recipiente foi colocado no forno de microondas e exposto a radiação por 90 segundos (tempo selecionado para atingir uma temperatura da água maior que 80°C). A primeira amostra

(recipiente de 7,5 cm de altura) foi submetida à exposição a microondas uma única vez pelo tempo de residência de 90 segundos. A segunda amostra foi exposta 5 vezes a radiação, a terceira 20 vezes e o último recipiente 50 vezes, ou seja: 1, 5, 20 e 50 ciclos de exposição. O mesmo procedimento foi realizado para os recipientes de 15 cm de altura, e para os outros parâmetros estudados.

Para cada amostra (embalagem) ensaiada, mediu-se a temperatura antes e após exposição a microondas do líquido (água) contido no recipiente como o auxílio de um termômetro. Com isto avaliou-se se alguns dos parâmetros estudados tiveram influência na eficiência do aquecimento do líquido determinado pela temperatura final que o líquido atingiu.

ETAPA B

Nesta etapa deste trabalho tinha-se como objetivo de verificar o grau de degradação e/ou comportamento de diferentes embalagens poliméricas quando expostas à radiação de microondas. Dessa forma, foram ensaiados quatro polímeros distintos, além do PET analisado na Etapa A. As embalagens ensaiadas foram: Pote de sorvete (Polipropileno), garrafa de álcool (Polietileno de alta densidade), pote transparente (Policloreto de vinila) e embalagem de armazenamento de bolos (Poliestireno) que podem ser visualizadas na Figura 14.



Figura 14: Embalagens ensaiadas na Etapa B deste trabalho.

Todas as embalagens descritas acima foram lavadas, secas e expostas à radiação por 1, 5, 20 e 50 ciclos, conforme ocorreu na Etapa A. Porém, nesta parte do trabalho em vez de se utilizar quatro amostras (recipientes do mesmo material da embalagem), foi utilizada uma única amostra (embalagem de cada polímero), para que o efeito da composição, processo de fabricação (lote), cristalinidade, e outras propriedades não influenciassem os resultados obtidos. Uma vez que é sabido que essas características do material podem influenciar a relação do polímero com a radiação. Como foi utilizado apenas um recipiente (embalagem de

cada material polimérico), uma amostra era cortada do recipiente conforme o número de ciclos era completado (1, 5, 20 e 50 ciclos, os pedaços eram recolhidos para posterior avaliação. Para mensurar a temperatura atingida pelas microondas colocou-se junto com o polímero um copo contendo água, para dessa forma verificar se a potência do microondas manteve-se constante em todos os ciclos de ensaio.

4.3 Caracterização

- **Propriedades físicas:**

Nas amostras da Etapa A, foi realizado um acompanhamento das modificações do aspecto físico do polímero através de imagens em todos os parâmetros ensaiados.

As amostras das etapas A e B foram submetidas ao ensaio de picnometria, baseado na norma ASTM P-MB-1160, para verificar qual a relação da densidade do polímero com o número de ciclos de exposição a microondas. A densidade do polímero é obtida a partir da equação 1 (23):

$$\rho_P = \frac{\rho_L(m_S - m_O)}{(m_L - m_O) - (m_{SL} - m_S)} \quad (1)$$

Onde ρ_P refere-se à densidade do polímero, ρ_L a densidade do líquido, m_L a massa do picnômetro cheio de líquido, m_{SL} a massa do líquido mais o polímero, m_S a massa do picnômetro mais o polímero e m_O corresponde a massa do picnômetro vazio.

- **Propriedades reológicas:**

Utilizou-se também a técnica de viscosimetria para a determinação da massa molar viscosimétrica média do polímero antes e após o contato com a radiação. Utilizou-se o viscosímetro de Ostwald, onde a partir do tempo que a solução polimérica leva para escoar de certo ponto a outro, pode ser determinado os valores de viscosidade: específica (η_{esp}), relativa (η_{rel}), específica reduzida ($\eta_{esp\ red}$), inerente (η_{iner}) e intrínseca (η). Com essas informações é possível traçar um gráfico de viscosidade versus concentração do líquido. A partir das equações de Huggins (2) e de Kraemer (3), obtêm-se as informações necessárias para calcular a massa molecular (M_v) do polímero a partir da equação 4, onde K e a são parâmetros específicos do polímero, solvente e temperatura.

$$\eta_{esp\ red} = \frac{\eta_{esp}}{C} = [\eta] + K'[\eta]^2 C \quad (2)$$

$$\eta_{iner} = \frac{\ln \eta_{rel}}{C} = [\eta] + K''[\eta]^2 C \quad (3)$$

$$[\eta] = k(Mv)^a \quad (4)$$

- **Propriedades térmicas**

Como descrito anteriormente, para todas as etapas deste trabalho onde os polímeros tiveram contato com as microondas, fez-se a mensuração da temperatura com o auxílio de um termômetro, para posterior cálculo da potência do forno de microondas. Além disso, para as Etapas A e B as amostras foram analisadas por Calorimetria Exploratoria Diferencial (DSC) com taxa de aquecimento de 10°C/min, na faixa de temperatura de 25 à 280°C. Já na Etapa B, as amostras passaram também por Análise Termogravimétrica (TGA), com taxa de aquecimento de 20°C/min, em atmosfera inerte de nitrogênio, faixa de temperatura de 25 à 600°C.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para um melhor entendimento do trabalho, os resultados são mostrados em duas etapas:

Etapa A: Avaliação da influência dos parâmetros do recipiente plástico na eficiência do aquecimento do alimento por ação das microondas.

Etapa B: Avaliação comparativa do grau de degradação de algumas embalagens poliméricas quando expostas a microondas por um determinado período de tempo.

5.1 ETAPA A: Análise dos parâmetros do recipiente de PET

5.1.1 Altura do recipiente

O primeiro parâmetro estudado foi à altura do recipiente de PET (garrafas de 2L com volume de água de 100 mL). Na Figura 12 são apresentados os resultados da temperatura da água armazenada em recipientes de PET de diferentes alturas após exposição no forno de microondas, onde se observa que as amostras de 7,5 cm de altura apresentaram temperaturas superiores (89-93°C) do que as amostras de 15 cm (86-89]C) até o quinto ciclo, porém mostrou instabilidade na temperatura, isto é houve um decréscimo da temperatura da água de 10°C ao longo dos 50 ciclos de exposição a microondas. Já no caso dos recipientes de 15 cm de altura, observa-se uma estabilidade maior na temperatura.

Este fato pode ser justificado pela retração sofrida pelas embalagens, sendo mais notório na de menor volume, devido à energia fornecida pelo forno de microondas e principalmente pelo aquecimento do líquido. E quando era removida do forno para medição da temperatura esta sofria um decréscimo maior, pois o volume da água estava próximo da borda superior do recipiente, permitindo perda de calor. No caso das embalagens de maior altura, observa-se estabilidade na temperatura, isto devido, ao calor armazenado que é mantido por maior tempo, uma vez que, polímeros geralmente são materiais isolantes. O que é verificado no momento de medição da temperatura, onde a temperatura da água dos recipientes de 7,5 cm perde calor para o ambiente muito mais rapidamente do que dos recipientes de 15 cm por apresentar maior barreira com o meio.

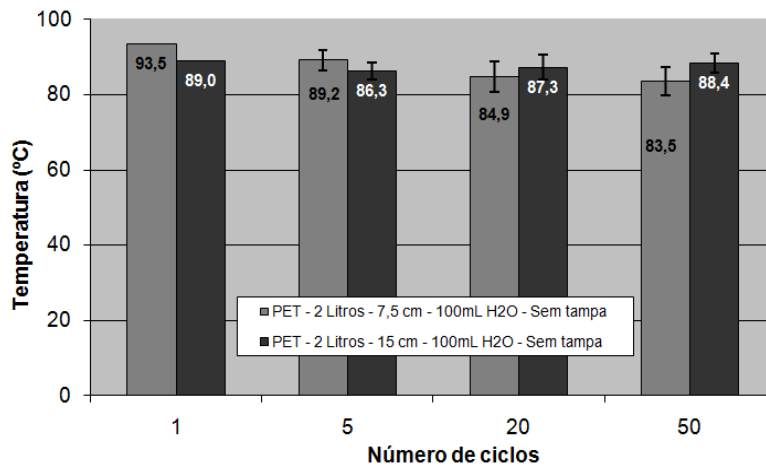


Figura 15: Temperatura da água contida nos recipientes de 7,5 cm e 15 cm de altura após ciclos de exposição a microondas.

Na Figura 16 abaixo, se percebe a retração e a sutil deformação ocorrida na parte superior dos recipientes de 7,5 cm de altura após os 50 ciclos de exposição às microondas. Associado a estas características verificou-se uma maior rigidez do material tanto para as amostras de 7,5 cm quanto para as de 15 cm.



Figura 16: Recipiente de 7,5 cm de altura antes e após 50 ciclos de exposição às microondas.

5.1.2 Volume do recipiente

O segundo parâmetro estudado na Etapa A, foi o volume do recipiente de PET (garrafas de água mineral de 0,5 e 5L) onde foram mantidos a altura e volume de água constante (7,5 cm e 100mL). Os resultados da temperatura da água após exposição, nos dois volumes de recipientes avaliados, não apresentaram variação considerável como mostrado na Figura 17. Isto leva a concluir que o volume da amostra teve pouca influência no aquecimento do material e sim a altura do recipiente como visto anteriormente. Uma vez que as amostras de 0,5 e 5,0L apresentaram praticamente a mesma temperatura ao longo dos 50 ciclos na altura de 7,5 cm.

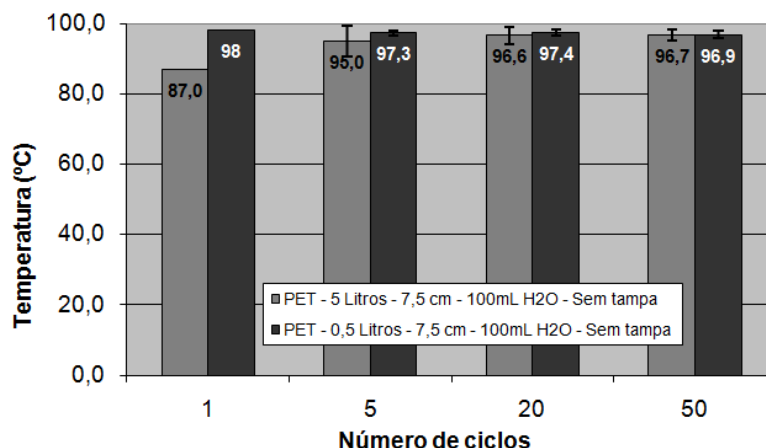


Figura 17: Temperatura da água contida nos recipientes de garrafas de PET de volume 0,5 e 5,0 L após a exposição às microondas.

