



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**



MARCOS PAULO BARBOSA JUCÁ

**VERIFICAÇÃO DA PRESENÇA DE FTALATOS EM FILMES DE POLICLORETO
DE VINILA USADOS NAS EMBALAGENS DE ALIMENTOS**

CAMPINA GRANDE

2014

MARCOS PAULO BARBOSA JUCÁ

**VERIFICAÇÃO DA PRESENÇA DE FTALATOS EM FILMES DE POLICLORETO
DE VINILA USADOS NAS EMBALAGENS DE ALIMENTOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, Área de Concentração: Polímeros, como requisito final para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes

Orientador: Prof. Dr. Marcus Vinícius Lia Fook

Campina Grande

2014

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

J91v

Jucá, Marcos Paulo Barbosa.

Verificação da presença de ftalatos em filmes de policloreto de vinila usados nas embalagens de alimentos / Marcos Paulo Barbosa Jucá. – Campina Grande, 2014.

48 f. : color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2014.

"Orientação: Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes".
Referências.

1. Policloreto. 2. Embalagens. 3. PVC. 4. Plastificantes. 5. Toxicidade.
I. Menezes, Romualdo Rodrigues. II. Título.

CDU 678.7(043)

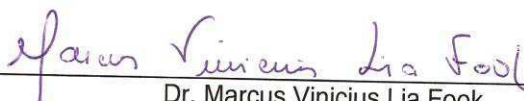
**VERIFICAÇÃO DA PRESENÇA DE FTALATOS EM FILMES DE PVC USADOS
NAS EMBALAGENS DE ALIMENTOS**

MARCOS PAULO BARBOSA JUCÁ

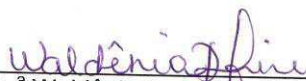
Dissertação Aprovada em 18/12/2014 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



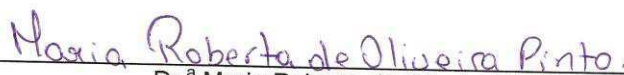
Dr. Romualdo Rodrigues Menezes
Orientador
PPG-CEMat/UAEM/UFCG



Dr. Marcus Vinicius Lia Fook
Orientador
PPG-CEMat/UAEM/UFCG



Dr.ª Waldênia Pereira Freire
Examinadora Externa
CCBS/UEPB



Dr.ª Maria Roberta de Oliveira Pinto
Examinadora Externa
CCT/UEPB

*Aos meus queridos
filhos e esposa.
Dedico.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pela vida e por todas as oportunidades que me foram dadas.

Aos meus pais José Narciso Jucá e Maria Gláucia Barbosa Jucá.

As queridas irmãs Ana Cláudia e Cristiane.

A esposa Giovanna pela paciência e companheirismo em todos os momentos.

Ao Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes pela orientação.

Ao Prof. Dr. Marcus Vinícius Lia Fook pela oportunidade.

Ao Dr. Rossemberg Cardoso Barbosa pela contribuição durante todo curso.

Ao doutorando Wladymyr Jefferson pelas importantes contribuições dadas no trabalho de conclusão.

A toda equipe do CERTBIO.

À ANVISA por proporcionar a oportunidade de realização deste Mestrado.

RESUMO

Os ftalatos são amplamente usados como plastificantes para o policloreto de vinila ou PVC o que deu a esse polímero larga aplicação em diversas áreas que vão desde a construção civil a embalagens para alimentos. Apesar de serem eficazes na função de reduzir a rigidez do PVC, os plastificantes adicionados podem migrar por difusão passiva das embalagens poliméricas para alimentos e para o meio ambiente. Dentre os ftalatos largamente usados como plastificantes do PVC, o ftalato di(2-etil hexila) ou DEHP, vem apresentando-se como tóxico, sendo objeto de restrição de diversas agências de controle sanitário em todo o mundo. Diante de diversos estudos relatando a ligação do DEHP com distúrbios hormonais, infertilidade masculina, puberdade precoce em meninas, potencial carcinogênico e hepatotoxicidade bem como a possibilidade real de migração do ftalato das embalagens aos alimentos, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária, ANVISA, desde 1999 e posteriormente em 2008 limita o uso do DEHP em embalagens que entram em contato com alimentos. Apesar da limitação ao uso do DEHP, estudos recentes demonstram que o uso indiscriminado do aditivo em embalagens de alimentos no Brasil continua, o que torna necessário um olhar mais atento das autoridades para a fiscalização a fim de evitar a exposição da população ao risco da contaminação dos alimentos pelo plastificante. Esse trabalho foi destinado a avaliar filmes de PVC, quanto à presença de DEHP, em embalagens de alimentos no Distrito Federal-DF. Foram obtidas nove amostras de uso profissional dos filmes de PVC diretamente nos locais de uso em supermercados e lanchonetes de três áreas do DF, bem como três amostras destinadas ao uso residencial compradas em supermercados para avaliação quanto a presença do DEHP e confronto com o normativo atual para verificar a conformidade das embalagens. Foi feita a caracterização das amostras por meio dos ensaios de, Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X, Difração de Raios X, Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Calorimetria Exploratória Diferencial, Termogravimetria e Ensaios de Resistência Mecânica à Tração. Os resultados apontaram que as amostras foram similares quanto à composição química básica, bem como apresentaram resultados semelhantes nos ensaios mecânicos e calorimétricos. O FTIR indicou bandas relativas ao DEHP em todas as amostras, indiferente da área de coleta ou da finalidade, uso profissional ou residencial. Foram observados indicativos de DEHP em maiores quantidades nas amostras de uso residencial. Os achados de DEHP em todas as amostras contrariam o disposto no normativo estabelecido pela ANVISA que limita o uso de DEHP em 1,5 mg/Kg em embalagens de alimentos não gordurosos e veta a possibilidade de uso em embalagens de alimentos gordurosos. O estudo conclui que o amadurecimento do conhecimento do normativo não levou a resultados distintos em relação a estudos similares executados pouco tempo após a publicação das normas de limitação de uso do DEHP. Os resultados expõem que o plastificante derivado de petróleo continua presente indiscriminadamente nas embalagens de alimentos e o consumidor está sujeito aos riscos já conhecido, inerente da exposição ao plastificante DEHP. Torna-se necessário maior controle e rigor na fiscalização de embalagens de alimentos a fim de minimizar os efeitos deletérios à saúde da população consumidora desse tipo de alimento.

Palavras-chave: Embalagens. PVC. Ftalatos. Plastificantes. Toxicidade.

ABSTRACT

Phthalates are widely used as plasticizers for polyvinyl chloride or PVC which gave this large polymer application in various areas ranging from construction to food packaging. Although they are effective in the function of reduce the stiffness of PVC, plasticizers can migrate added by passive diffusion form polymeric packaging to food and the environment. Among the phthalates widely used as PVC plasticizers, the phthalate, di (2-ethyl hexyl) or DEHP, has been presented as toxic, and restriction object of various sanitary control agencies worldwide. Faced with several studies reporting the DEHP connection with hormonal disorders, male infertility, early puberty in girls, potential carcinogen and hepatotoxicity and the real possibility of migration of phthalate form packaging to the food, the National Health Surveillance Agency, ANVISA, since 1999 and later in 2008 limits the use of DEHP in packaging that come into contact with food. Despite the limitation to the use of DEHP, recent studies show that the indiscriminate use of the additive in food packaging in Brazil continues, what a close look at the authorities for surveillance is necessary in order to avoid exposure of the population to the risk of contamination food by the plasticizer. This study was designed to assess PVC films, for the presence of DEHP in food packaging in the Federal District-DF. Nine samples of professional use were obtained from PVC films directly at points of use in supermarkets and fast food three areas of DF and three samples intended for residential use purchased from supermarkets to assess for the presence of DEHP and confrontation with the current regulatory to check the conformity of packaging. The characterization of samples through the test, spectroscopy Energy Dispersive X-ray, X-ray diffraction, infrared spectroscopy in the region Fourier Transform was made (FTIR), Differential Scanning Calorimetry, Thermogravimetry and Testing of Mechanical Resistance to traction . The results showed that the samples were similar in basic chemical composition and showed similar results in mechanical and colorimetric assays. Spectroscopy in the Infrared Region Fourier Transform indicated bands on the DEHP in all samples, regardless of the collection area or purpose, professional or residential use. DEHP indicative were observed in larger quantities in the residential samples. DEHP findings in all samples contrary to the provisions of normative established by ANVISA which limits the use of DEHP in 1.5 mg / kg in non-fatty food packaging and veto the possibility of use in fatty food packaging. The study concludes that the maturing of normative knowledge did not lead to different results compared to similar studies performed shortly after the publication of standards of DEHP use limitation. The results state that the plasticizer derived from oil is still present indiscriminately in food packaging and the consumer is subject to known risks inherent exposure to the plasticizer DEHP. It is most necessary control and rigorous supervision of food packaging in order to minimize the deleterious health effects of consumers of this type of food.

Keywords: Packaging. PVC. Phthalates. Plasticizers. Toxicity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química do monômero do PVC.....	17
Figura 2 - Esquema de modo de atração dipolo-dipolo entre duas cadeias poliméricas do PVC.....	18
Figura 3 - Platificantes DEHP, DEHA E DEA	190
Figura 4 - Atuação de molécula tipo ftalato na atenuação das forças dipolo-dipolo em meio as cadeias poliméricas e aumento da distância entre as cargas eletrostáticas nas moléculas.	20
Figura 5 - Difratoogramas das amostras 1, 2 e 3 da Área Central Plano Piloto	27
Figura 6 - Difratoogramas das amostras 1, 2 e 3 da Área Satélite Norte	28
Figura 7 - Difratoogramas das amostras 1, 2 e 3 da Área Satélite Sul.....	28
Figura 8 - Difratoogramas das amostras 1, 2 e 3 das Amostras Residenciais	29
Figura 9 - Resultados da média dos ensaios de EDS das amostras 1, 2 e 3 da Área Central Plano Piloto.....	30
Figura 10 - Resultados da média dos ensaios de EDS das amostras 1, 2 e 3 da Área Satélite Norte.....	30
Figura 11 - Resultados da média dos ensaios de EDS das amostras 1, 2 e 3 da Área Satélite Sul	30
Figura 12 - Resultados da média dos ensaios de EDS das amostras 1, 2 e 3 das Amostras Residenciais.....	30
Figura 13 - Resultados da média dos ensaios de FTIR das amostras 1, 2 e 3 da Área Central Plano Piloto.....	32
Figura 14 - Resultados da média dos ensaios de FTIR das amostras 1, 2 e 3 da Área Satélite Norte.....	32
Figura 15 - Resultados da média dos ensaios de FTIR das amostras 1, 2 e 3 da Área Satélite Sul	33
Figura 16 - Resultados da média dos ensaios de FTIR das amostras 1, 2 e 3 das Amostras Residenciais.....	33
Figura 17 - Resultados dos ensaios de DSC das amostras 1, 2 e 3 da Área Central Plano Piloto	36
Figura 18 - Resultados dos ensaios de DSC das amostras 1, 2 e 3 da Área Satélite Norte	35

Figura 19 - Resultados dos ensaios de DSC das amostras 1, 2 e 3 da Área Satélite Sul	37
Figura 20 - Resultados dos ensaios de DSC das amostras 1, 2 e 3 de uso residencial.	37
Figura 21 - Resultados dos ensaios de TG das amostras 1, 2 e 3 da Área Central Plano Piloto	37
Figura 22 - Resultados dos ensaios de TG das amostras 1, 2 e 3 da Área Satélite Norte	39
Figura 23 - Resultados dos ensaios de TG das amostras 1, 2 e 3 da Área Satélite Sul	39
Figura 24 - Resultados dos ensaios de TG das amostras 1, 2 e 3 da Amostras Resiciais	40
Figura 25 - Resultados dos ensaios de Tração das amostras 1, 2 e 3 da Área Central Plano Piloto	41
Figura 26 - Resultados dos ensaios de Tração das amostras 1, 2 e 3 da Área Satélite Norte.....	42
Figura 27 - Resultados dos ensaios de Tração das amostras 1, 2 e 3 da Área Satélite Sul	42
Figura 28 - Resultados dos ensaios de Tração das amostras 1, 2 e 3 das Amostras Residenciais	43

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACPP	Área Central Plano Piloto – Distrito Federal
AMO-RES	Amostra de uso Residencial
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASN	Área Satélite Norte – Distrito Federal
ASS	Área Satélite Sul - Distrito Federal
CERTBIO	Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste
DEA	Adipato de di-estirarila
DEHA	Adipato de di(2 etilhexila)
DEHP	Ftalato dedi(2-etil hexila)
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X
FDA	Food and Drug Administration
FTIR	Espectroscopia na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier
IARC	International Agency for Research on Cancer
IR	Infravermelho
MERCOSUL	Mercado Comum do Sul
PVC	Policloreto de Vinila
RDC	Resolução da Diretoria Colegiada
TG	Termogravimetria
USA-EPA	- Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América “Environmental Protection Agency”.
UV	Luz Ultra Violeta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	15
2.1 GERAL	15
2.2 ESPECIFICOS	15
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
3.1 POLÍMEROS	16
3.2 POLICLORETO DE VINILA – (PVC)	16
3.3 PLASTIFICANTES	189
3.4 MECANISMOS DE PLASTIFICAÇÃO	19
3.5 FTALATOS E A SAÚDE HUMANA	21
3.6 RESTRIÇÕES AO USO DE FTALATOS EM PRODUTOS DE INTERESSE SANITÁRIO	22
3.7 USO ATUAL DOS FTALATOS EM EMBALAGENS DE ALIMENTOS	23
4 MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1 LOCAL DA PESQUISA	24
4.2 MATERIAIS	24
4.3 CARACTERIZAÇÕES	24
4.3.1 Difração de Raios X	24
4.3.2 Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS)	25
4.3.3 Espectroscopia na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	25
4.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	25
4.3.5 Análise Termogravimétrica (TG)	26
4.3.6 Testes de Tração	26
5 RESULTADOS	27
5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS - DRX	28
5.2 ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDS)	29
5.4 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	34
5.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)	37
5.6 TESTES DE TRAÇÃO	41
6 CONCLUSÕES	44
REFERÊNCIAS	45

1 INTRODUÇÃO

Os alimentos têm sua qualidade relacionada a fatores de natureza física, química e biológica que atuam desde sua produção até seu consumo. Durante o período de tempo compreendido entre a produção e o consumo o alimento deve manter seus padrões de identidade e qualidade em conformidade com as legislações vigentes, em condições adequadas ao consumo (BARROS, 2005).