Nas Figuras 18 e 19, pode ser visto passo-a-passo a alteração do aspecto físico das amostras das garrafas de PET de 0,5 e 5,0 L ao longo dos ciclos de exposição. Diferentemente do que ocorreu para as amostras ensaiadas no parâmetro 1, provindas de garrafas da Coca-Cola (2L), onde a retração e a deformação foram menos perceptíveis.

Observa-se que desde o primeiro ciclo as amostras já apresentaram contração e uma grande deformação, mais evidente, no caso das amostras de 5,0 L.

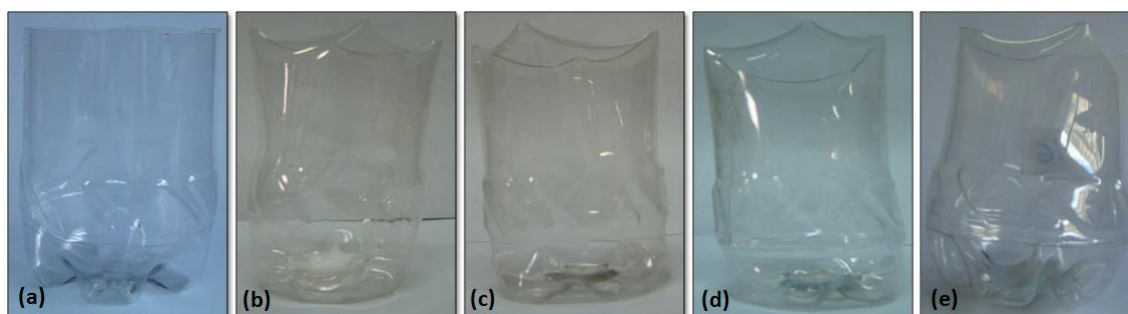


Figura 18: Aspecto físico das amostras de 0,5 L após: (a) 0, (b) 1, (c) 5, (d) 20 e (e) 50 ciclos de exposição às microondas.

A diferença de comportamento entre os recipientes deu-se ao longo dos ciclos. Uma vez que, para as amostras provindas de garrafas de 5,0 L, a deformação e a retração ocorreu na primeira exposição às microondas e aparentemente manteve-se constante ao longo dos posteriores 49 ciclos. Porém, para as amostras provindas de recipientes de 0,5 L, a contração gradativamente foi tornando-se mais evidente ao longo das exposições.

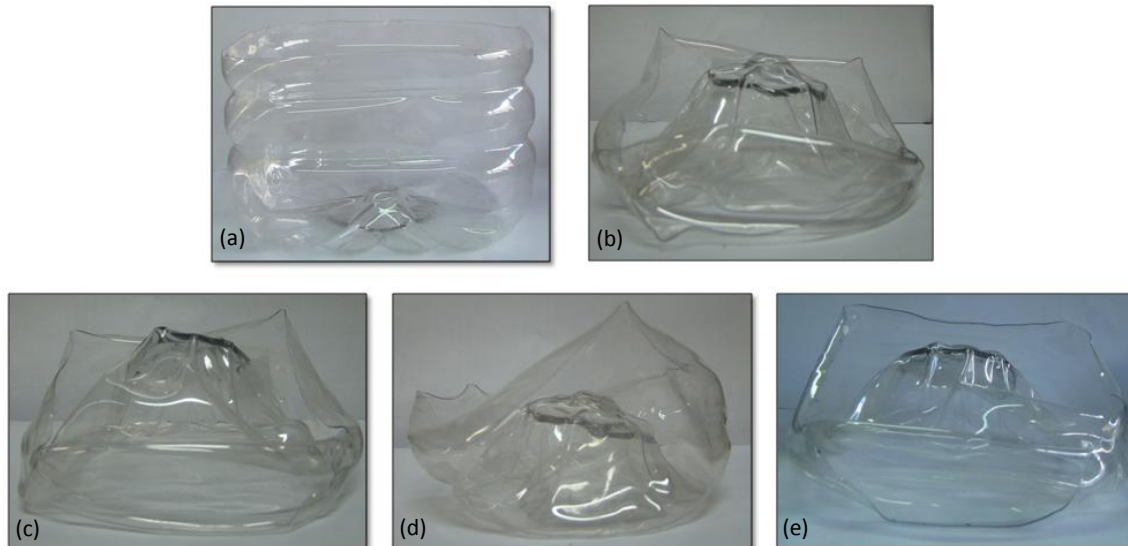


Figura 19: Aspecto físico das amostras de 5,0 L após: (a) 0, (b) 1, (c) 5, (d) 20 e (e) 50 ciclos de exposição as microondas.

Na Figura 20, pode ser melhor visualizado a mudança drástica dos volumes das amostras dos recipientes antes e após os 50 ciclos exposição as microondas, onde além da redução do volume, observa-se que a amostra da garrafa de 5L apresentou deformação completa.



Figura 20: Comparativo das dimensões do recipiente de PET antes e após a exposição às microondas. Amostras providas de garrafas de (a) 0,5 L e em (b) 5,0 L.

5.1.3 Volume de água no recipiente

O terceiro parâmetro estudado neste trabalho foi o volume da água contida no recipiente (garrafa de PET de 2L e altura de 7,5 cm). Nos ensaios anteriores, a quantidade de líquido utilizado em cada ciclo de análise foi de 100 mL, porém, para este ensaio foram utilizados dois volumes de água de 100 e 400 mL. Na Figura 21, apresenta-se o comparativo das temperaturas da água ao longo dos 50 ciclos. Como já era esperado, a temperatura do recipiente com maior volume de líquido, apresentou menor valor (uma diferença de aproximadamente 40°C) quando comparada com a amostra que continha menor volume. Isso se deve ao fato de que como há um maior volume de água, significa que há uma maior quantidade de moléculas de água e por conseqüência de dipolos, que devem oscilar e orientar-se na direção do campo

elétrico proporcionado pelas microondas. Por isso, um maior período de tempo de exposição à radiação é requerido para que o líquido atinja temperaturas mais elevadas. Além do que, como o calor por condução necessário é proporcional à massa de material, é necessário maior tempo de exposição para atingir a quantidade de calor requerida para elevar a temperatura do líquido.

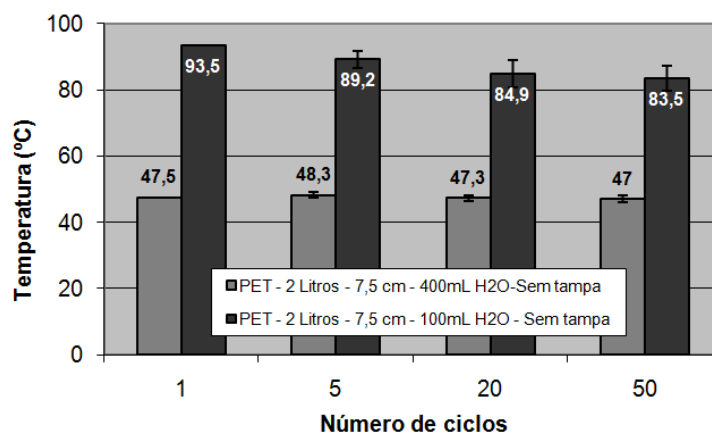


Figura 21: Temperatura da água avaliada (100 e 400 mL) contida nos recipientes de garrafas de PET de volume 2,0 L após a exposição às microondas.

A temperatura atingida pelos recipientes que continham 400 mL de água, em média, foi de 47,3°C. Essa temperatura é bem abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) do PET, que normalmente é de 72°C. Isso justifica porque as amostras que continham maior volume de líquido mantiveram-se com as dimensões constantes durante os 50 ciclos. O mesmo comportamento não ocorreu para as amostras que continham 100 mL de água, como pode ser observado na Figura 16. Neste caso a temperatura final média do líquido após 50 ciclos foi de 83,5°C, obviamente superior a T_g do PET. Isto pode justificar porque ocorreram retração e deformação dos recipientes ao longo das exposições a radiação, já que nesse caso as moléculas tinham liberdade para se movimentarem e se rearranjarem.

5.1.1.1 Uso de tampa no recipiente

O último parâmetro estudado neste trabalho foi à utilização de tampas (garrafas de PET de 2L, altura de 7,5 cm e volume de líquido de 100 mL). Para tampar as amostras, foram cortados fundos de garrafas na altura de 4,0 cm e os mesmos foram acoplados nas amostras de 7,5 cm, como pode ser visto na Figura 22. Os resultados para este parâmetro ficaram parcialmente dentro do esperado, pois para as amostras a partir do quinto ciclo a temperatura do líquido tampado foi superior as amostras destampadas como podem ser visto na Figura 23. Porém nos ciclos iniciais de exposição, a temperatura das amostras destampadas foram superiores. Uma

possível justificativa para temperaturas não tão altas do líquido tampado seria a falta de vedação da tampa com o recipiente. Por isso, seria necessário o desenvolvimento de uma forma de vedação mais eficiente para poder corroborar os resultados obtidos.



Figura 22: Demonstração de como a tampa foi acoplada na amostra.