A busca pela manutenção da qualidade dos alimentos pelo maior tempo possível passa pela embalagem. A embalagem impede o contato direto do alimento com o ambiente, impedindo seu manuseio direto e conseqüente contaminação e perda de duas características próprias (PASCUET, 1996).

Germano e Germano (2001) alertam que pode ocorrer deterioração dos alimentos e contaminação nos casos de embalagens incorretas e destacava a possibilidade de incorporação nos alimentos de agentes químicos e nocivos com potencial prejuízo à saúde humana.

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária, ANVISA, através da Resolução nº 91 de 2001 estabelece a definição de embalagem para alimentos: “um artigo que está em contato direto com os alimentos, destinado a contê-los desde a sua fabricação até a sua entrega ao consumidor, com a finalidade de protegê-los de agentes externos, de alterações e de contaminações, assim como de adulterações”.

As embalagens de alimentos podem alterar suas características como mudança de cor, odor e composição sendo que o fator principal para a alteração das características dos alimentos é a migração dos componentes de baixo peso molecular da embalagem para os alimentos (BARROS, 2010).

As embalagens e filmes de Policloreto de Vinila ou PVC são plenamente utilizadas no mundo moderno para armazenamento de alimentos. A popularização deu-se pelo baixo custo e praticidade de manuseio na preservação e transporte de alimentos.

No entanto, o PVC puro apresenta uma grande rigidez e quando exposto à luz sofre degradação. A fim de melhorar as propriedades mecânicas, para o uso em embalagens, são amplamente usados plastificantes derivados de petróleo como o os ftalatos di(2-etil-hexil)ftalato, e di(2-etil-hexil)adipato comumente conhecidos respectivamente pelas siglas DEHP e DEHA.

Os ftalatos são utilizados como plastificantes desde os anos 50, mais recentemente estudos demonstraram que os ftalatos são hepatotóxicos, carcinogênicos e causam distúrbios reprodutivos. O risco aos humanos está na possível migração dos ftalatos da matriz polimérica aos alimentos por difusão passiva, que pode ocorrer no uso de produtos médicos, cateteres, bolsas de sangue, brinquedos bem como em embalagens de alimentos, principalmente os ricos em gordura.

Os órgãos governamentais de diversos países têm voltado atenção para o uso de plastificantes em produtos de interesse sanitário como dispositivos médicos, bolsas de sangue, brinquedos, filmes e embalagens para alimento desde o final dos anos 1990. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária, ANVISA, em 1999, através da Resolução da Diretoria Colegiada - RDC nº105 de 1999, limitou o uso do plastificante DEHP em embalagens que entram em contato com alimentos gordurosos a um limite de 3% em massa do plastificante (BRASIL, 1999). Em seguida, em 2008, foi estabelecido um limite ainda mais restritivo, 1,5 mg/Kg para o DEHP sendo que esse plastificante apenas poderia ser utilizado em materiais reutilizáveis que entrem em contato com alimentos não gordurosos (BRASIL 2008).

Apesar da restrição legal ao uso do DEHP e da existência de plastificantes alternativos menos tóxicos o baixo custo dos plastificantes derivados de petróleo e a falta de ferramentas para fiscalização vem mantendo os mesmos no mercado (SOUZA e et al., 1999).

Os achados em pesquisas recentes do DEHP em embalagens de alimentos expõem que apesar dos esforços governamentais o plastificante tóxico e proibido por normas específicas continua a ser usado (BARROS, 2010).

A presença de DEHP em embalagens de alimentos é uma fonte de contaminação, com consequências negativas importantes sobre a saúde humana. Os órgão reguladores Brasileiros, através de normativos da ANVISA de 1999 e 2008, restringiu a utilização desse plastificante nas embalagens de alimentos. No entanto, não há trabalhos de inspeção ou fiscalização em restaurantes, supermercados e demais pontos de consumo, o que expõe a população ao risco já conhecido do consumo de alimentos contaminados com o derivado de petróleo.

A falta de um normativo mais rígido e do efetivo controle sanitário das embalagens de alimentos são fatores para a manutenção de embalagens inadequadas no mercado e sua consequência deletéria à saúde humana.

Esse trabalho justifica-se para a verificação da situação atual quanto ao uso de DEHP em embalagens de alimentos no Distrito Federal e tem como objetivo verificar se com o amadurecimento do conhecimento das normas de restrição impostas pelo órgão regulador federal, ANVISA, o plastificante DEHP ainda permanece nas embalagens de alimentos disponíveis no mercado. O trabalho ainda tem o objetivo de fomentar ações de fiscalização mais contundentes a fim de minimizar o risco relativo ao plastificante à população consumidora.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Verificar a presença de DEHP em filmes de PVC para embalar alimentos coletados de supermercados e pontos de venda de alimentos no Distrito Federal.

2.2 ESPECÍFICOS

- Recolher doze amostras dos filmes de PVC;
- Realizar ensaios para avaliação química e morfológica dos filmes;
- Verificar a presença do DEHP;
- Comparar os resultados das amostras obtidas de diferentes regiões do Distrito Federal;
- Avaliar o cumprimento das normas específicas quanto ao uso do plastificante DEHP em filmes de PVC para embalar alimentos;
- Fomentar a efetiva fiscalização das embalagens de alimentos a fim de minimizar o risco da exposição ao DEHP.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 POLÍMEROS

Polímeros não moléculas formadas por unidades que se repetem conhecidas como monômeros ou meros, os polímeros têm alto peso molecular e são formados por reações de polimerização (LUCAS et al., 2001).

Os polímeros podem ter origem natural, artificial ou sintética. Os polímeros naturais, como a classificação sugere, são obtidos da natureza e podem ser modificados dando origem aos polímeros artificiais, já quando a obtenção é industrial por meio de polimerização de moléculas menores, temos a criação de polímeros sintéticos cuja natureza pode ser orgânica ou inorgânica (RODOLFO, 2006).

Quanto às propriedades térmicas os polímeros são classificados como termoplásticos e termorrígidos ou termofixos. Os polímeros termoplásticos deformam, derretem quando submetidos ao calor esse processo dar-se, pois a energia introduzida pelo calor interfere nas forças de ligação secundárias que mantêm a estrutura do polímero, essa perda de força entre as ligações secundárias é tal que permite a movimentação entre as cadeias do polímero. À medida que os polímeros termoplásticos esfriam tornam-se rígidos. O policloreto de vinila (PVC) é um exemplo de polímero termoplástico. Já os polímeros termorrígidos, como as resinas epoxílicas, ao serem submetidos a um primeiro aquecimento endurecem de forma definitiva devido a formação de ligações cruzadas entre as cadeias, ligações covalentes que enrijecem a estrutura, diminuindo os movimentos rotacionais entre as cadeias, mesmo com aquecimentos subsequentes (CALLISTER, 2002).

3.2 POLICLORETO DE VINILA – (PVC)

O policloreto de vinila (PVC, $[\text{CH}_2\text{-CHCl}]_n$) é um dos polímeros mais usados atualmente, embora apresente elevada rigidez quando em sua forma pura e sofra degradação quando exposto à luz solar ou mesmo a temperaturas perto da ambiente, com eliminação de cloreto de hidrogênio. A melhora nas propriedades mecânicas para o uso onde é necessária flexibilidade e na estabilidade do PVC é

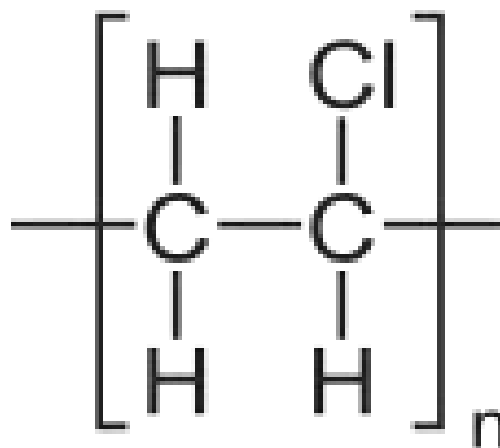
feita através da inserção de aditivos, plastificantes e estabilizantes (SOUZA, et al., 1999).

Após tentativas anteriores de melhorar as características do PVC ampliando sua aplicação, a empresa BF Googrich em 1962 obteve um PVC flexível ao misturá-lo com aditivos que agiam como plastificantes o que resolveu o problema da excessiva rigidez e fragilidade do PVC puro, essa inovação tornou o PVC amplamente utilizado (WILKES et al., 2005).

Nos anos 70 o PVC era produzido amplamente em inúmeros países e despontava como um dos polímeros mais usados no mundo (BRYDSON, 1999).

A Figura abaixo ilustra a estrutura química do monômero do PVC.

Figura 1 - Estrutura química do monômero do PVC



Fonte: RODOLFO, 2006

O PVC puro é um material de alta rigidez, sua cristalinidade é de 5 a 15%, é termoplástico e sua temperatura de transição vítrea é 81°C e a fusão cristalina ocorre aos 273°C. Apesar da rigidez elevada o material é plastificável em vários graus o que o torna útil para diversas aplicações (MANO et al., 1999).

O PVC pode diferir muito em suas propriedades, a depender do processamento, aditivos, massa molecular, porosidade. O PVC comercial é predominantemente amorfo e sua massa molecular varia de 45.000 a 200.000 g/mol (CHANA e ROY, 2007).

3.3 PLASTIFICANTES

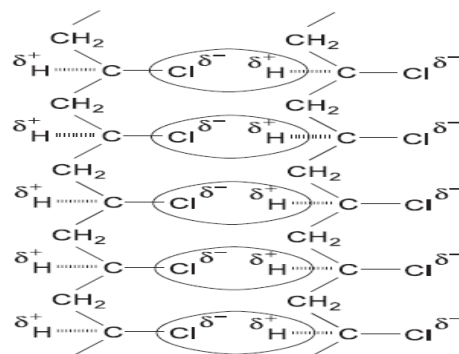
Podem ser usados diversos aditivos no PVC em busca de características específicas tais como estabilizantes, lubrificantes, espessantes, cargas, pigmentos, antimicrobianos, antiestáticos, retardantes de chama, redutores de viscosidade, plastificantes dentre outros. Essa versatilidade, em virtude a incorporação de aditivos antes de sua transformação em produto acabado, permite a formulação de compostos de PVC com as características adequadas a cada aplicação. A adição de plastificantes aumenta a mobilidade entre as cadeias por diminuição das forças entre as mesmas, ligações secundárias ou de van der Waals do tipo dipolo-dipolo. A diminuição dessas ligações secundárias torna o polímero mais flexível o que facilita o processamento, segundo a teoria da lubrificação. (RODOLFO, 2006).

O resultado do uso dos plastificantes pela indústria é a obtenção de um polímero de PCV aditivado que pode ser um material semi-rígido ou mesmo flexível a depender da proporção dos agentes plastificantes, (WILKES et al., 2005).

Os plastificantes do PVC mais usados na indústria são líquidos inodoros de coloração amarelada tênue, insolúveis em água e com alto ponto de ebulição. Dentre os plastificantes mais comuns estão o di(2-etil-hexil) ftalato e di(2-etil-hexil) (VINHAS et al, 2004).

Na Figura 2 observa-se a interação entre as cadeias do PVC e a atração eletrostática entre as mesmas. Os símbolos δ^+ e δ^- denotam as cargas eletrostáticas formadas pelo desbalanceamento de eletronegatividade entre o cloro e o hidrogênio, ligados ao mesmo átomo de carbono da cadeia polimérica (dipolo elétrico) (RODOLFO, 2006).

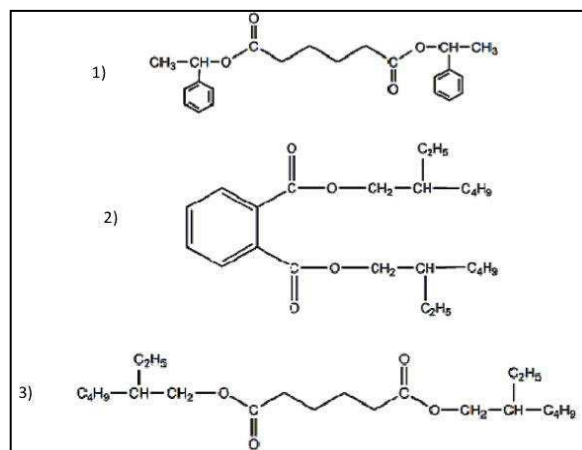
Figura 2 - Esquema de modo de atração dipolo-dipolo entre duas cadeias poliméricas do PVC.



Fonte: RODOLFO, 2006

Chanda e Roy, (2007) dividem os plastificantes em grupos como ésteres de ácido ftálico, ésteres de ácido fosfórico, ésteres de ácidos graxos, plastificantes poliméricos, entre outros, sendo os ftalados os mais utilizados. Na Figura 3 observa-se a estrutura química dos plastificantes mais usados, adipato de di-estirarila (DEA), ftalato de di(2-etil hexila) (DEHP) e adipato de di(2 etilhexila) (DEHA).

Figura 3 - Platificantes DEHP, DEHA E DEA



Fonte: BANEGAS (2011)

Legenda: 1) Estrutura do adipato de di-estirarila (DEA); 2) Estrutura do Ftalato dedi(2-etil hexila) (DEHP); 3) Estrutura do adipato de di(2 etilhexila) (DEHA).

O baixo custo dos plastificantes ftálicos os torna os mais largamente utilizados, no entanto, outros plastificantes podem ser usados a depender da características pretendidos, como por exemplo o uso de adipatos para melhorar a flexibilidade a baixas temperaturas, fosfatos para retardo de chamas, poliméricos para maior estabilidade ao calor ou agressões químicas (BRASKEM, 2002).

3.4 MECANISMOS DE PLASTIFICAÇÃO

Existem duas teorias principais que procuram explicar a ação do plastificante sobre o PVC, conferindo-lhe flexibilidade: teoria da lubrificação e teoria do gel. A teoria da lubrificação desenvolvida a partir do trabalho de Kirk-Patrick et al. e comentada por Nass e Heiberger em 1998 está ligada à diminuição da resistência do polímero e sua posterior deformação como resultado da diminuição do atrito intermolecular existente entre os segmentos poliméricos adjacentes, funcionando tal

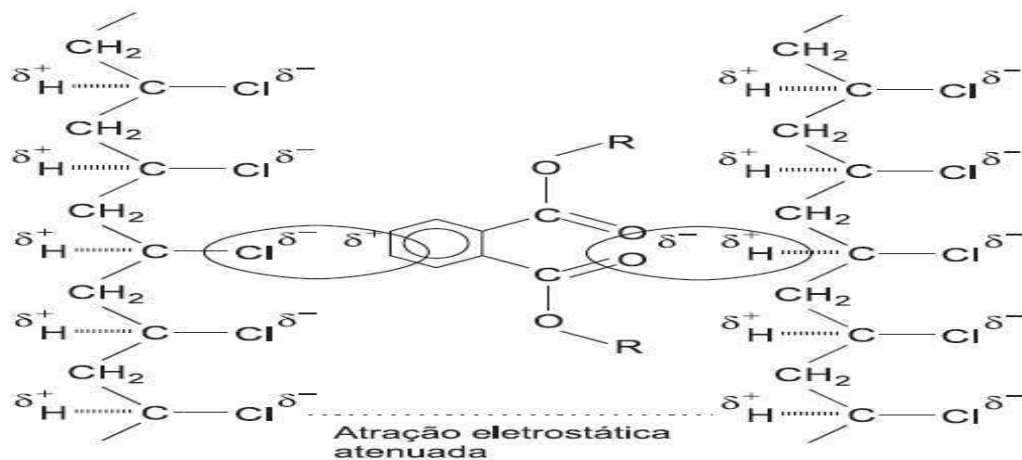
qual um lubrificante facilitando o movimento das macromoléculas entre as cadeias poliméricas.

Segundo Rodolfo et al., (2006) a teoria do gel propõe que os plastificantes atuam sobre as ligações dipolo-dipolo e forças de Van Der Waals, atenuando-as, e reduzindo a rigidez do polímero, isso ocorre devido ao posicionamento das moléculas do plastificante entre as cadeias de PVC, aumentam a distância entre as mesmas.

A força de atração eletrostática é inversamente proporcional à distância entre as cargas elétricas; portanto, o aumento da distância intermolecular atenua a força de atração entre as cadeias, flexibilizando o polímero (SCHLEMMER et al., 2009). A Figura 4 ilustra a ação do DEHP interferindo nas forças dipolo-dipolo entre duas cadeias de PVC.

Os resultados do uso dos plastificantes nas propriedades físicas do PVC são variáveis e diretamente ligados ao tipo e quantidade de plastificante usado, conforme Rodolfo, (2006). O mesmo autor apresentou resultados, Tabela 1, com as propriedades comparativas de compostos PVC com diferentes graus de plastificação, onde se observa que o incremento crescente da quantidade de plastificante diminuiu gradualmente a dureza do polímero, assim como a resistência à tração.

Figura 4 - Atuação de molécula tipo ftalato na atenuação das forças dipolo-dipolo em meio as cadeias poliméricas e aumento da distância entre as cargas eletrostáticas nas moléculas.



Fonte: Adaptada de RODOLFO, 2006

Tabela 1 - Algumas propriedades comparativas de compostos de PVC com diferentes graus de plastificação.

	Norma ASTM	Rígido	Semi-rígido	Flexível	Muito Flexível	Altamente Flexível
Quantidade de plastificante (pcr)	-	0	34	50	80	600
Quantidade de plastificante (%)	-	0	25	33	44	86
Peso específico (20°C) (g/cm ³)	D-792	1,40	1,26	1,22	1,17	1,02
Resistência à tração (MPa)	D-882	>40	25	20	15	-
Alongamento na ruptura (%)	D-882	<15	285	330	385	-
Módulo de rigidez (MPa)	D-747	> 9.000	70	12	3	< 1
Dureza Shore A	D-2240	>100	95	83	66	<10
Dureza Shore D	D-2240	80	49	<35	<20	-
Temperatura de fragilização (°C)	D-746	>23	-16	-32	-46	-

Adaptado de Nass, L. I.; Heiberger, C. A. (1988). Encyclopedia of PVC – Volume 2: Compound design and additives.

Fonte: RODOLFO. 2006

3.5 FTALATOS E A SAÚDE HUMANA

Apesar do baixo custo e disseminado uso dos ftalatos como aditivos para obtenção das características diversas do PVC, alguns ftalatos apresentam restrições de uso para certas aplicações, já que estudos em roedores demonstraram potencial carcinogênico e mutagênico nestes (VINHAS, et al 2004).

Outros estudos apontam os ftalatos como agentes imitadores do hormônio natural estrogênio, atuando como pseudo-estrogênios, gerando uma série de perturbações endócrinas, diversos estudos apontam relação estreita entre a exposição aos ftalatos e a infertilidade masculina (CARRARA, 2004).

Os ftalatos estão relacionados à diminuição da produção de esperma, desmasculinização e feminilização bem como demonstraram propriedades teratogênicas (MCGINN, 2004).

Estudos realizados pelo Greenpeace revelaram que o plastificante ftalato, DEHP, estava amplamente disseminado em amostras de material de uso médico,

produtos para saúde, em uma amostra de 46 produtos médicos de 12 países (GANDI, 1999).

A migração dos ftalatos pode contaminar fontes de água que vêm a contaminar os humanos e promover efeitos perturbadores endócrino como a puberdade precoce em meninas e possivelmente associado ao câncer (OZELITO JR et al., 2007).

Dadas as restrições ao uso de ftalatos, a busca por plastificantes alternativos aos derivados de petróleo (DEHP e DEHA) no mercado mundial é crescente e vêm motivando pesquisas com o uso de plastificantes de origem vegetal que apresentam propriedades mecânicas semelhantes às dos ftalatos (SCHLEMMER; SALES; RESCK, 2009).

3.6 RESTRIÇÕES AO USO DE FTALATOS EM PRODUTOS DE INTERESSE SANITÁRIO.

De acordo com o artigo 8º da Lei n. 9782/99 cabe a Agência Nacional de Vigilância Sanitária regulamentar, controlar e fiscalizar os produtos e serviços que envolvam risco à saúde pública, dentre eles, embalagens para alimentos, bem como as instalações físicas e tecnologias envolvidas no processo de produção.

A ANVISA desde 1999 através da Resolução da Diretoria Colegiada - RDC nº 105 de 1999 limitou o uso do plastificante DEHP em embalagens que entram em contato com alimentos gordurosos a um limite de 3% em massa do plastificante (BRASIL, 1999).

Em 2008 a ANVISA aprovou um regulamento técnico, harmonizado com o MERCOSUL, que contempla uma lista positiva de aditivos para embalagens de alimentos com materiais plásticos destinados à elaboração de embalagens e equipamentos em contato com alimentos. A lista positiva contempla substâncias que são adicionadas aos materiais plásticos para alcançar um efeito técnico no produto final (aditivos), como os antioxidantes, antiestáticos, espumantes, antiespumantes, cargas, modificadores de impacto, plastificantes, lubrificantes, estabilizantes, protetores UV, conservantes, endurecedores etc. Para o plastificante DEAH foi estabelecido um limite de 18mg/Kg e para o DEHP 1,5 mg/Kg, sendo que o DEHP apenas poderia ser utilizado em materiais reutilizáveis que entrem em contato com alimentos não gordurosos (BRASIL 2008).

A Agência Internacional de Pesquisa Sobre o Câncer (IARC) classifica os plastificantes à base de ftalatos como possivelmente carcinogênicos para humanos (IARC, 2010).

Dada a comprovada toxicidade dos ftalatos e o potencial risco à saúde humana a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América “Environmental Protection Agency” / USA - EPA) fixou a concentração do DEHP em 6 µg/L para águas acondicionadas em garrafas plásticas, bem como o uso de plastificantes tóxicos foi proibido em brinquedos que vão a boca de crianças (CHEN et al., 2004).

3.7 USO ATUAL DOS FTALATOS EM EMBALAGENS DE ALIMENTOS

Os achados em pesquisas recentes com embalagens de alimentos expõem que apesar dos esforços governamentais o plastificante tóxico e de aplicação limitada por normas específicas continua a ser usado indiscriminadamente no Brasil. Barros (2010) realizou pesquisa no Brasil com amostras de alimentos gordurosos previamente embalados com filmes de PVC e seus resultados mostraram importante migração de plastificantes para os alimentos embalados explicitando a exposição do consumidor desse tipo de alimentos. Os alimentos: peito de frango, coxa de frango, pizza de mozzarella, queijo mozzarella e carne bovina magra, previamente embalada com filme de PVC, foram investigados quanto a migração dos aditivos DEHP e DEHA e os resultados mostraram que em houve migração dos aditivos para o alimento em 76% a 96% dos casos. O trabalho de BARROS mostrou migração de até 1.779 vezes mais DEHP que o permitido no normativo brasileiro.

A despeito das normas vigentes e do esforço regulatório internacional os ftalatos continuam a ser usados em grande escala na fabricação de filmes de PVC visto que oferecem a melhor relação custo/benefício e diversas propriedades satisfatórias na área de embalagens de alimentos quanto a conservação e principalmente pela praticidade (RETO, 2007).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 LOCAL DA PESQUISA

A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Desenvolvimento e Certificação de Biomateriais do Nordeste – CERTBIO, da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

4.2 MATERIAIS

Foram usadas doze amostras de filmes de PVC, sendo nove amostras de uso profissional, retiradas das bobinas comerciais, com dimensões variáveis, nas áreas de embalagens de frios de supermercados e padarias de três regiões do Distrito Federal (três amostras de cada região do DF: Área Satélite Norte - ASN, Área Satélite Sul - ASS e Área Central Plano Piloto - ACP). Também foram recolhidas três amostras de filmes de PVC de uso residencial – AMO RES, disponíveis para venda no Distrito Federal. Após recolhidas, todas as amostras foram enviadas para o CERTBIO e foram caracterizadas quanto às propriedades físicas e químicas.

4.3 CARACTERIZAÇÕES

Para este trabalho foram escolhidas as seguintes técnicas para a caracterização do material: Difração de Raios X (DRX) Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS), Espectroscopia na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Termogravimétrica (TG) e Testes Mecânicos de Resistência à Tração.

4.3.1 Difração de Raios X

A técnica de Difração de Raios-X para avaliar o perfil de cristalinidade das amostras utiliza o espalhamento coerente de raios-X por estruturas organizadas (cristais). Quando este feixe de raios-X difrata em um cristal desconhecido a medida dos ângulos de difração dos raios emergentes podem elucidar a distância dos átomos no cristal e, conseqüentemente, a estrutura cristalina.

O perfil cristalino das amostras foi determinado dos dados de difração utilizando um difratômetro de raios-X SHIMADZU (modelo XRD 7000, radiação CuK α). Foi utilizado o ângulo de varredura de 5° a 40° na faixa de 2 θ .

4.3.2 Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

A técnica visa a identificação da estrutura química elementar de uma mostra com base na investigação de interações entre partículas ou radiação eletromagnética e matéria, analisando os raios X emitidos pela matéria em resposta à incidência de partículas carregadas. Cada elemento químico tem uma resposta característica e única de modo que se torna possível identificar de modo elementar a estrutura química de uma amostra sob análise. A técnica usa um material semicondutor, para detectar os raios-X, e um analisador multicanal e converte a energia de raios-X em uma contagem eletrônica. A partir do valor acumulado destas contagens é criado um espectro que representa a análise química elementar, quantitativa, da amostra.

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

A técnica permite a identificação química de certos grupos químicos, grupos funcionais, através de bandas vibracionais dentro da molécula. Os ensaios foram realizados com um espectrofotômetro modelo Spectrometer da marca PerkinElmer, modelo Spectrum 400. A técnica permite identificar as bandas características dos grupos funcionais presentes nas amostras estudadas na faixa de varredura de 4000 a 600 cm⁻¹.

4.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Esta técnica permite identificar as temperaturas de transição de uma amostra, comparando a energia fornecida ao receptáculo da amostra com aquela fornecida para a referência, receptáculo vazio (BOWER, 2002).

É especialmente útil na caracterização de materiais poliméricos, tanto como na caracterização de materiais inorgânicos. Uma curva de DSC pode ser utilizada para

identificar um polímero individual em uma mistura de polímeros e pode ajudar a revelar a estabilidade térmica dos mesmos (LENG, 2008).

As curvas de DSC foram analisadas em atmosfera de dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1}) usando amostras desidratadas de 5,0 mg e razão de aquecimento de 5°C min^{-1} em um equipamento DSC 8500 da marca Perkin Elmer. As amostras foram pesadas em balança de precisão ($\pm 0,1 \text{ mg}$) e colocadas em cadinhos de alumínio. A calibração do equipamento foi feita com metal índio (99,9%) em relação à temperatura e entalpia. As curvas de DSC foram registradas de 0 a 400°C .

4.3.5 Análise Termogravimétrica (TG)

A termogravimetria baseia-se na variação da massa de uma amostra em função do tempo e temperatura para obtenção das características térmicas e perdas de massa em função do calor. A principal aplicação é para analisar a decomposição e estabilidade térmica de materiais ao monitorar a mudança de massa em função da temperatura em um modo de varredura ou como função do tempo em um modo isotérmico. A curva TG pode ser utilizada para quantificar a composição de compósitos contendo componentes termicamente degradáveis (LENG, 2008).

A análise termogravimétrica (TGA) das amostras foi realizada em equipamento da marca Perkin Elmer modelo Pyris 1 TGA, com uma quantidade de material de aproximadamente 5,0 mg, as amostras foram pesadas em balança de precisão ($\pm 0,1 \text{ mg}$). O material foi aquecido a uma razão de aquecimento de 10°C/min , sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL min^{-1} , utilizando cadinho de alumínio. As curvas de TG foram registradas de 25 a 600°C .

4.3.6 Testes Mecânicos de Resistência à Tração

As propriedades mecânicas dos filmes foram avaliadas mediante o aparelho universal de testes de materiais Instron (Série 3366). Os testes foram executados com taxa de velocidade de 5 mm/min , comprimento de amostra de 50mm e largura 10mm. Este ensaio é amplamente utilizado para o levantamento de informações básicas sobre a resistência dos materiais.