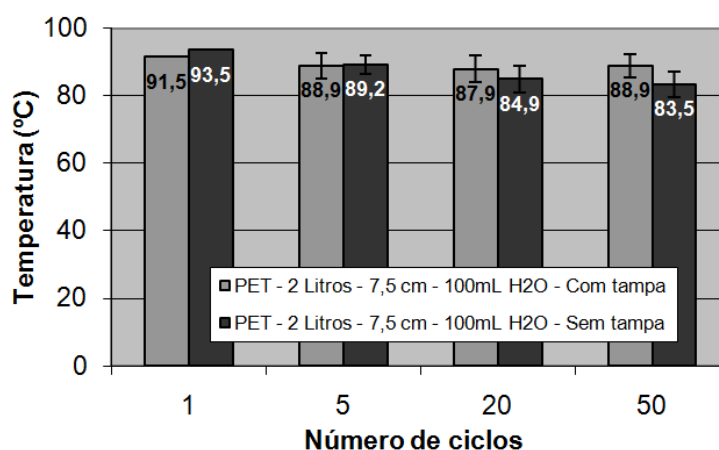


Figura 23: Temperatura da água contida nos recipientes de garrafas de PET, com e sem tampa, após a exposição às microondas.

5.2 ETAPA B: Avaliação da degradação de embalagens poliméricas

5.2.1 Degradação do PET

5.2.1.1 Análise física dos recipientes de PET

Como foi descrito anteriormente, as embalagens que armazenavam água (0,5L e 5,0L) apresentaram uma grande deformação e retração mostradas nas Figuras 24-26. Além dessas características, após as exposições, também foi possível verificar o esbranqueamento e/ou amarelamento da base dos recipientes testados (parte inferior das garrafas), como pode ser visualizado nas Figuras 24 e 25. De acordo com a literatura, existem regiões de pontos quentes que interagem de forma mais acentuada com as microondas, atingindo dessa forma uma temperatura superior. Quando as amostras com o fundo leitoso são direcionadas a uma

lâmpada elétrica, verifica-se claramente um tom amarelado, que é sinal de degradação e que será confirmado pelas análises térmicas e reológicas.

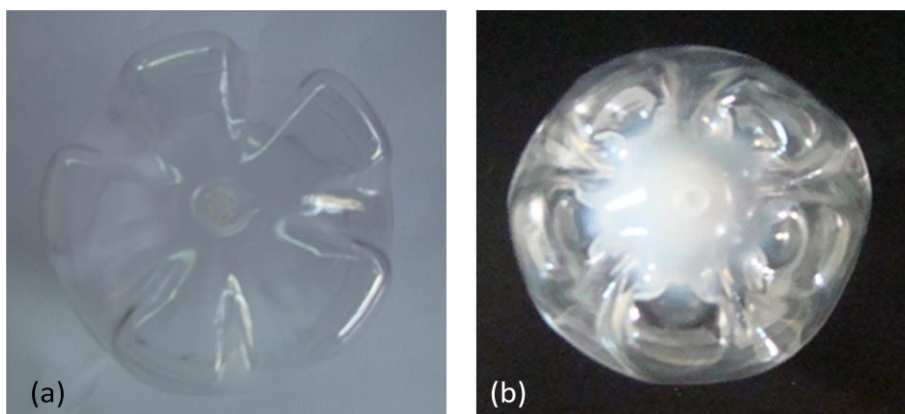


Figura 24: Vista inferior das garrafas de 0,5 L. Em (a) amostra com 0 ciclos e em (b) 50 ciclos de exposição as microondas.

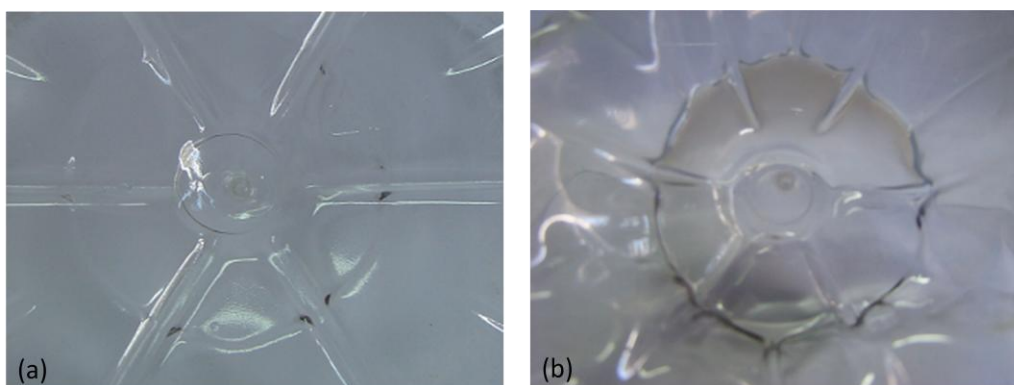


Figura 25: Vista inferior das garrafas de 5,0 L. Em (a) amostra com 0 ciclos e em (b) 50 ciclos de exposição as microondas.

Na Figura 26, apresentam-se as imagens comparativas das embalagens (garrafa de refrigerante de 2L). Diferentemente, dos recipientes de 0,5 L e 5,0 L, percebe-se que não há mudança de cor (amarelamento) nas amostras após os 50 ciclos de exposição.

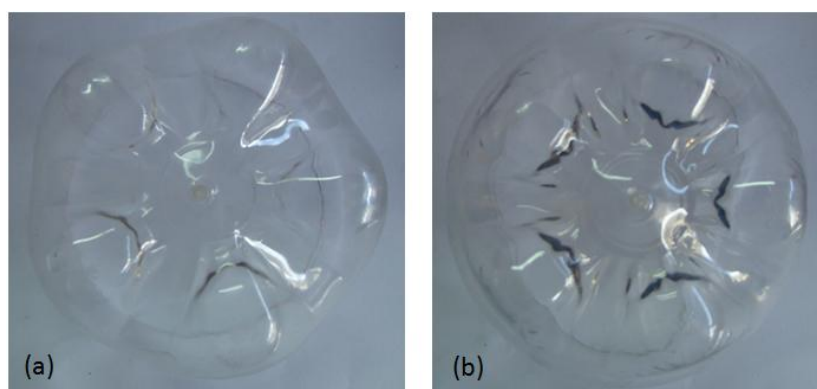


Figura 26: Vista inferior das garrafas de 2,0 L. Em (a) amostra com 0 ciclos e em (b) 50 ciclos de exposição as microondas.

Continuando com a análise das propriedades físicas do PET, apresenta-se na Figura 27, os valores de densidade das amostras antes e após exposição, obtidos pela técnica de picnometria. Percebe-se novamente que a garrafa de água de 5,0 L após os 50 ciclos de exposição a microondas teve um pequeno aumento na densidade, comportamento contrário ao do recipiente de 2 L, na qual houve um decréscimo.

Entretanto, era esperado que a densidade das amostras aumentasse, uma vez que a degradação do polímero implicaria na diminuição do volume livre entre as cadeias poliméricas, resultando em um melhor empacotamento. No caso da garrafa de 0,5 L os valores de densidade não apresentaram diferença significativa. O que pode explicar esse comportamento contrário ao esperado podem ser a grande deformação e retração sofrida pelas amostras, que poderiam provocar uma aproximação das moléculas, mas sem ocorrência de ordem a longas distâncias. Estes resultados levaram a recorrer a outras análises mais específicas do comportamento térmico destes materiais que são mostradas a continuação.

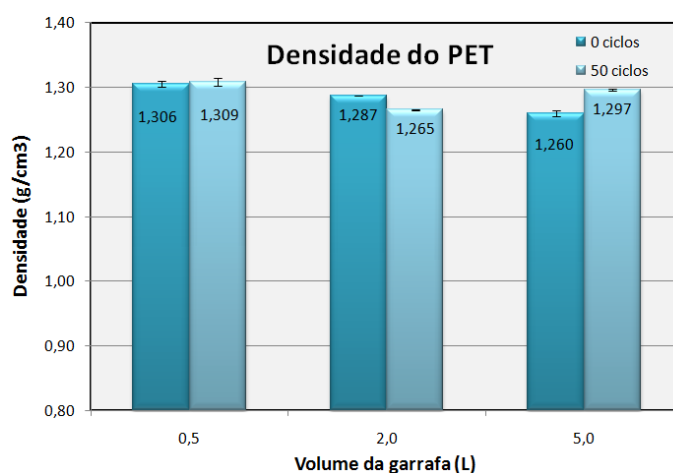


Figura 27: Densidade das embalagens de PET para amostras de 0 e 50 ciclos de exposição.

5.2.1.2 Análise térmica dos recipientes de PET

Com o intuito de avaliar a mudança de comportamento das amostras de PET e sua possível degradação quando submetidas à ação das microondas foram realizadas análises térmicas de DSC e TGA.

Na Tabela 3 são mostrados os resultados da análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) das amostras dos recipientes de PET testados, onde é possível ressaltar a mudança de dois parâmetros muito importantes, a temperatura de transição vítrea (T_g) e o grau de cristalinidade (X_c).

Tabela 3: Resultados da análise térmica de DSC do PET.

Amostra	Garrafa de PET	Tg (°C)	Tf (°C)	ΔH_f (J/g)	Xc (%)
F	Garrafa de água 0,5L – 0 Ciclos	72,67	244,36	42,74	30,53
B	Garrafa de água 0,5L – 50 Ciclos	101,14	243,96	39,76	28,40
D	Garrafa de Coca-Cola 2,0L – 0 Ciclos	72,61	243,82	39,96	28,54
A	Garrafa de Coca-Cola 2,0L – 50 Ciclos	94,75	245,84	43,00	30,71
E	Garrafa de água 5,0L – 0 Ciclos	74,38	244,31	41,07	29,34
C	Garrafa de água 5,0L – 50 Ciclos	95,95	243,07	38,48	27,49

Observa-se que todas as amostras de PET após 50 ciclos de exposição apresentaram um aumento acentuado da Tg em aproximadamente de 20 a 30°C quando comparado às amostras sem exposição, sendo que o maior aumento foi apresentado pelas amostras das garrafas de 0,5L. Estes resultados também foram confirmados pelo aumento da rigidez do material. Em relação ao grau de cristalinidade (Xc) foi possível verificar um aumento deste parâmetro somente na amostra de PET de 2L após 50 ciclos de exposição. O aumento do Xc das amostras de PET de 2L pode ser explicado por duas hipóteses: a amostra apresenta maior alinhamento das cadeias poliméricas (característico das garrafas de refrigerante de maior propriedade de barreira para gases); ou numa segunda hipótese, que a amostra tenha apresentado início de degradação hidrolítica, originada pela exposição às microondas e ao aquecimento da água, na qual algumas macromoléculas sofreram cisão, e com o tratamento térmico estas tiveram um melhor empacotamento, provocando dessa forma um aumento das regiões cristalinas.