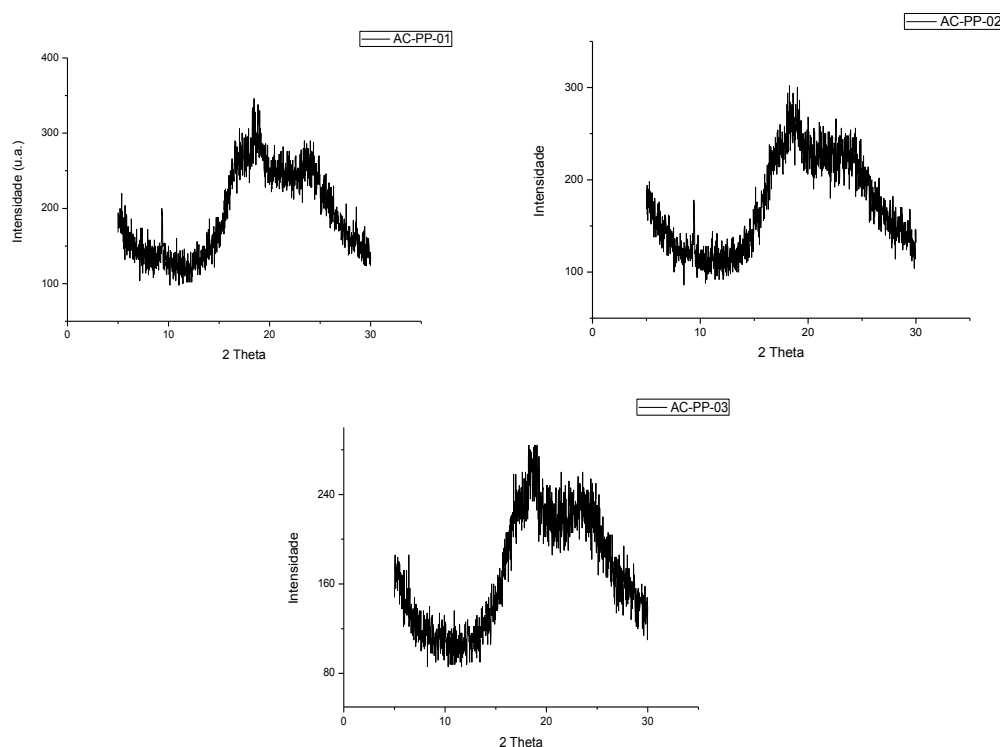
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS – DRX

Nas Figuras de 5 a 8 são ilustrados os difratogramas obtidos das amostras de filmes de PVC usados em embalagens de alimentos disponíveis na região do Distrito Federal. Pode-se observar que esses resultados demonstram perfil de material semicristalino, com picos em aproximadamente 18° e 24° .

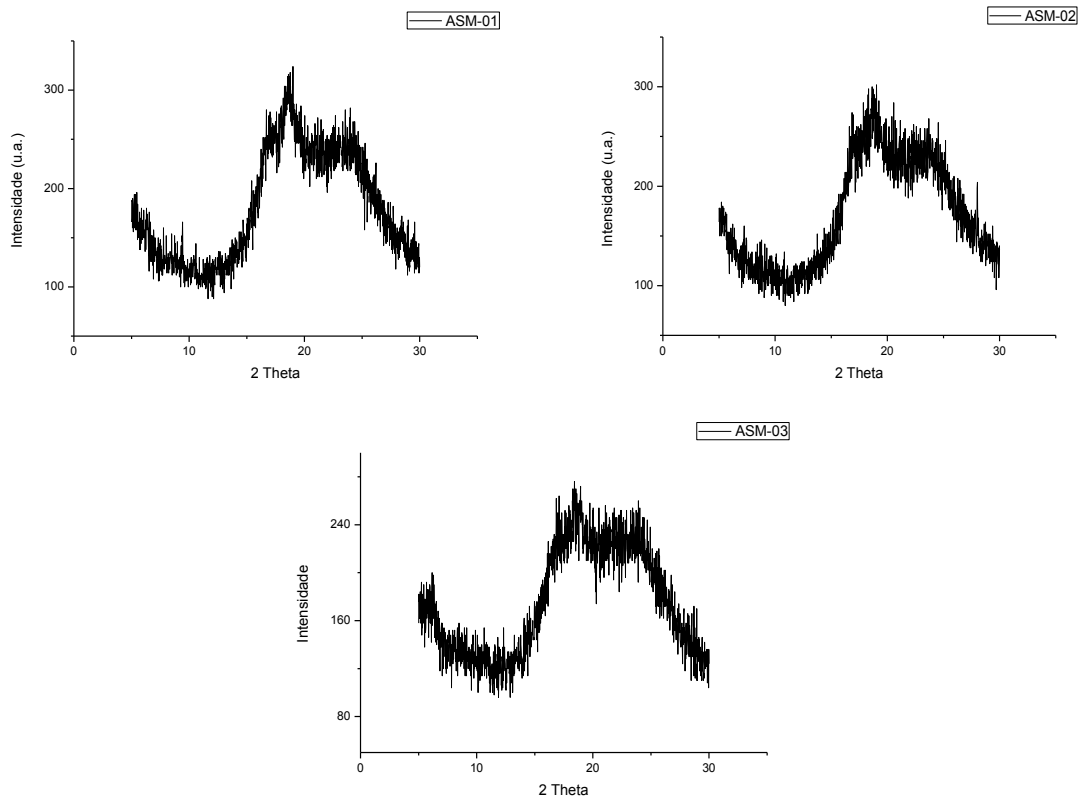
Observou-se uma variação na intensidade dos picos de 300u.a. a 350u.a que pode ser justificada pela diferença entre a cristalinidade do próprio PVC que puro varia de 5% a 15% além de poder ter sofrido alterações devido a presença de plastificante. Os resultados obtidos estão de acordo com a ficha padrão JCPDS (15-0999). Observa-se, também, que não ocorreram alterações significativas no perfil cristalino entre as amostras testadas neste trabalho.

Figura 5 - Difratograma das amostras ACPP1, ACPP 2 e ACPP 3 - Área Central Plano Piloto



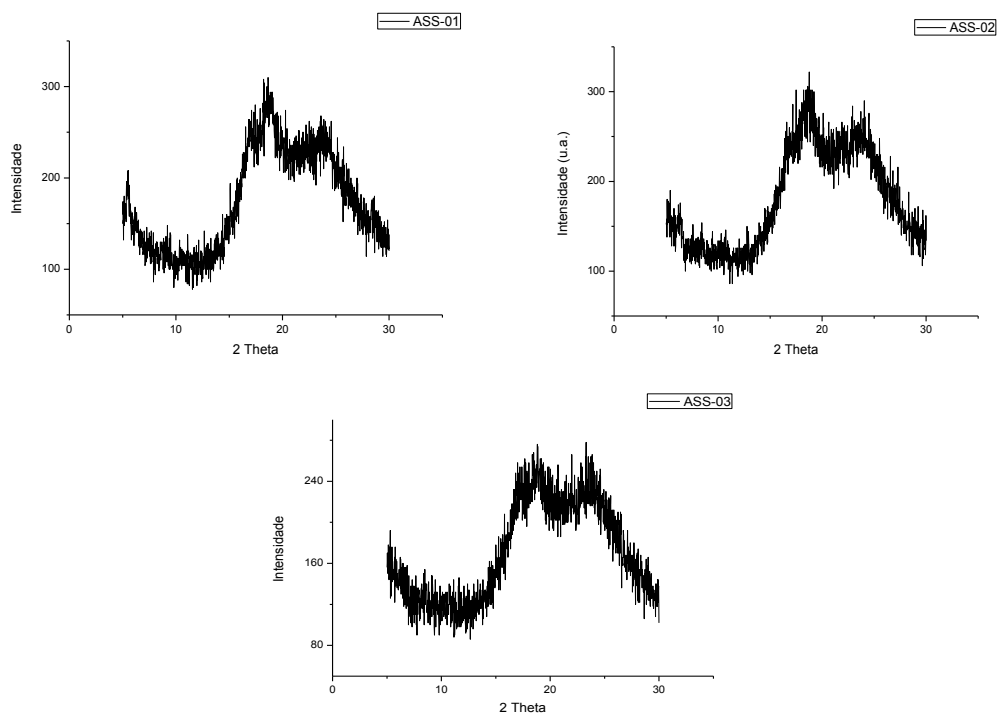
Fonte: Própria

Figura 6 - Difratomogramas das amostras ASN1, ASN 2 e ASN 3 - Área Satélite Norte



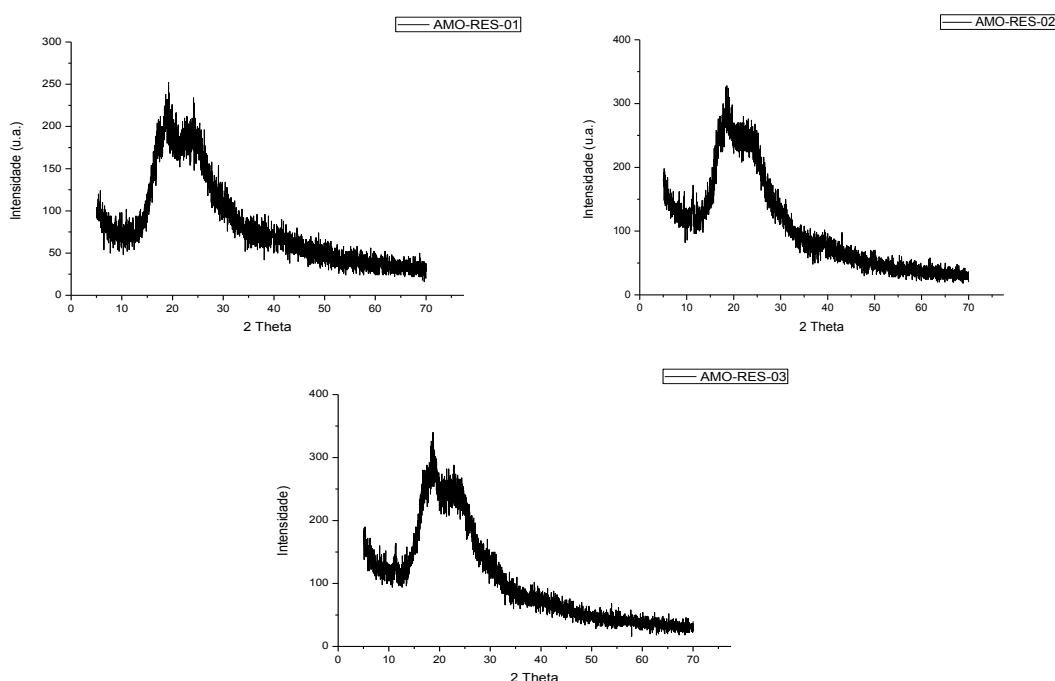
Fonte: Própria

Figura 7 - Difratomogramas das amostras ASS1, ASS 2 e ASS 3 - Área Satélite Sul



Fonte: Própria

Figura 8 - Difratogramas das amostras AMO-RES1, AMO-RES2 e AMO-RES 3 - Amostras Residenciais.



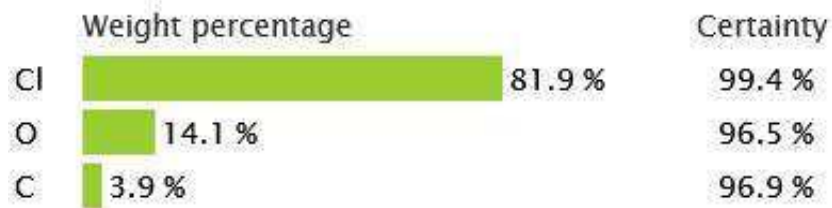
Fonte: Própria

Segundo Franchetti; Marconato (2006) o poli(cloreto de vinila) é um dos polímeros mais versáteis e com grande importância comercial e seu grau de cristalinidade é baixo, variando entre 5 e 15%, devido à estrutura molecular do grupo repetitivo que apresenta um átomo de cloro de elevadas dimensões em comparação com o de hidrogênio. Esta cristalinidade não é totalmente descaracterizada durante o processamento e a ação do plastificante adicionado a fim de transformá-lo em um material flexível.

5.2 ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDS)

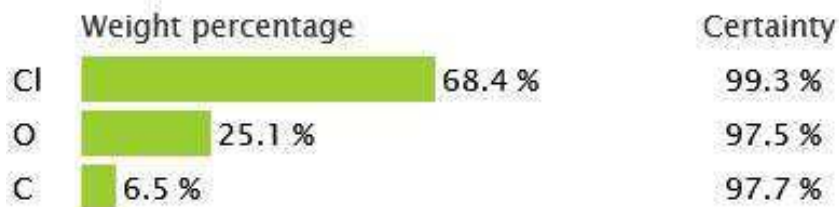
Nas Figuras de 9 a 12 são observados os resultados de EDS obtidos das amostras dos filmes de PVC objeto deste estudo.

Figura 9 - Resultados da média dos ensaios de EDS das amostras ACPP 1, ACPP 2 e ACPP 3 - Área Central Plano Piloto.



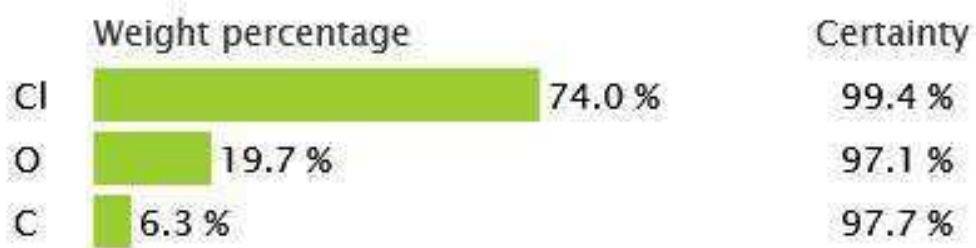
Fonte: Própria

Figura 10 - Resultados da média dos ensaios de EDS das amostras ASN 1, ASN 2 e ASN 3 - Área Satélite Norte.



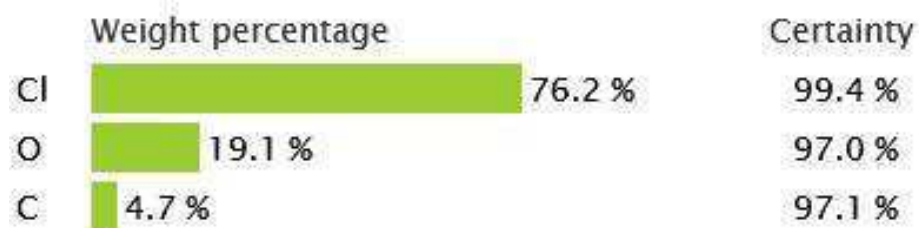
Fonte: Própria

Figura 11 - Resultados da média dos ensaios de EDS das amostras ASS 1 ASS 2 e ASS 3 - Área Satélite Sul.



Fonte: Própria

Figura 12 - Resultados da média dos ensaios de EDS das amostras AMO-RES 1, AMO-RES 2 e AMO-RES 3 das Amostras Residenciais.



Fonte: Própria

Os resultados dos testes de EDS mostraram que em todas as áreas do Distrito Federal os filmes de PVC são compostos pelos mesmos elementos. Não houve diferenças significantes entre a proporção dos elementos químicos entre as amostras da mesma área ou entre as amostras de áreas diferentes ou mesmo entre as de uso profissional e as de uso residencial, sugerindo que todas as amostras têm composição química básica semelhante.

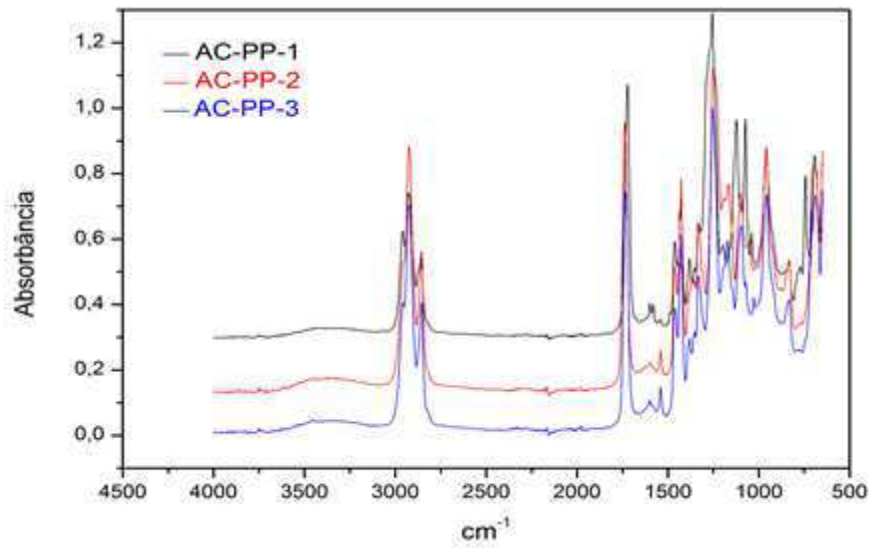
No resultado do EDS observa-se que em todas as amostras foram identificados os elementos carbono, cloro e oxigênio. Observa-se ainda, que as concentrações dos elementos químicos apresentam certa conformidade, podendo concluir, que os filmes seguem um mesmo critério de composição e, provavelmente, mesmo processamento. Os átomos correspondentes ao PVC são o carbono e o cloro e o átomo de oxigênio pode ser atribuído ao plastificante utilizado e a quantidade de oxigênio presente pode ser atribuída a alta concentração de plastificante.

5.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Nas Figuras de 13 a 16 são observados os resultados de FTIR obtidos das amostras dos filmes de PVC das diferentes regiões do DF. Nessas análises observa-se a identificação de bandas características das amostras estudadas, onde foram verificadas bandas típicas do PVC e do plastificante e estes resultados corroboram com os de Banegas (2011) em seu estudo com filmes formados por PVC e agentes plastificantes. Ele também observou no resultado de FTIR das suas amostras de PVC puro a presença de pico em 1250 cm^{-1} , referente à deformação angular simétrica fora do plano de $\text{CH}_2\text{-Cl}$ e duas bandas, uma em 695 cm^{-1} e outra em 625 cm^{-1} , referente à deformação axial da ligação C-Cl . Também foi observada a banda referente à deformação axial de C-H em aproximadamente 2900 cm^{-1} e outra banda próximo de 1428 cm^{-1} , referente à deformação angular de CH^2 em cadeia.

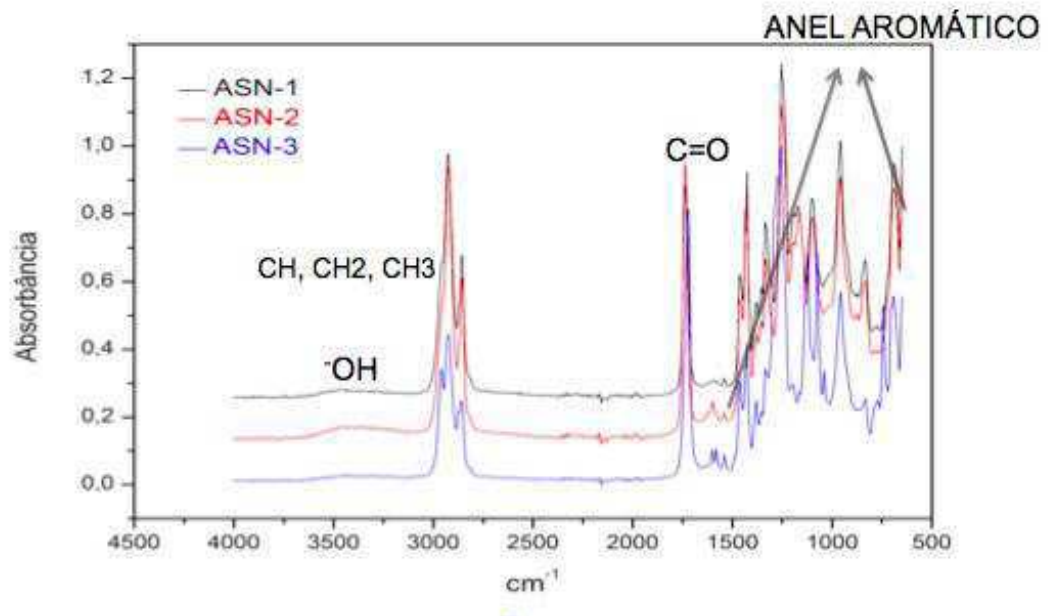
Os resultados das amostras, independentemente da área de obtenção ou de serem de uso residencial ou profissional, apresentaram picos característicos do DEHP e corroboram também com os dados da pesquisa de SCHLEMMER et al, (2009).

Figura 13 - Resultados da média dos ensaios de FTIR das amostras ACPP1, ACPP2 e ACPP3 Área Central Plano Piloto.



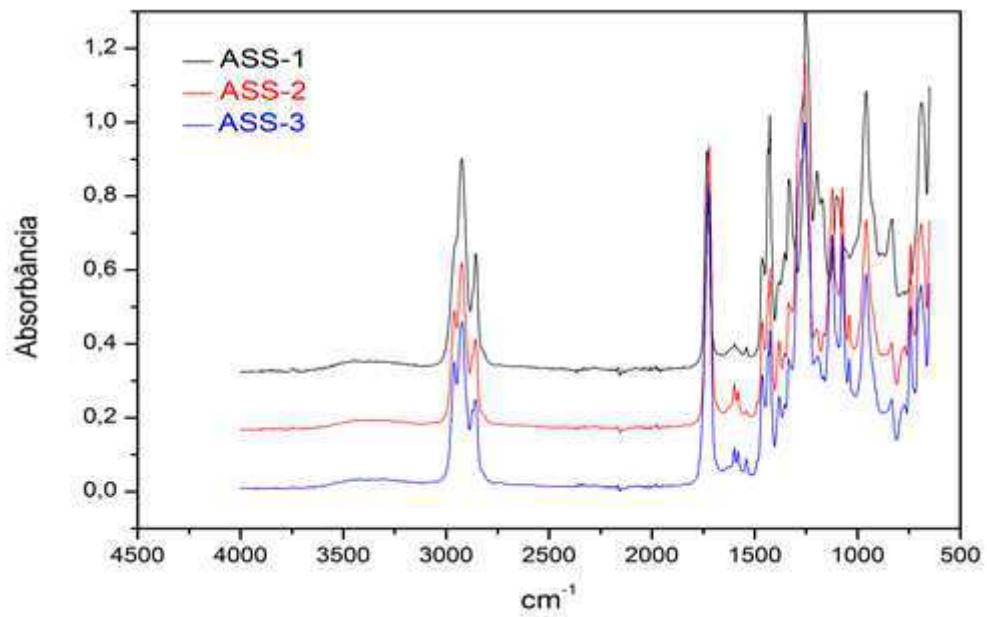
Fonte: Própria

Figura 14 - Resultados da média dos ensaios de FTIR das amostras ASN1, ASN2 e ASN3 - Área Satélite Norte.



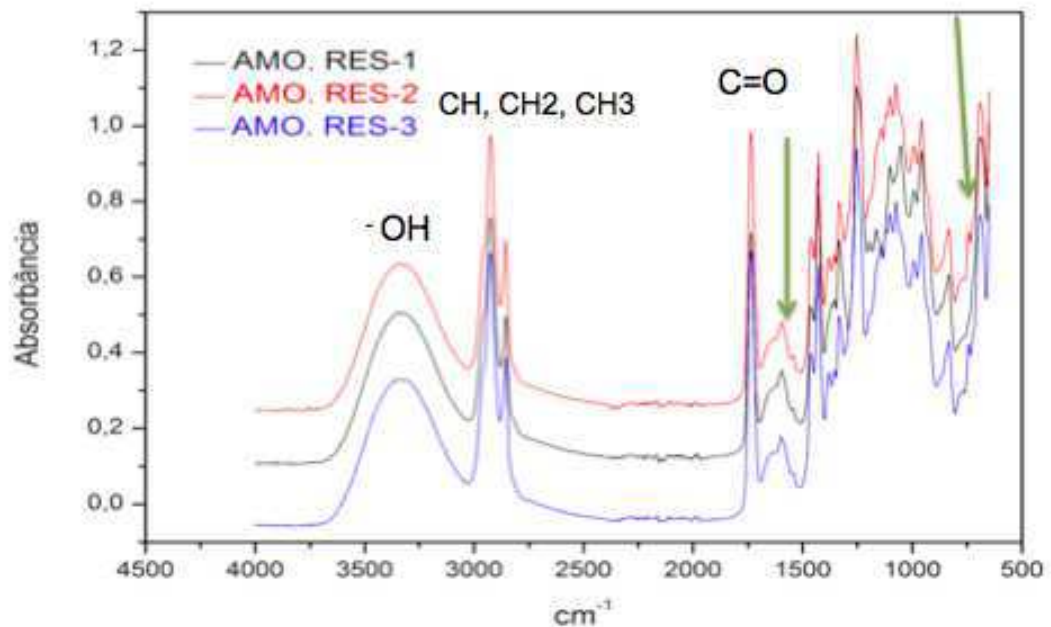
Fonte: Própria

Figura 15 - Resultados da média dos ensaios de FTIR das amostras ASS1, ASS2 e ASS3 - Área Satélite Sul.



Fonte: Própria

Figura 16 - Resultados da média dos ensaios de FTIR das amostras 1, 2 e 3 das Amostras Residenciais.



Fonte: Própria

Na Figura 16, resultados das amostras de uso residencial são observados algumas alterações quando comparado com os resultados observados nas Figuras

de 13 a 15 referentes as amostras de uso profissional. Na figura 16 foi evidenciada uma banda mais intensa em aproximadamente 3700 cm^{-1} e 3100 cm^{-1} referente ao grupamento hidroxila. Este fato pode está relacionado a uma maior quantidade de plastificante o que é confirmado com os picos em aproximadamente $1605\text{-}1466\text{ cm}^{-1}$ (destacados com seta) característico do anel benzênico, ligação C=C típicos do plastificante DEHP. Observa-se também bandas na região entre $740\text{-}780\text{ cm}^{-1}$ correspondente ao benzeno 1,2-dissubstituído referente ao DEHP.

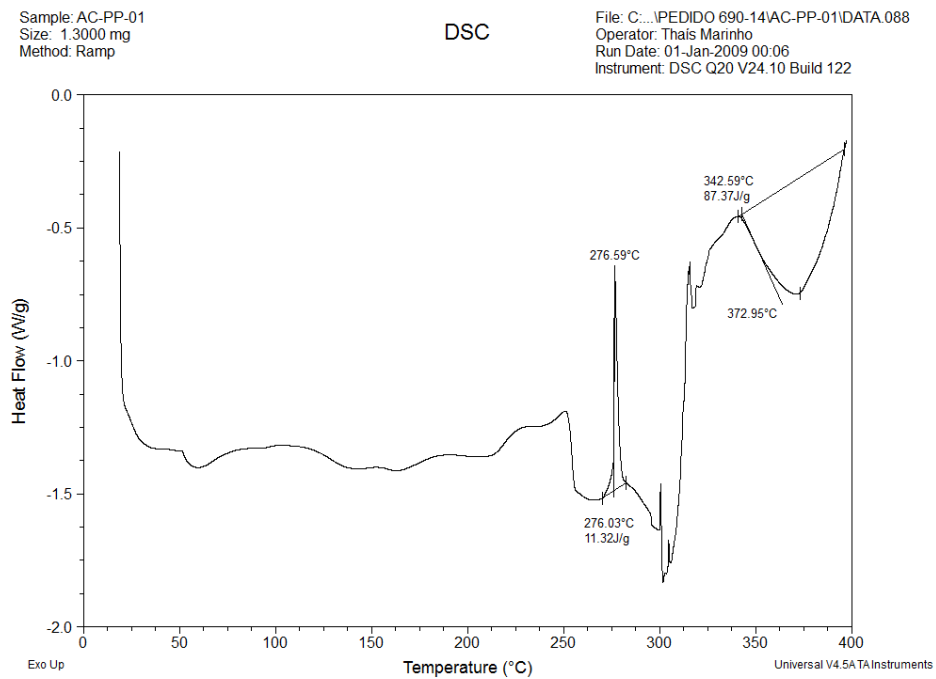
Estes resultados estão de acordo com o encontrado por Banegas (2011), ao avaliar filmes de PVC com diferentes agentes plastificantes e em diferentes proporções, visando encontrar um substituto para plastificantes como os ftalatos. Banegas utilizou os plastificantes Ftalato de di(2 etil-hexila) (DEHP), Adipato de di(2 etil-hexila) (DEHA), Adipato de di-estiralila (DEA) e um óleo vegetal com nome comercial de OLVEX 51.