Outro resultado importante retirado da Tabela 3 é a diminuição do grau de cristalinidade das amostras de embalagens de água (0,5 L e 5,0 L). Este resultado explica o amarelamento sofrido pelas amostras, uma vez que, se o grau de cristalinidade está diminuindo é sinal de que os cristalitos do polímero estão se desmanchando e por consequência as macromoléculas estão se quebrando, ou seja, está ocorrendo a degradação da cadeia polimérica e esta não conseguem se empacotar de forma eficiente, resultando em um aumento de regiões amorfas presentes no polímero.

Na Tabela 4 são mostrados os resultados da análise de termogravimetria (TGA) das amostras dos recipientes de PET testados, onde é possível verificar as temperaturas dos picos dos diversos estágios de decomposição das amostras de PET obtidas pelas curvas de DTG. Observa-

se que a amostra de PET de 2L, após 50 ciclos de exposição, apresentou um aumento das temperaturas dos picos (temperatura onde a cinética de decomposição é máxima) em aproximadamente 30 a 40°C. Já as amostras de PET das garrafas de 0,5 e 5L, após exposição, apresentaram uma diminuição da temperatura dos picos dos diversos estágios de decomposição em aproximadamente 5 a 20°C.

Estes resultados mais uma vez confirmam que as amostras de PET de 0,5 e 5L apresentaram maior degradação térmica, pois a instabilidade térmica após exposição a microondas indica que a cadeia polimérica tem maior quantidade de regiões amorfas. E, por outro lado, o deslocamento à direita da temperatura dos picos das amostras de PET de 2L, poderia ser explicado, pelo aumento do grau de cristalinidade, originado preferencialmente pela degradação hidrolítica (já que todas estas amostras foram testadas com água), favorecendo uma maior resistência térmica, que dificulta o desmanchamento das regiões cristalinas.

Observa-se também que na amostra de PET de 2L adicional avaliada, exposta a 50 ciclos, porém sem água (amostra G), houve um aumento da temperatura do primeiro pico de 11°C, menor que o aumento obtido com a amostra exposta com água (amostra A). Este fato pode ser explicado pela ausência de água, que poderia ser mais um parâmetro que aumenta o grau de degradação do material e assim eleva o grau de cristalinidade do polímero.

Tabela 4: Resultados da análise térmica de TGA do PET.

	Amostra	Pico 1		Pico 2		Pico 3		Pico 4	
		T (°C)	Massa %	T (°C)	massa %	T (°C)	Massa %	T (°C)	massa %
F	Garrafa - 0,5L 0 Ciclos	446,25	84,73	x	x	549,43	13,81	X	x
B	Garrafa - 0,5L 50 Ciclos	438,27	27,71	461,57	56,52	548,62	9,769	555,23	5,107
D	Garrafa - 2,0L 0 Ciclos	429,79	28,61	445,05	52,58	555,20	13,7	X	x
A	Garrafa - 2,0L 50 Ciclos	457,25	67,52	485,79	6,25	575,09	6,664	X	x
G	Garrafa - 2,0L 50 Ciclos S.L.	441,03	82,76	x	x	554,40	14,59	X	x
E	Garrafa - 5,0L 0 Ciclos	442,18	24,67	422,2	59,25	563,06	13,98	X	x
C	Garrafa - 5,0L 50 Ciclos	438,19	44,42	443,43	39,98	551,19	9,203	555,68	5,526

5.2.1.3 Análise química dos recipientes de PET

Na Figura 28, apresenta-se os espectros das amostras de PET de 2L com 0 e 50 ciclos, obtidos por espectroscopia de infra-vermelho. Percebe-se o aumento pronunciado da intensidade dos picos dos grupos funcionais característicos em todas as regiões do espectro do PET após exposição. As bandas correspondentes à faixa de 800 cm^{-1} referem-se ao anel aromático para-dissubstituído, a região de 1715 cm^{-1} está relacionada com a frequência de oscilação do grupo carbonila e as faixas de 3100 e 2950 cm^{-1} são referentes aos carbonos com hibridização sp^2 e sp^3 presentes na estrutura molecular do PET, assim como os grupos hidroxilas que também são visualizados nesta banda.

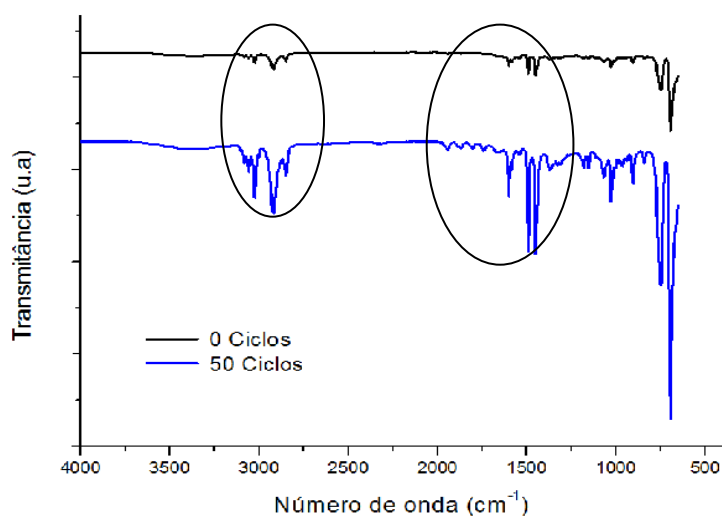


Figura 28: Espectro de infravermelho das amostras de PET com 0 e 50 ciclos de exposição às microondas.

5.2.1.4 Análise reológica dos recipientes de PET

Com o intuito de avaliar qual a variação de massa molar média ocorrida no polímero antes e após a exposição às microondas foram realizados ensaios de viscosimetria. Para o PET provindo de garrafas de refrigerante de 2L de volume, o procedimento do ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM D4603.

Na Tabela 5, apresentam-se os resultados obtidos, onde é possível verificar uma pequena diminuição (em torno de 1,3%) da massa volumétrica e da viscosidade do polímero com as exposições às microondas. Essa redução da massa volumétrica é coerente com os valores de densidade obtidos por picnometria que diminuíam com o aumento do número de ciclos. Isso indica a provável degradação do polímero.

Tabela 5: Viscosidade intrínseca e massa molar viscosimétrica média da amostra de PET (2L).

PET	η (g/dL)	Mv (g/mol)
0 ciclos	0,8604	23220
50 ciclos	0,8523	22912

5.2.3 Degradação do PEAD

Diferentemente dos ensaios realizados para o PET, os demais polímeros, incluindo o PEAD foram expostos à radiação de microondas sem contato com a água.

5.2.3.1 Análise física

Na Figura 29, apresenta os valores de densidade obtidos para o PEAD em diferentes doses de exposição às microondas. Verifica-se um leve decréscimo da densidade do polímero ao longo dos ciclos, resultado que poderia estar indicando que houve um pequeno aumento do volume livre entre as cadeias poliméricas, conseqüência da diminuição da cristalinidade, que é comprovada nos resultados das análises térmicas descritas a seguir.

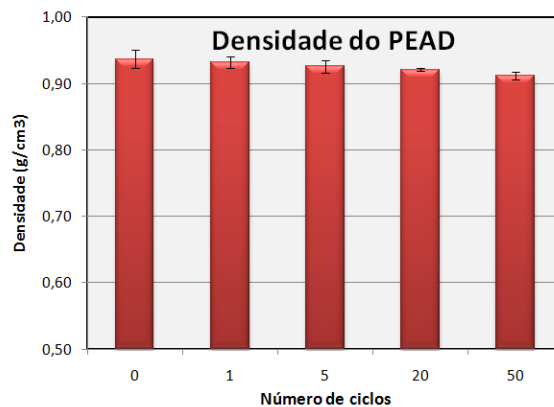


Figura 29: Densidade do PEAD ao longo dos ciclos de exposição às microondas.

5.2.3.2 Análise térmica do recipiente de PEAD

Na Figura 30 são apresentadas as curvas de DSC das amostras de PEAD a 0 e 50 ciclos de exposição, onde é possível verificar um pequeno deslocamento a esquerda da temperatura de fusão do polímero após exposição.

A partir das curvas obtidas por DSC foi possível determinar o grau de cristalinidade do PEAD, descritos na Tabela 6. Os resultados mostraram que houve uma pequena diminuição de 3% do grau de cristalinidade do PEAD após os ciclos de exposição às microondas. Este resultado confirma a pequena diminuição da densidade do polímero relatada anteriormente.

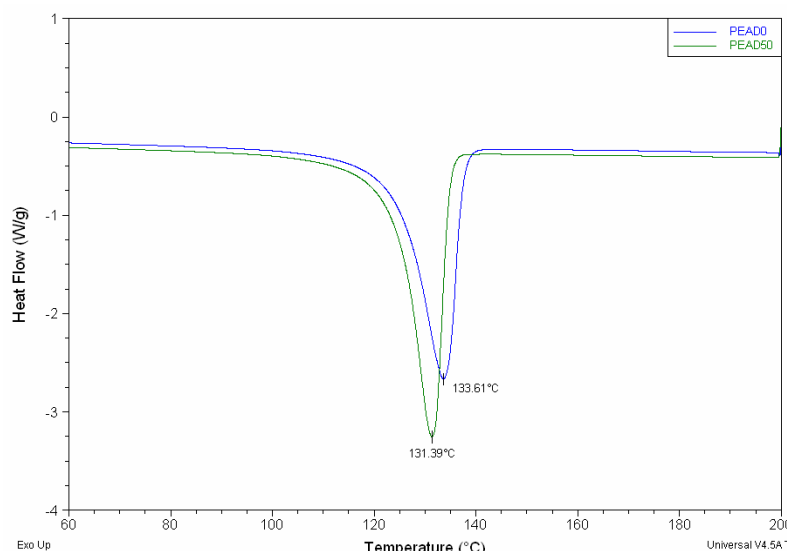


Figura 30: Curvas de DSC comparativas das amostras de PEAD com 0 e 50 ciclos de exposição às microondas.

Tabela 6: Informações obtidas pela análise térmica de DSC do PEAD.