A quantidade de grupamentos OH, também, pode estar associada ao maior número de finais de cadeia que pode ocorrer em função de um maior número de ramificações ou cadeias menores. Segundo Rodolfo et al. (2006), quanto maior o peso molecular, menor o número de finais de cadeia, que são pontos de maior volume livre e, portanto, vulneráveis a entrada de oxigênio.

5.4 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

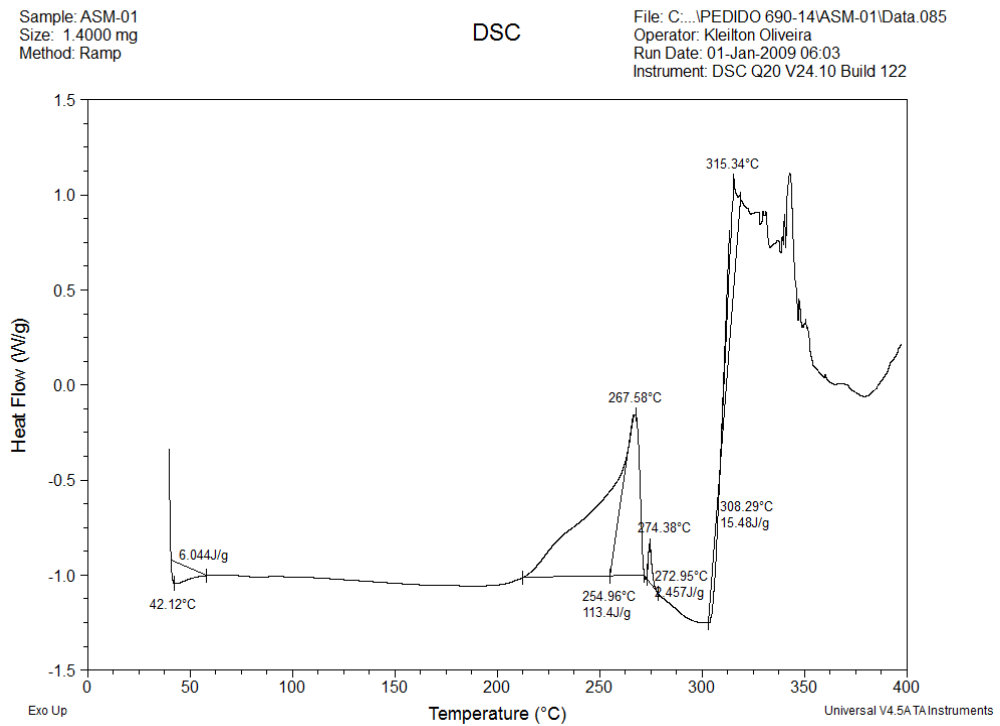
Nas Figuras de 17 a 20 são observados os resultados de DSC obtidos das amostras dos filmes de PVC oriundas nas diferentes regiões do Distrito Federal. Verificou-se que houve formação de curva de multi-estágio de decomposição, evidenciada pela perda de massa.

Figura 17 - Resultado da média dos ensaios de DSC das amostras da Área Central Plano Piloto.



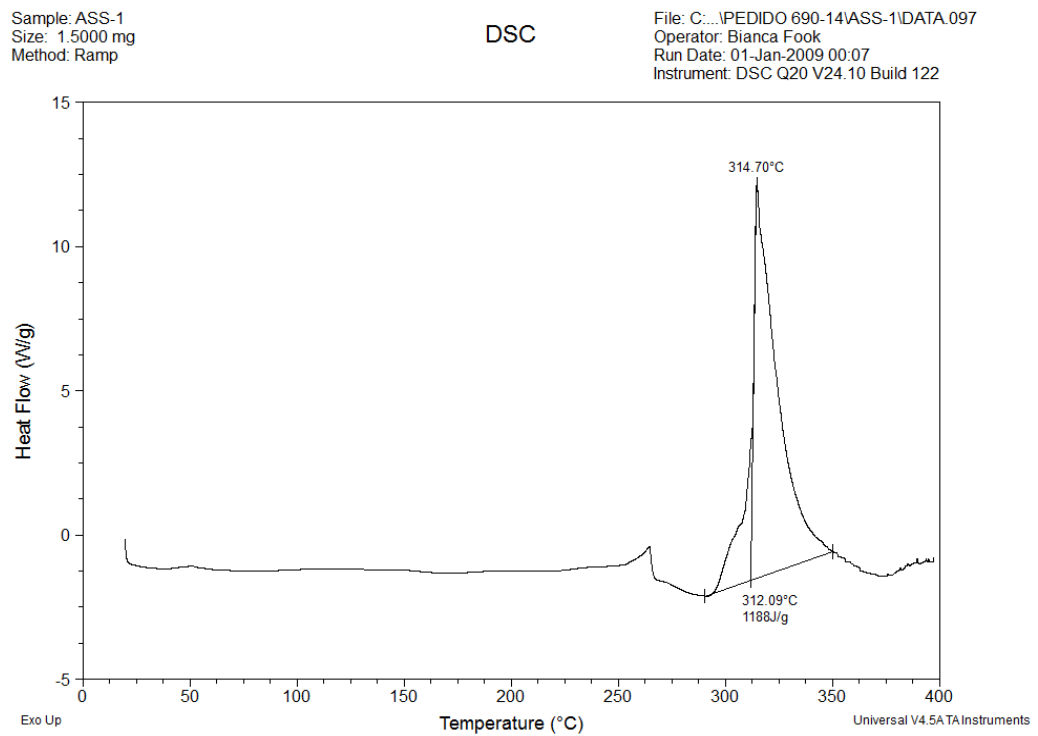
Fonte: Própria

Figura 18 – Resultado da média dos ensaios de DSC das amostras da Área Satélite Norte



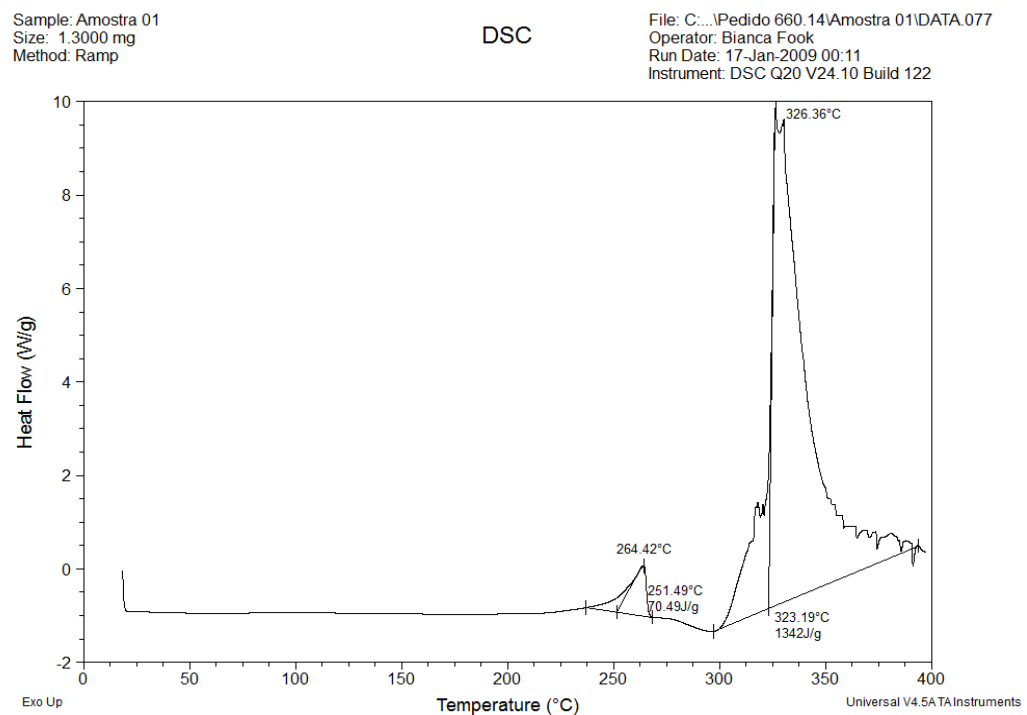
Fonte: Própria

Figura 19 - Resultados da média dos ensaios de DSC das amostras da Área Satélite Sul



Fonte: Própria

Figura 20 - Resultados da média dos ensaios de DSC das amostras de uso residencial.



Fonte: Própria

Nos resultados da DSC foi possível observar que os eventos térmicos são semelhantes. Evidenciou-se picos entre 250° C e 300° C, possivelmente referente a perda de material volátil (HCl) e outros picos entre 350° C e 400° C referentes a degradação do material. Esses dados estão de acordo com os resultados obtidos no ensaio Termogravimétrico.

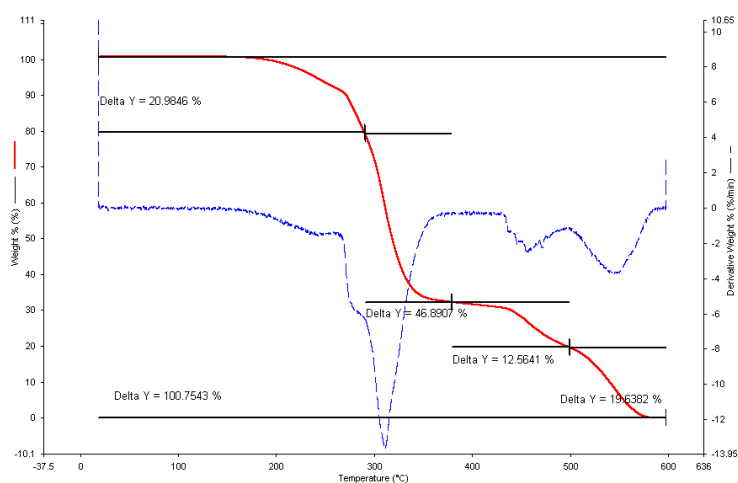
No entanto DSC foram observadas interferências nas curvas, sejam endotérmicas ou exotérmicas que pode está relacionado ao extravasamento das amostras durante o ensaio e conseqüentemente variação da temperatura dentro do porta amostras e presença de ruídos nas curvas de DSC. Este comportamento foi observado em todas as amostras estudadas provocando heterogeneidade dos resultados.

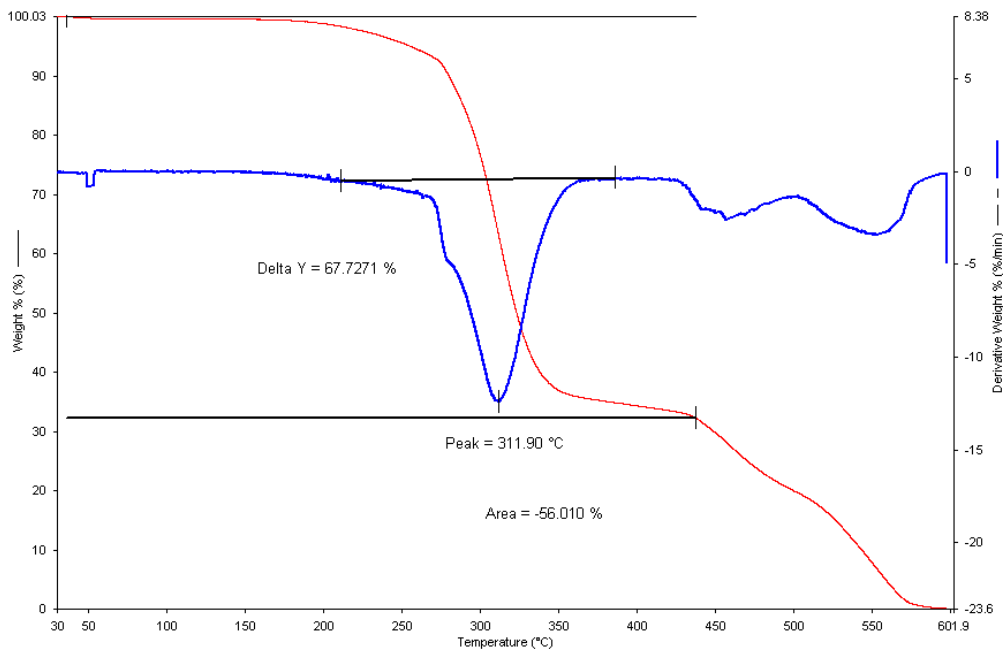
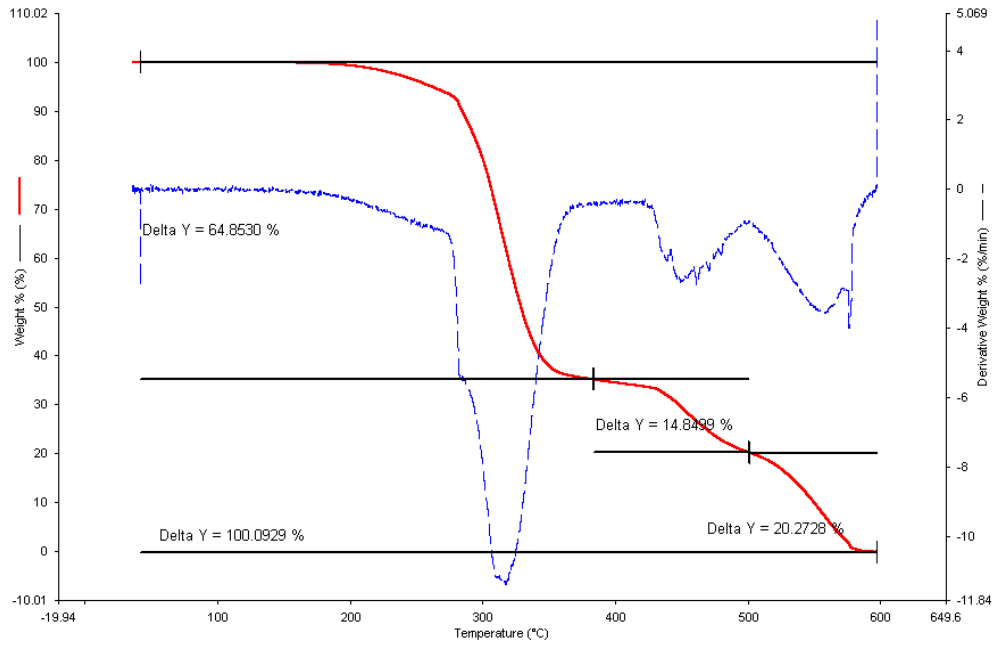
As interferências observadas, também podem está relacionadas ao grau de plastificação ou tipos de plastificantes usados.