PEAD	Tf (°C)	ΔH_f (J/g)	Xc (%)
0 Ciclos	132,13	159,3	54,4
50 Ciclos	130,94	149,5	51,0

As curvas da análise termogravimétrica são apresentados na Figura 31, onde é possível verificar que as amostras de PEAD antes e após 50 ciclos exposição não apresentou mudanças consideráveis no intervalo de temperatura avaliada.

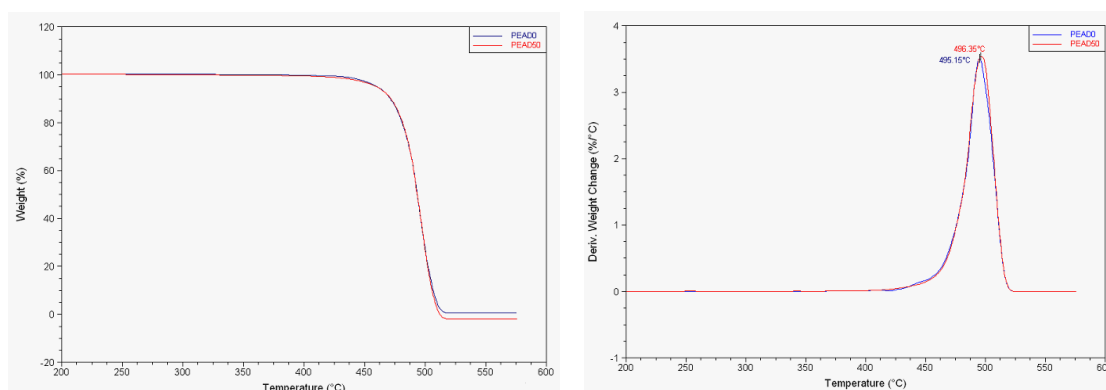


Figura 31: Curvas de TGA e DTG das amostras de PEAD com 0 e 50 ciclos de exposição às microondas.

A fim de corroborar todos os resultados obtidos para o PEAD, foi realizada a análise de tempo de oxidação indutivo (OIT) do polímero com e sem exposição a microondas. Verifica-se na Figura 32 que a amostra com 50 ciclos apresentou uma pequena variação na estabilidade ao meio oxidante (0,34 min). Este resultado, somado a todas as análises físicas e térmicas realizadas, mostra que o polímero sofreu uma pequena degradação térmica-oxidativa.

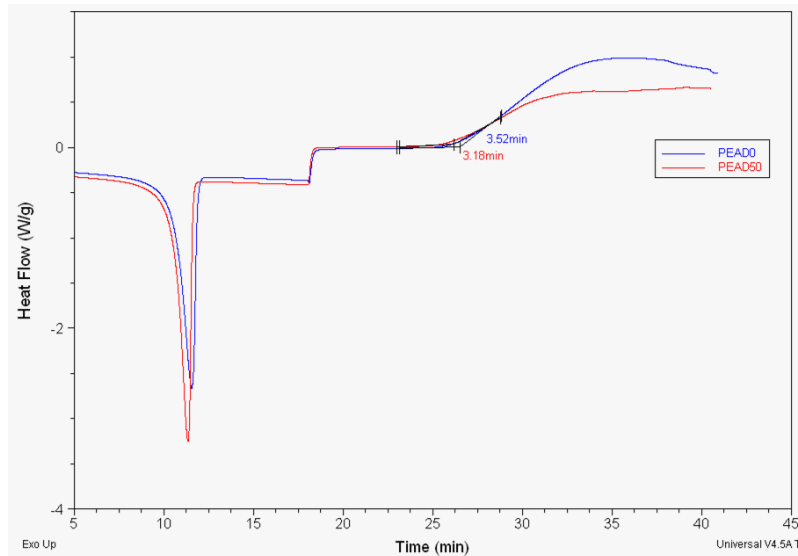


Figura 32: Curva OIT das amostras de PEAD com 0 e 50 ciclos de exposição às microondas.

5.2.3.3 Análise química do recipiente de PEAD

Na Figura 33 são apresentados os espectros de FTIR do PEAD antes e após exposição. É observado uma leve banda de 2850 e 2950 cm^{-1} referentes à ligação C-H de hibridização sp^3 e também de grupos hidroxilas provavelmente a umidade, ou formada na superfície da amostra. Na região próxima a 720 cm^{-1} é característico de deformações angulares assimétricas de cadeias com grande número de grupos CH_2 . Verifica-se também na região entre 1500 e 1700 cm^{-1} o surgimento de uma banda sutil quando o material foi exposto à radiação, correspondente aos grupos carbonilas formados.

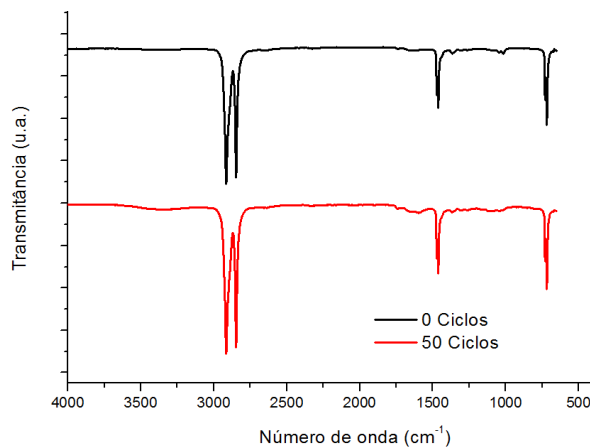


Figura 33: Espectro de infravermelho das amostras de PEAD com 0 e 50 ciclos de exposição às microondas.

5.2.3 Degradação do PVC

5.2.3.1 Análise física do recipiente de PVC

O comportamento da densidade ao longo dos ciclos de exposição às microondas da embalagem de PVC pode ser visualizado na Figura 34. Diferentemente do PEAD e do PET, a densidade do polímero foi aumentando ao longo das exposições até o vigésimo ciclo. Isso pode ser justificado pela possível migração do plastificante no polímero, que faz com que as cadeias deslizem mais facilmente umas pelas outras, diminuindo os vazios da molécula, e reduzindo dessa forma o volume livre do polímero. No 50º ciclo, entretanto, verifica-se o decréscimo da densidade, isso pode ser justificado pela possível quebra das cadeias. Porém, este tema será melhor abordado nos resultados das análises térmicas do PVC descritas a seguir.

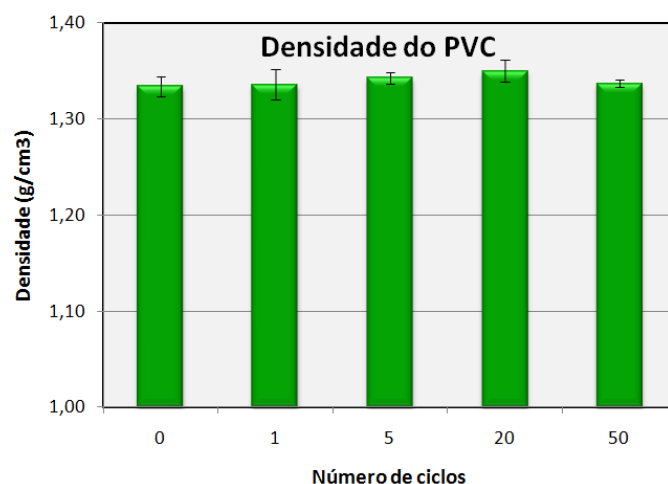


Figura 34: Densidade do PVC ao longo dos ciclos de exposição às microondas.

5.2.3.2 Análise térmica do recipiente de PVC

As análises de TGA apresentadas nas Figuras 35 e 36, mostram também que o polímero que foi exposto por 50 vezes, em períodos de 90 segundos às microondas, assim como o PET e o PEAD, obtiveram menor resistência à temperatura. O primeiro patamar sutil da curva de TGA que ocorre em 260°C corresponde a decomposição do plastificante, o segundo patamar, entre 300 a 400°C referente a decomposição do PVC. No terceiro patamar corresponde a degradação autocatalítica do PVC, pela presença do HCl liberado, formando ligações duplas que são mais difíceis de serem quebradas e por isso houve um deslocamento a direita da temperatura.

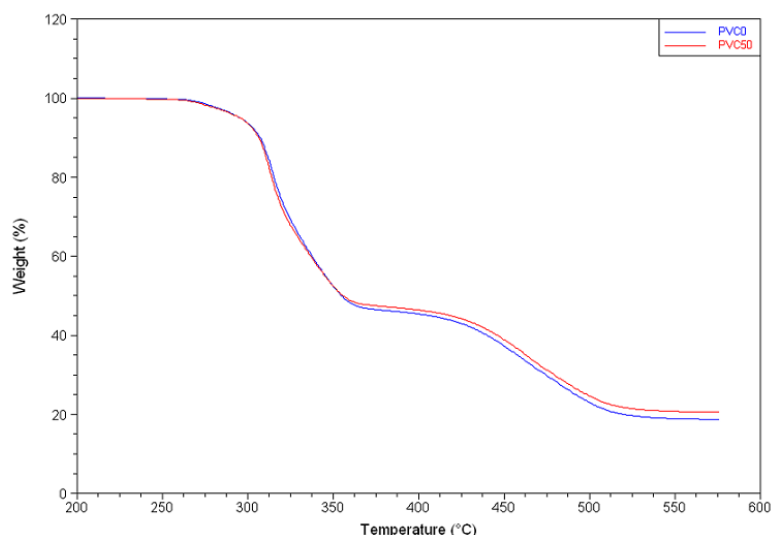


Figura 35: Curvas de TGA das amostras de PVC com 0 e 50 ciclos de exposição às microondas.

Na Figura 36 são apresentadas às curvas de DTG das amostras de PVC, onde se verifica um ombro presente no início das curvas, antes e após exposição, correspondente a temperatura de perda máxima do plastificante (269°C- 276°C). De acordo com informações obtidas por catálogos de fornecedores de PVC, verificou-se que a temperatura de fusão do DIDP, di octil ftalato muito utilizado como plastificante do PVC, inserido na formulação do polímero para melhorar o processamento do mesmo está na faixa de 256°C. Resultado que indicaria a possível presença de este plastificante no PVC analisado.