5.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)

Nas Figuras 21 a 24 podem-se verificar os resultados das análises termogravimétricas das amostras. As curvas de TG (em vermelho) e DTG (em azul) destas amostras demonstram que os filmes são termicamente estáveis até aproximadamente 200°C, apresentando 4 etapas de perda de massa a partir desta temperatura.

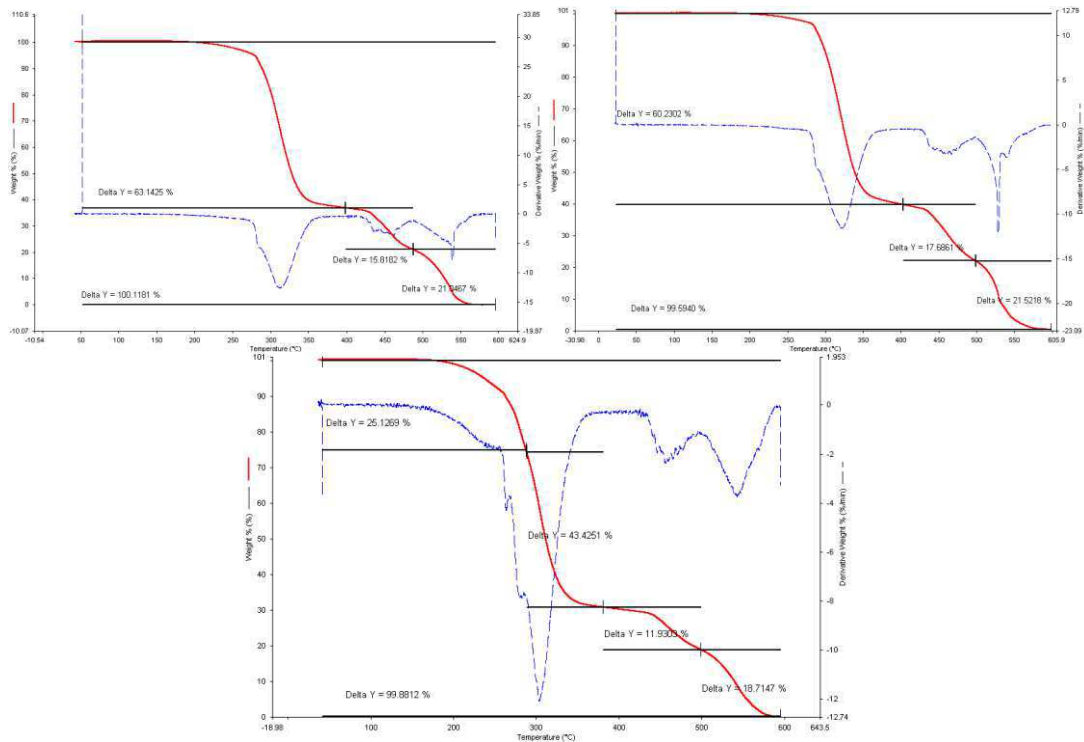
Figura 21 - Resultados dos ensaios de TG das amostras 1, 2 e 3 da Área Central Plano Piloto.





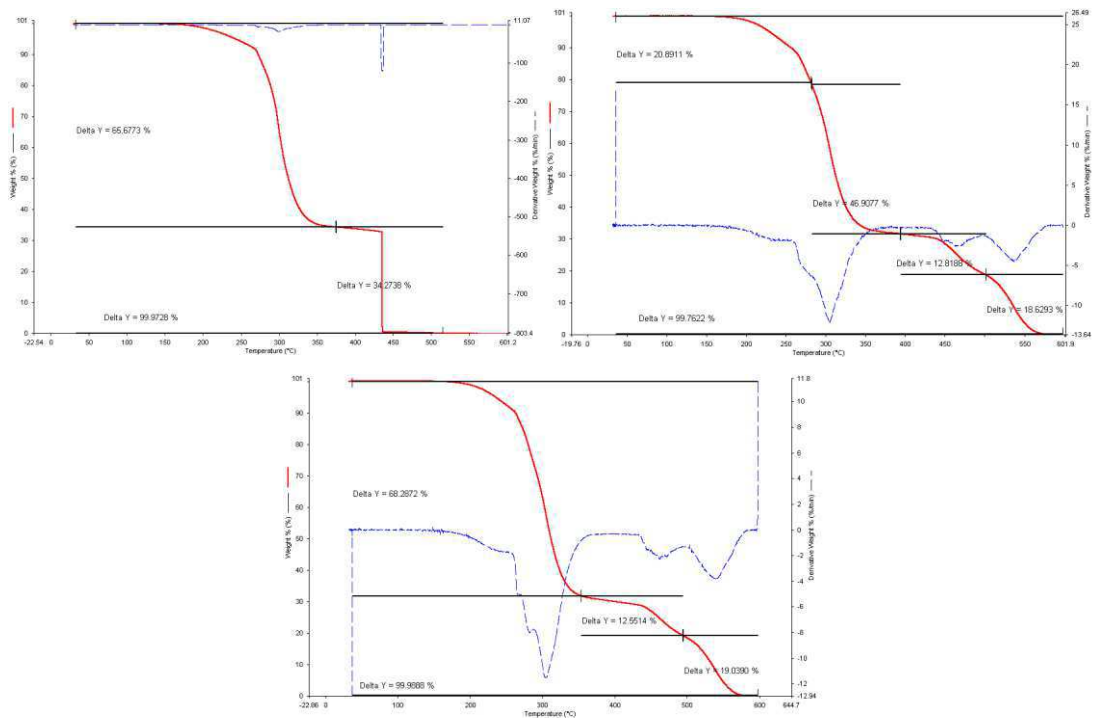
Fonte: Própria

Figura 22 - Resultados dos ensaios de TG das amostras 1, 2 e 3 da Área Satélite Norte



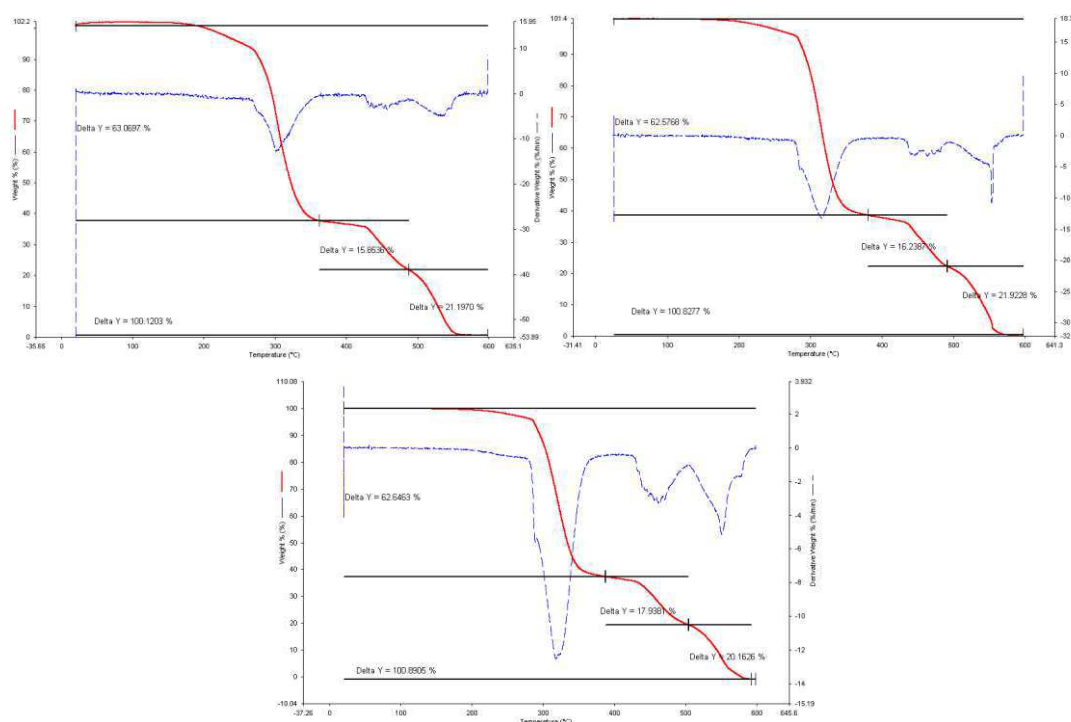
Fonte: Própria

Figura 23 - Resultados dos ensaios de TG das amostras 1, 2 e 3 da Área Satélite Sul.



Fonte: Própria

Figura 24 - Resultados dos ensaios de TG das amostras 1, 2 e 3 das Amostras Resiciais



Fonte: Própria

Na primeira etapa, são perdidas aproximadamente 48,58% de massa nas faixas de temperatura de 200 e 310°C, seguido por 28,19% na faixa de 310 a 405°C, 9,04% na faixa de 405 a 495°C e 14,24% na faixa de 495 a 600°C.

Normalmente o PVC possui dois eventos principais de degradação, sendo o primeiro pela perda do HCl, e um segundo evento está relacionado à degradação do esqueleto polimérico (GUARDA, 2001).

De acordo com os resultados apresentados, pode-se concluir que os dois primeiros eventos de perda de massa somados correspondem a formação HCl e os dois eventos subsequentes somados correspondem a perda de massa relacionada a degradação do esqueleto polimérico. A detecção de mais de dois eventos em algumas amostras pode estar relacionada com eventos de degradação do plastificante ou de outros aditivos que façam parte da composição dos filmes.

A existência destes dois eventos principais corrobora com o que foi encontrado por Guarda (2001), quando avaliou o potencial de utilização de estabilizantes livres de chumbo. Já Pita e Monteiro (1996), ao estudar misturas com diferentes concentrações de poli(cloreto de vinila) com ftalato de di-2-etil hexila (PVC/DEHP)

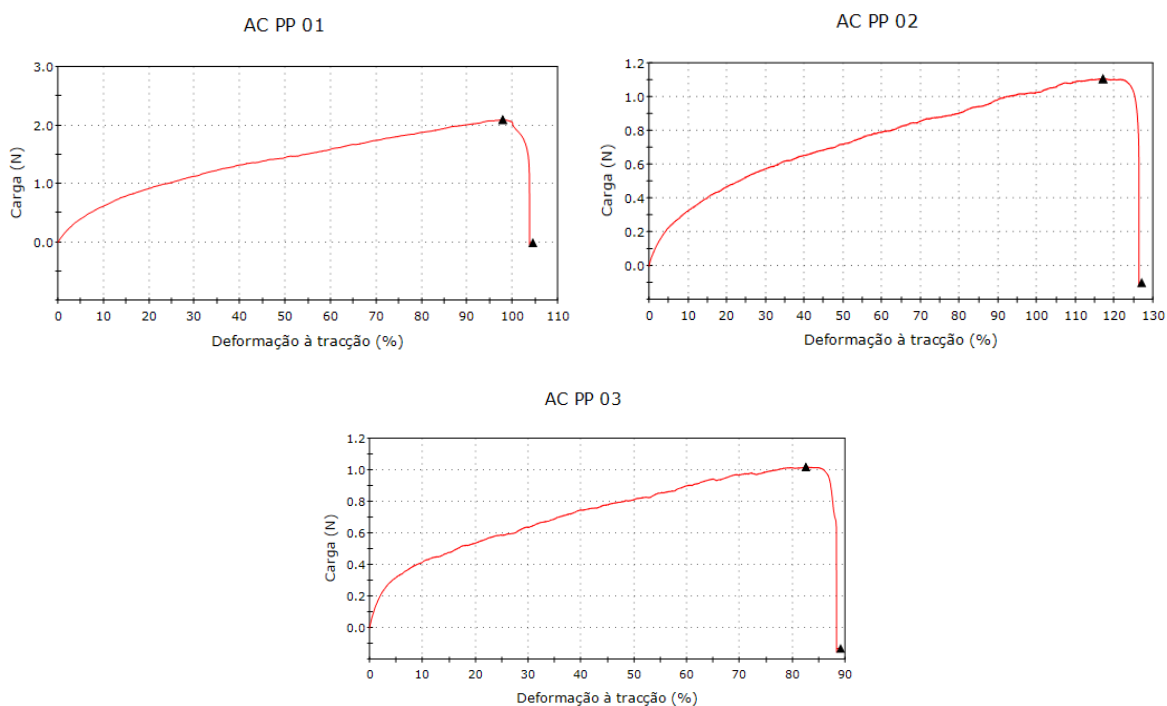
encontraram três eventos para a decomposição do PVC. Entretanto, o primeiro evento é pequeno e estaria relacionado a perda de solvente residual.

Pita e Monteiro (1996) correlacionaram a temperatura de início da degradação com a concentração de plastificante na amostra. Portanto, para estes autores, quanto maior a concentração de plastificante nas amostras, menor a temperatura de início da degradação das mesmas.