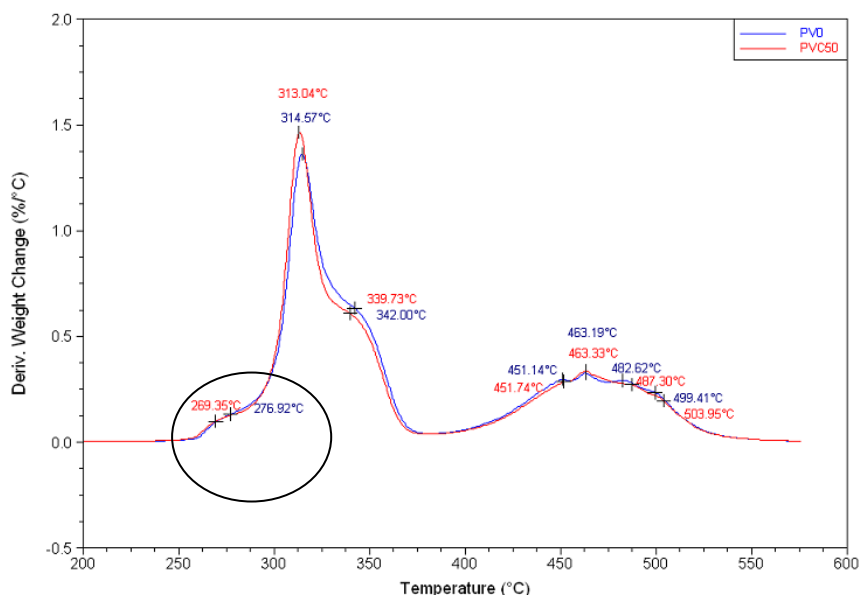


Figura 36: Curvas de DTG das amostras de PVC com 0 e 50 ciclos de exposição às microondas.

Por fim, apresenta-se na Figura 37, a análise térmica de DSC para as amostras de PVC, onde observa-se que não houve mudança na temperatura de transição vítrea (T_g) após exposição com as microondas. Também é observada em ambas curvas a presença de um pequeno pico

endotérmico que poderia ser correspondente à fusão de algum aditivo (Ester) presente no PVC.

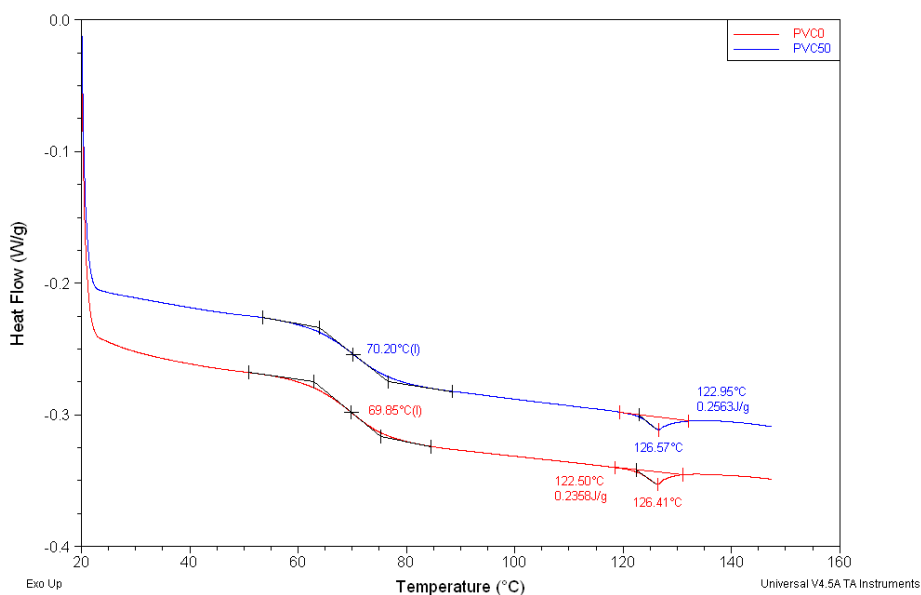


Figura 37: Curvas de DSC das amostras de PVC com 0 e 50 ciclos de exposição às microondas.

5.2.3.3 Análise química do recipiente de PVC

No espectro de infravermelho da embalagem de PVC, apresentado na Figura 38, percebe-se que as modificações do espectro foram bastante sutis para as amostras com e sem exposição às microondas. As bandas na faixa de 3000 cm^{-1} são referentes ao grupo hidroxila, já os picos entre 850 e 550 cm^{-1} são absorções de ligações C-Cl características do PVC. Através da literatura e como foi descrita nas análises de TGA e DSC, a amostra de PVC continha plastificante do tipo DIDP, que é uma substância da família dos ftalatos. Analisando-se o espectro, verifica-se que a banda de 1710 cm^{-1} oriunda da absorção dos grupos carboxilas, sofreu uma diminuição de intensidade após exposição, fato que pode estar relacionado com a eliminação do ftalato oriundo do plastificante.

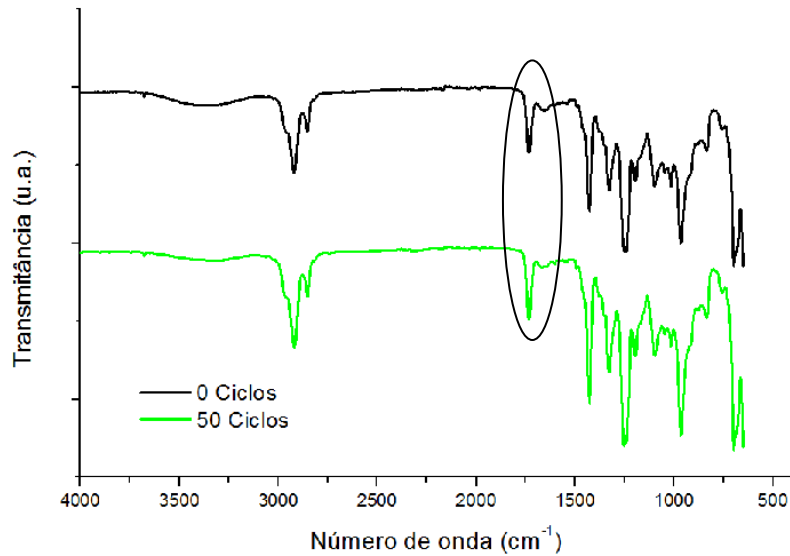


Figura 38: Espectro de infravermelho das amostras de PVC com 0 e 50 ciclos de exposição as microondas.

5.2.4 Degradação do PP

5.2.4.1 Análise física do recipiente de PP

O polipropileno, conforme pode ser observado na Figura 39, teve uma leve diminuição da densidade ao longo das exposições as microondas, assim como o recipiente de PET e de PEAD, porém esta variação pode ser considerada desprezível. Essa relativa estabilidade pode ser justificada no grupo CH₃ pendente da cadeia principal do PP, onde por efeito da temperatura e exposição tem energia suficiente para mudar de conformação e se empacotar de forma distinta, já que o polímero está bem acima da sua T_g.

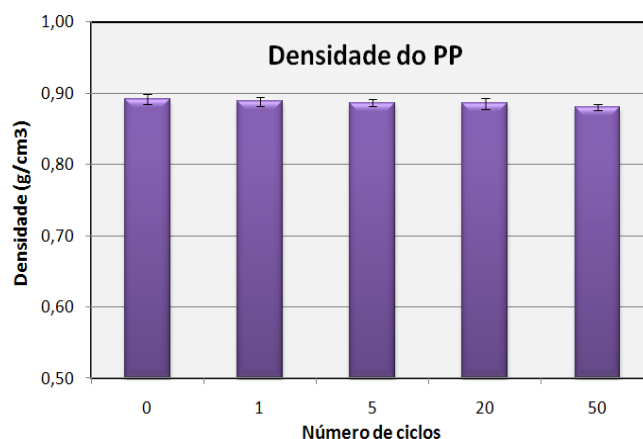


Figura 39: Densidade do PP ao longo dos ciclos de exposição as microondas.

5.2.4.2 Análise térmica do recipiente de PP

Para melhor entendimento do comportamento do PP ao longo dos ciclos de exposição, realizou-se análises térmicas de DSC, OIT e TGA do polímero, conforme pode ser observado nas Figuras 40 e 41. Considerando os resultados obtidos pelas curvas de DSC e TGA, não foi possível verificar se o material degradou pois o grau de cristalinidade, a temperatura de fusão e o tempo de oxidação indutiva praticamente não sofreram alterações nas amostras com e sem exposição as microondas como mostrado na Tabela 7.

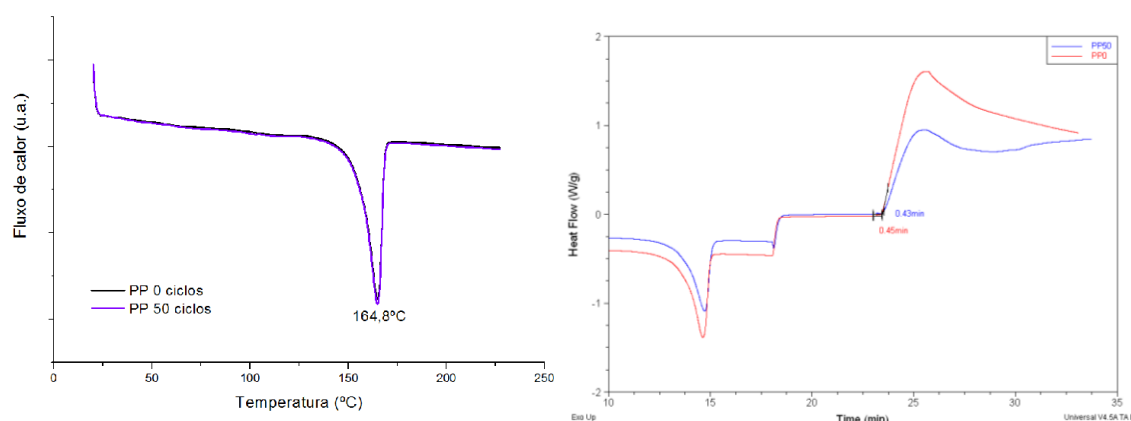


Figura 40: Curvas de DSC e OIT comparativas das amostras de PP com 0 e 50 ciclos de exposição as microondas.

Porém, na Figura 41, na curva de TGA foi possível visualizar o deslocamento da curva da amostra de 50 ciclos para a esquerda, isto é a amostra de PP teve uma diminuição na temperatura de início de decomposição no patamar inicial da curva de TGA. Correlacionado com a curva da DTG verifica-se que a temperatura onde a cinética de decomposição é máxima teve uma diminuição de 7°C em relação à amostra sem exposição. Isso indica que o tratamento térmico propiciado pela radiação de microondas diminui a estabilidade térmica do material a longo dos ciclos de exposição, sendo este resultado um indício de que o PP sofreu degradação. Para confirmação disto se faz necessário à determinação da massa molar média do polímero.

Tabela 7: Informações obtidas pela curva de DSC e DTG do PP.

PP	Tf (°C)	ΔH_f (J/g)	Xc (%)	OIT (min.)	DTG (°C)
0 Ciclos	164,84	54,50	26,1	0,45	474,92
50 Ciclos	164,88	55,53	26,6	0,43	468,73

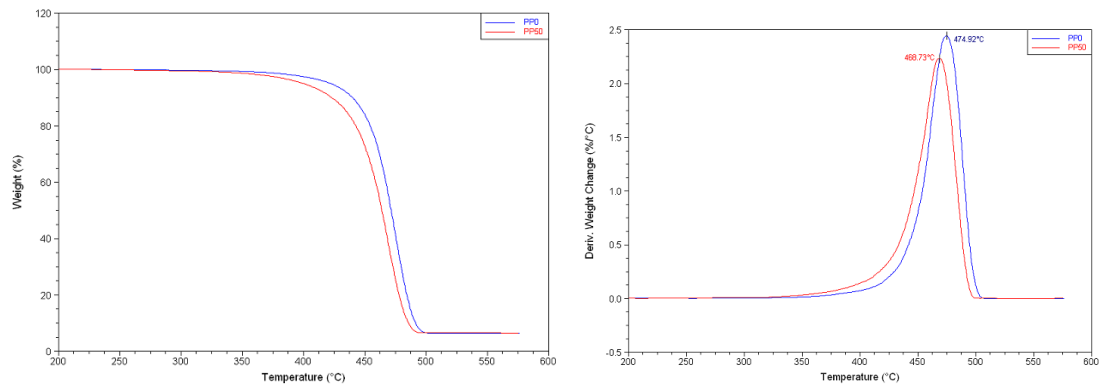


Figura 41: Curvas de TGA e DTG das amostras de PP com 0 e 50 ciclos de exposição as microondas.

5.2.4.3 Análise química do recipiente de PP

Na análise química do PP realizado pela técnica de infravermelho, Figura 42, verifica-se que os espectros das amostras com e sem exposição são muito semelhantes. Porém observa-se bandas sutilmente diferenciável das amostras expostas, como é o caso na banda de 2750 e 3000 cm^{-1} associado às bandas do grupo funcional hidroxila formado e em 1710 cm^{-1} referente ao grupo carbonila formado. Já em 1465 cm^{-1} tem-se a deformação angular simétrica do grupo CH_2 .

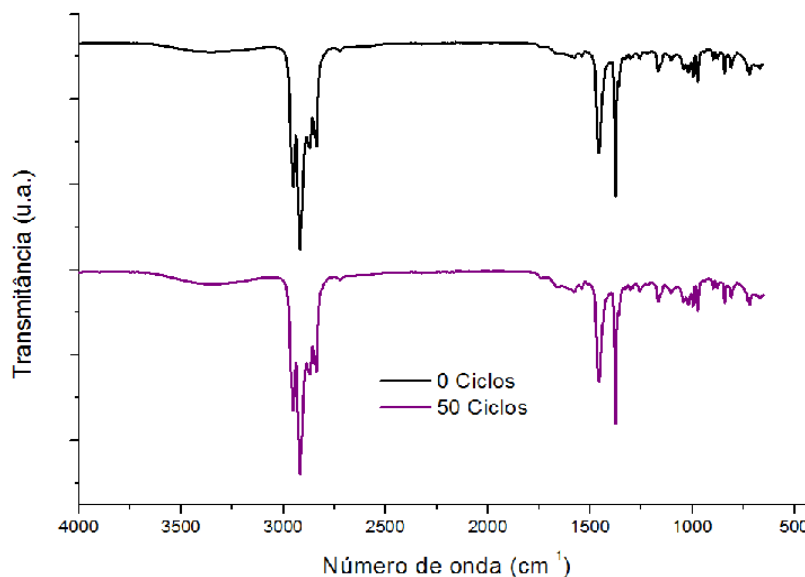


Figura 42: Espectro de infravermelho das amostras de PP com 0 e 50 ciclos de exposição as microondas.

5.2.4.4 Análise reológica do recipiente de PP

Na Tabela 8 são apresentadas as massas molares médias do PP antes e após exposição obtidos pela técnica de viscosimetria e usando a equação de Mark Hovink-Sakurada, onde é observado que a massa molar média (M_v) do PP após 50 ciclos de exposição teve uma diminuição. Resultado que confirma os resultados de TGA e FTIR, que o PP sofreu degradação.

Tabela 8: Viscosidade intrínseca e massa volumétrica do PS obtidos pela técnica de viscosimetria.

PP	Equação	η	Mv	Média η	Média Mv
0 ciclos	Huggins	0,9413	82.303	0,9311	81.192
	Kraemer	0,9209	80.080		
50 ciclos	Huggins	0,8804	66.030	0,8709	70.169
	Kraemer	0,8613	74.308		

5.2.5 Degradação do PS

5.2.5.1 Análise física do recipiente de PS

O mesmo comportamento dos outros polímeros, (com exceção do PVC) foi apresentado para o PS em relação à densidade ao longo dos ciclos de exposição, Figura 43. O PS apresenta um grupo lateral bastante volumoso, o anel aromático, que reduz a rotação da cadeia e o número de conformações que o polímero pode assumir. Dessa forma a redução de densidade pode estar relacionada, com o grade volume livre entre as cadeias, uma vez que o polímero é amorfo.

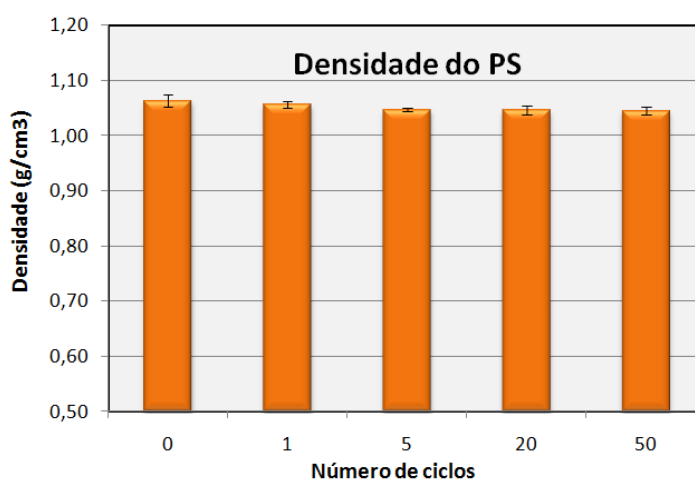


Figura 43: Densidade do PS ao longo dos ciclos de exposição às microondas.

5.2.5.2 Análise térmica dos recipientes de PS

Nas curvas de TGA e DSC para o polímero com e sem exposição as microondas, Figuras 44 e 45, não apresentaram variação considerável, conforme pode ser melhor visto na Tabela 9. Entretanto, as pequenas variações na temperatura de transição vítrea pode ser justificado, pelo PS ter assumido uma conformação na qual o anel aromático não consegue rotacionar tão facilmente tornando a cadeia ligeiramente mais rígida, e portanto, com maior Tg. Dessa forma conclui-se que a interação do PS com as microondas, não degradou o material, e sim mudou a conformação molecular do mesmo.

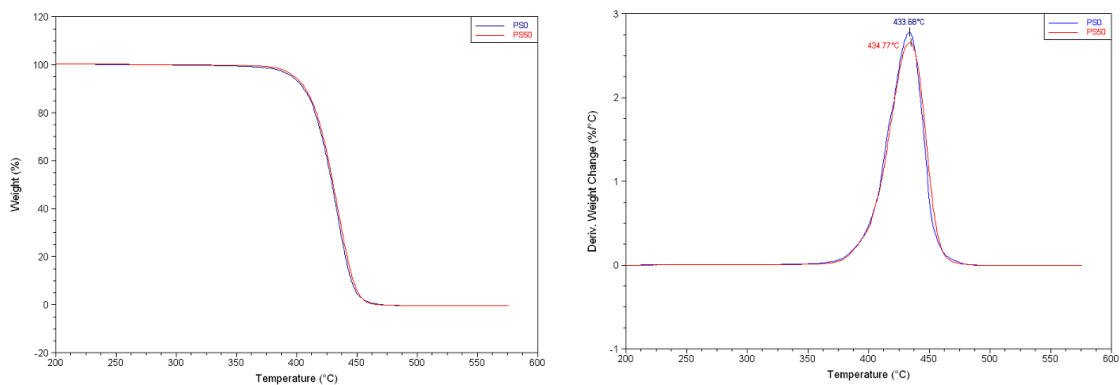


Figura 44: Curvas de TGA e DTG das amostras de PS com 0 e 50 ciclos de exposição as microondas.

Tabela 9: Informações obtidas pela curva de DTG e DSC do PS.