5.6 TESTES DE RESISTÊNCIA MECÂNICA À TRAÇÃO

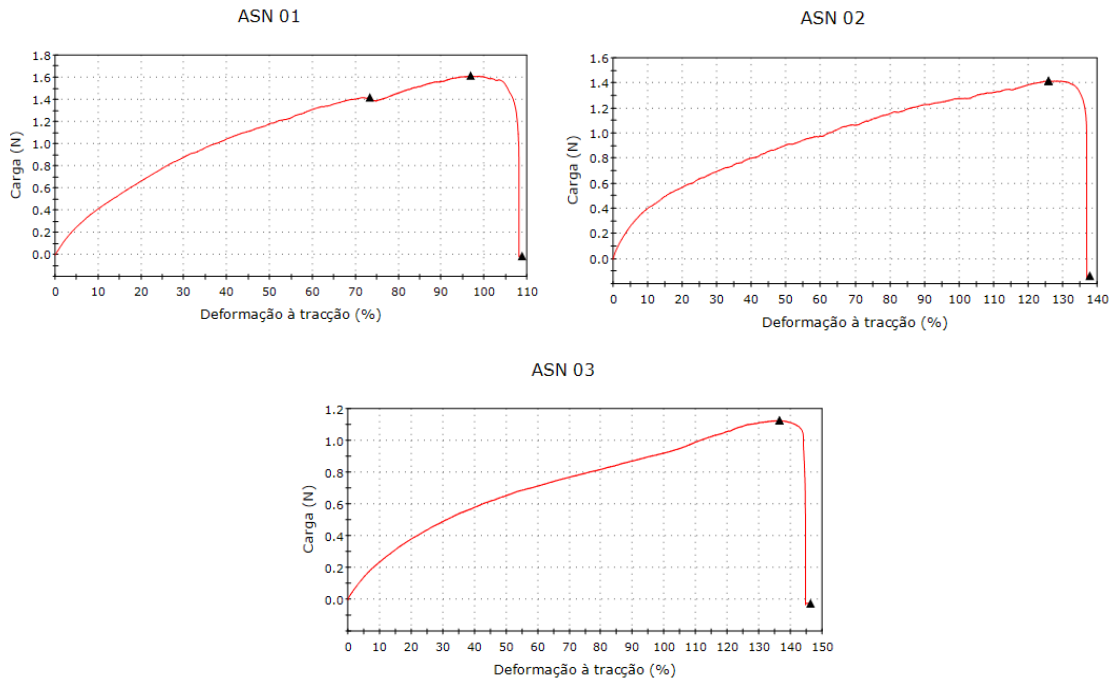
Nas Figuras 25 a 28 podem-se verificar os resultados dos ensaios mecânicos de resistência à tração de todas as amostras, onde os testes de tração demonstraram alongamento do ponto de ruptura o que é esperado do PVC plastificado.

Figura 25 - Resultados dos ensaios de Tração das amostras 1, 2 e 3 da Área Central Plano Piloto.



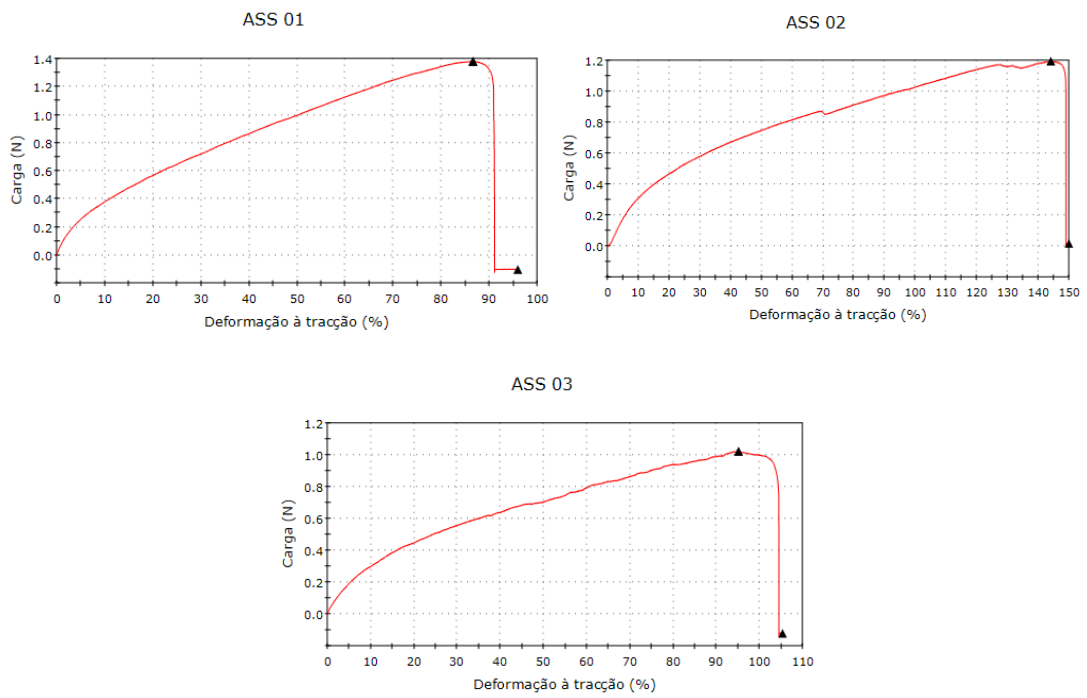
Fonte: Própria

Figura 26 - Resultados dos ensaios de Tração das amostras 1, 2 e 3 da Área Satélite Norte



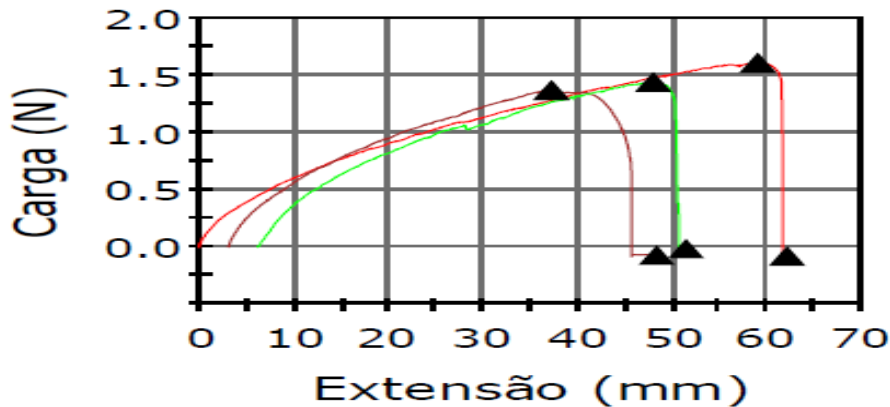
Fonte: Própria

Figura 27 - Resultados dos ensaios de Tração das amostras 1, 2 e 3 da Área Satélite Sul



Fonte: Própria

Figura 28 - Resultados dos ensaios de Tração das amostras 1, 2 e 3 das Amostras Residenciais.



Fonte: Própria

Observa-se, através dos gráficos carga (N) vs Deformação Tração (%), que não ocorreram diferenças significativas nas propriedades mecânicas estudadas nessas amostras. Observou-se que a variação na deformação das amostras foi de 90 a 150 % tanto dentro de uma mesma região quanto entre regiões distintas. Já a carga de ruptura variou entre 1 a 2 N, o que pode ser atribuído a diferentes quantidade de fabricantes ou mesmo as características e uniformidade da amostra. Isso por se tratar de um filme com alta adesividade e conseqüentemente difícil manejo.

O percentual de deformação dos filmes de PVC pode ser atribuído ao plastificante, já que as propriedades mecânicas do polímero são modificadas quando aditivos são incorporados.

A incorporação do plastificante na matriz polimérica geralmente aumenta consideravelmente a alongação, o que depende da quantidade de plastificante adicionado, também faz com que ocorra diminuição da resistência à tração.

Os plastificantes de maior massa molar e contendo grupos laterais volumosos apresentam menor eficiência de plastificação. A variação na estrutura química do plastificante como polaridade e ramificação, pode apresentar também influência sobre as propriedades mecânicas, como alongamento na ruptura.

6 CONCLUSÕES

Após criteriosa análise dos dados obtidos neste trabalho pode-se concluir que: Os resultados apontaram que as amostras são similares quanto à composição química básica, bem como apresentaram resultados semelhantes nos ensaios mecânicos e calorimétricos. A Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier-FTIR indicou bandas relativas ao DEHP em todas as amostras, indiferente da área de coleta ou da finalidade, uso profissional ou residencial. Foram observados indicativos de DEHP em maiores quantidades nas amostras de uso residencial, no entanto, é necessário uma análise com o uso de técnica quantitativa como a Cromatografia Líquida de Alta Performance para uma afirmação definitiva e comparação quantitativa.

Os achados de DEHP em todas as amostras contrariam o disposto no normativo estabelecido pela ANVISA que limita o uso de DEHP em 1,5 mg/Kg em embalagens de alimentos não gordurosos e veta a possibilidade de uso em embalagens que entram em contato com alimentos gordurosos. É importante salientar que os filmes coletados diretamente nos locais de consumo eram utilizados indiscriminadamente para embalar diversos tipos de alimentos como queijos, presuntos, mortadela, pizzas, dentre outros com alto índice de gorduras.

O estudo conclui que o amadurecimento do conhecimento do normativo brasileiro, de 2008 a 2014, não levou a resultados distintos em relação a estudos similares executados pouco tempo após a publicação das normas de limitação de uso do DEHP, logo não se pode atribuir o uso indiscriminado do DEHP ao desconhecimento das normas.

Os resultados expõem que o plastificante derivado de petróleo continua presente indiscriminadamente nas embalagens de alimentos e o consumidor está sujeito aos riscos já conhecido inerente da exposição ao plastificante DEHP.

Por fim, pode-se ainda concluir que é necessário maior controle e rigor nas ações de fiscalização de embalagens de alimentos a fim de reduzir a exposição e minimizar tanto quanto possível os efeitos deletérios à saúde da população consumidora desse tipo de alimento.

REFERÊNCIAS

BANEGAS, R. S. Estudos em filmes formados por PVC e agentes plastificantes: estabilidade, morfologia, propriedades térmicas e mecânicas. Florianópolis: UFSC, 89 p. 2011.

BARROS, H.D. - Estudo da exposição do consumidor aos plastificantes ftalato e adipato de di-(2-etil-hexila) adicionados a filmes de PVC, utilizados para acondicionamento de alimentos gordurosos (2010).

BARROS, H. D. Metrologia, alimentos e saúde. III SEMINÁRIO Rio-Metrologia e II Fórum de Metrologia na Saúde. Rio de Janeiro: Rede de Tecnologia, Rio de Janeiro, p. 137-151. 2005.

BRASIL. Resolução RDC nº 17: dispõe sobre Regulamento Técnico sobre lista positiva de aditivos para materiais plásticos destinados à elaboração de embalagens e equipamentos em contato com alimentos. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, 12 de janeiro de 2008.

BRASIL. Resolução RDC no 91. Aprovar o Regulamento Técnico - Critérios Gerais e Classificação de Materiais para Embalagens e Equipamentos em Contato com Alimentos. Diário Oficial da República do Brasil, Poder Executivo Federal, 11 de maio de 2001.

BRASIL. Resolução nº 105. Aprova os regulamentos técnicos: disposições gerais para embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, 19 maio 1999.

BRASKEM. Efeito os Plastificantes na dureza dos compostos de PVC. Boletim Técnico nº 1, Rev. 2, 2002, p. 1-8.

BOWER, D. I. An introduction to polymer physics. Cambridge University Press, New York, 2002.

CALLISTER, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

CARRARA, S. M. C. de M. Biorremediação de áreas contaminadas por plastificantes: caso do ftalato de di-2-etilhexila. São Paulo: Universidade de São Paulo, (2004).

CHANDA, M; ROY, S.K. Plastics Technology Handbook. 4. ed. Boca Raton: CRC Press, 2006.

CHEN, C.Y. et al. Rapid identification of phthalates in blood bags and food package ingusing ToF - SIMS. Applied Surface Science. v. 231/232, p. 447-451, 2004.

COAKER, A.W. Poly (vinyl chloride). In: CARRAHER, C; CRAVER C. (Org.). Applied Polymer Science: 21st Century. Oxford: Elsevier Science Ltd., 2000.

FRANCHETTI, S. M.; MARCONATO, J. C. Biodegradable polymers - A partial way for decreasing the amount of plastic waste. Quimica Nova, v. 29, n. 4, p. 811-816, 2006.

GANDI, J.D.; Ftalatos em Produtos Médicos De Pvc De 12 Países. - Greenpeace, EUA. (1999).

GERMANO, P.M.L.; GERMANO, M.I.S. Higiene e Vigilância Sanitária de Alimentos. 2. ed. São Paulo: Varela, 655 p. 2001.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC). Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans: listas das classificações, 2010. Disponível em: <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php>>. Disponível em: 31 maio 2010.

LENG, Y. Materials characterization. Introduction to microscopic and spectroscopic methods. Singapore: John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, 2008.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica. 1. ed. Rio de Janeiro: E-papers, 2001.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. Introdução a Polímeros. 2. ed. São Paulo: Blücher, 1999.

MCGINN, Anne Platt. Why Poison Ourselves: A Precautionary Approach to Synthetic Chemicals. WorldwatchInstitute, 2004.

OZELITO Jr., P. A.; BRITO, N. M.; SILVA, L.G.A.; VASCONCELOS, G.M. – Determinação de perturbadores endócrinos em amostras de água. XVII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos (2007).

PASCUET, N. Legislação da União Européia e IDA com respeito a contaminantes provenientes de embalagens e sua implantação nos países-membros: “Fortalecimento do Comitê CodexAlimentarius”. Campinas: [s.n.], 27 p. 1996.

RODOLFO Jr., A.; NUNES, L. R.; ORMANJI, W. - Tecnologia do PVC. 2 ed. Pró Editores Associados, São Paulo (2006).

RETO, A.D.S. Acusações de toxicidade caem no vazio e ftalatos dominam o mercado mundial. Revista Plástico on-line. n. 395, setembro, 2007. Disponível em: <<http://www.plastico.com.br/revista/pm357/plastificantes1.htm>>. Acesso em 24 nov. 2007.

SOUZA, M.L; CORIO, P.; TEMPERINI, M.L.A - Aplicação de Espectroscopias Raman e Infravermelho na Identificação e Quantificação de Plastificantes em Filmes Comerciais de PvcEsticável.(1999).

SCHLEMMER, D.; SALES, M.J.A.; RESCK, I.S.;Estudo do Uso de Plastificantes de Fontes Renovável em Composições de PVC - Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 19, nº 4, p. 263-270.(2009).

WILKES, C. E.; SUMMERS, J. W.; DANIELS, C. A.; BERARD, M. T. PVC Handbook. Cincinnati: Hanser, 723p. 2005.

VINHAS, G. M.; SOUTO-MAIOR, R. M.; ALMEIDA, Y. M. B.; Polym. Degrad. Stab. 83, 429. 2004.