PS	DTG (°C)	Tg (°C)
0 Ciclos	433,68	104,89
50 Ciclos	434,77	104,48

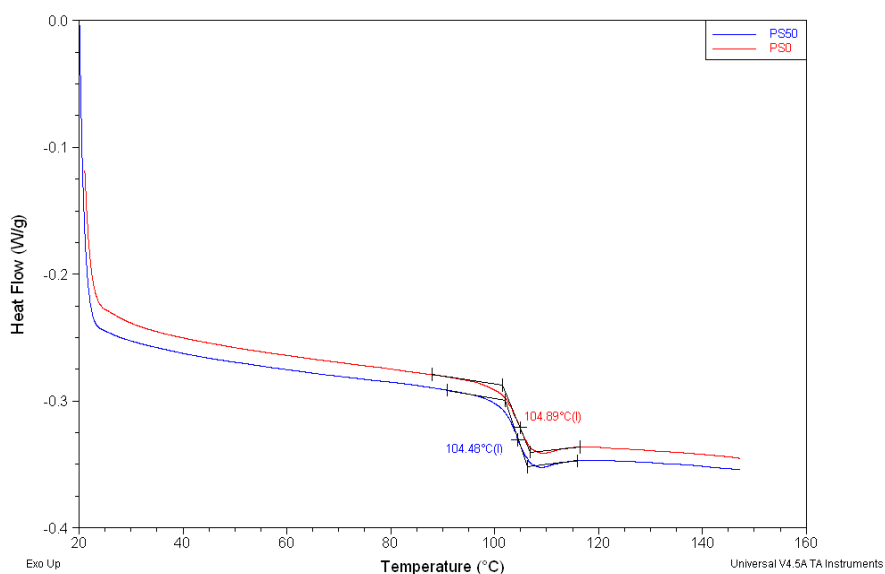


Figura 45: Curva DSC das amostras de PS com 0 e 50 ciclos de exposição as microondas.

5.2.5.3 Análise química do recipiente de PS

O espectro de infra-vermelho do PS é apresentado na Figura 46, onde não foi possível verificar alguma mudança ou aparição de grupos funcionais após exposição as microondas. Observa-se em ambos espectros as bandas de absorção entre 2750 e 3000 cm^{-1} esta associada ao grupo funcional hidroxila, já os picos de grande intensidade de 730 a 770 cm^{-1} e 650 a 710 cm^{-1} referem-se ao anel aromático mono substituído. Na região de 1660 cm^{-1} encontram-se absorções do estiramento das ligações duplas C=C do benzeno.

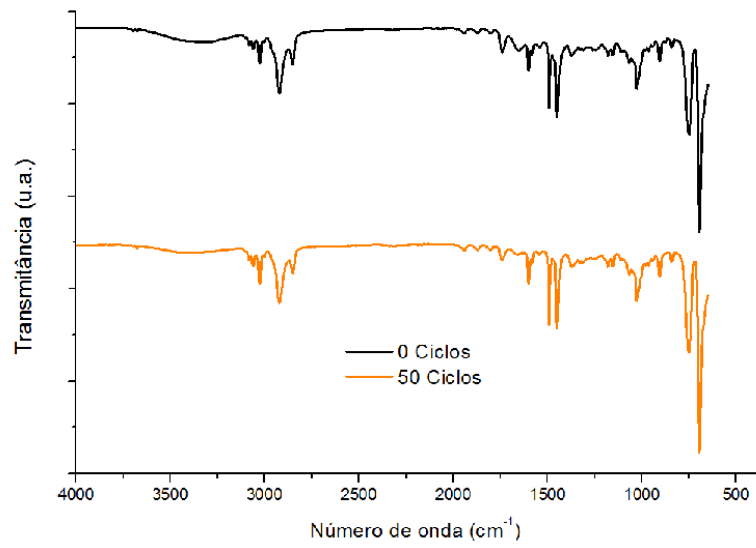


Figura 46: Espectro de infravermelho das amostras de PS com 0 e 50 ciclos de exposição as microondas.

6. CONCLUSÃO

Para a etapa A concluiu-se que a embalagem de 15 cm de altura provinda da garrafa de refrigerante de 2L, com volume de 100 mL de água armazenado e com a utilização de tampa apresentou a melhor eficiência térmica.

Da etapa B foram obtidas as seguintes conclusões:

- PET: A embalagem provinda da garrafa de Coca-Cola, com volume de 2L, demonstrou maior resistência térmica do que a embalagem da Fonte Ijuí e Charrua (0,5 e 5 L respectivamente). O recipiente de Coca-Cola, apresentou início de degradação hidrolítica confirmado pelo aumento do grau de cristalinidade, diminuição da massa molar média o aumento da intensidades das bandas de carbonila e hidroxila do espectro com 50 ciclos de exposição.

-PEAD: Apresentou leve diminuição da densidade, da cristalinidade, da estabilidade térmica e da resistência ao meio oxidante ao longo dos 50 ciclos de exposição as microondas.

-PVC: Mostrou mudanças nas densidade, na estabilidade térmicas e nos grupos funcionais após exposição devido a provável migração do plastificante.

-PP: Apresentou início de degradação após 0 ciclos de exposição confirmados pelas análises térmica (TGA), FTIR e viscosimetria, neste último foi visto um decréscimo da massa molar média.

-PS: A amostra com 50 ciclos de exposição, apresentou redução da densidade relacionada, com o variação do volume livre entre as cadeias, uma vez que o polímero é amorfo.

Portanto, com todos os resultados e análises realizadas conclui-se que o polímero mais adequado para utilização em embalagens alimentícias em questão de resistência a degradação por microondas é o polietileno tereftalato biorientado, seguido do polietileno de alta densidade e polipropileno.

7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Produzir todos os seis principais polímeros commodities (PET, PEAD, PVC, PEBD, PP e PS), nas mesmas condições para avaliar a degradação por microondas, sem a influência do processamento e da espessura da embalagem, analisando somente a composição do material.
- Realizar um estudo do efeito da degradação do polímero com a água e gordura, para verificar a influência do meio. Somado aos resultados obtidos neste trabalho, poderá concluir-se qual é o efeito do meio e qual a influência do polímero na degradação.
- Estabelecer estudo da migração de oligômeros e de aditivos do polímero para o meio líquido.
- Realizar ensaios de difração de raio-x para verificar com maior precisão a alteração da cristalinidade dos polímeros semi-cristalinos ao longo das exposições as microondas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. *Science Tablets*. [Online] [Citado em: 17 de 05 de 2011.] <http://sciencetablets.blogspot.com/search/label/physics>.
2. [A. do livro] Sharp. *Curso de Forno de Microondas*. 28.
3. **Alic, J.A.** *Beyond Spinoff: Military and Technologies in a changing world*. s.l. : Harvard Business Press, 1992. 428.
4. **Gupta, M., Leong, E.W.W. e Wong, W.L.** *Microwaves and Metals*. Singapore : Wiley-Interscience, 2007. 228.
5. **Sansevrino, A.M.** *Quim. Nova*. 25, 2002, 660.
6. **Cole, D.J., Brwning, E. e Schroeder, F.E.H.** *Encyclopedia of Modern Everyday Inventions, 1 ed.* s.l. : Greenwood Publishing Group, 2003. 285.
7. **Hazen, W.A.** *Inventions*. New Jersey : Good Year Books, 1997. 96.
8. **Gupta, M, Sataya, P e Gupta, R.** Slov: *General Characteristics and Applications of Microwaves in Organci Synthesis*. *Acta Chim*, 2009, Vol. 56. 749-764.
9. **Schnaars, S P.** *Managing Imitation Strateges, 1s ed.* New York : Simon and Schuster, 2002. 304.
10. SMECC. [Online] [Citado em: 02 de 04 de 2011.] http://www.smecc.org/microwave_oven.htm .
11. **Wiegand, S.** *History for Dummies, 2 nd.* Canada : For Dummies, 2009. 408.
12. Kollwin. [Online] [Citado em: 2011 de 04 de 02.] <http://www.kollewin.com/blog/electromagnetic-spectrum/>.
13. **Mai, I, Balzaretti, N. M. e Schmidt, J. Edgard.** *Utilizando um Forno de Microondas e um Disco Rígido de um Computador como Laboratório de Física*. Porto Alegre : UFRGS, 2008. 88.
14. *Física 3: Eletromagnetismo/ Gref, 5. ed.* São Paulo : EdUSP, 1991. 440.
15. **Meredith, R.J.** *Engineers' Handbook of Industrial Micro-wave Heating*. Institution of Electrical Eng-neers, London. : Heating/Roger Meredith, 1998.
16. *Encyclopedia Britannica 2004 Ultimate Reference Suite*. [Software] s.l. : Win Mac - Cd room, 2004.
17. **Metaxas, A.C., Meredith, R.J.** *Industrial Microwave Heating Peter Peregrinus*. London : s.n., 1983.
18. **Galema, S.A.** *Chemical Society Reviews*. 26, 1997, Vols. 233 – 238.

19. **Schaefer, M.D.** Microwave Tempering of Shrimp with Sus-ceptors, Master thesis. . Virginia Polytechnic Institute and State University, Virginia, USA. : s.n., 1999.
20. **Clarck, David E.** Microwave Processing of Materials. *Annual Reviews*. 26, 1996, 299-331.
21. *Microwave- assisted leaching - a review.* **M. Al-Harahsheh, S.W. Kingman.** 2004, Vol. 73. 189–203.
22. **Clark, D.E., Folz, D.C., West, J.K.** Processing materials with microwave energy. *Materials Science & Engineering*. 287, 2000, 153 – 158.
23. **Gava, A.J; Silva, C.A.B.; Frias, J.R.G.;** Tecnologia de Alimentos - Principios e Aplicações. São Paulo-SP : Nobel, 2008.
24. **Ito, Danielle.** Desenvolvimento de Materiais de Embalagens para Forno de Microondas. *Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens*. 2, 2009, Vol. 21.
25. **Iosif, D.R.; Jean, M.V.;** *Problems of Food Protection by Polymer Packages*. s.l. : Journal of Chemical Health & Safety, March/April 2007. 14-20.
26. **Cortez, A.T.C.; Ortigoza, S.AG.** Consumo Sustentável: Conflitos entre a necessidade e desperdício. São Paulo-SP : UNESP, 2007.
27. **Poças, M.F.;** *Innovations in Intelligent Packaging Technologies for Perishable Foods*. Porto, Portugal : Escola Superior de Biotecnologia.
28. **Paoli, M.A.** Degradação e Estabilização de Polímeros. s.l. : Chemkeys, 2008.
29. **Akcelrud, L.** Fundamento da ciência dos polímeros. Barueri, SP : Editora Manole Ltda, 2007.
30. **Gotoh, K., Masuda, H. e Higshitani, K.** Powder Techonolgy Handbook . *Marcel Dekker Inc.* 2ª, 1985, Vol. New York.