



Polímeros: Ciência e Tecnologia

ISSN: 0104-1428

abpol@abpol.org.br

Associação Brasileira de Polímeros  
Brasil

Nogueira, Luciano M.; Dutra, Rita C. L.; Diniz, Milton F.; Pires, Marcia; Evangelista, Mônica; Santana, Fernanda A.; Tomasi, Leandro; dos Santos, Priscila; Nonemacher, Regina  
Avaliação da aplicabilidade de técnicas MIC/FT-IR/DSC para a caracterização de filmes multicamadas  
Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 17, núm. 2, 2007, pp. 158-165  
Associação Brasileira de Polímeros  
São Paulo, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=47017215>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica  
Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal  
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

# Avaliação da Aplicabilidade de Técnicas MIC/FT-IR/DSC para a Caracterização de Filmes Multicamadas

Luciano M. Nogueira  
*Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA)*

Rita C.L. Dutra, Milton F. Diniz  
*Divisão de Química do Comando-Geral de Tecnologia Aeronáutica, CTA/IAE*

Marcia Pires, Mônica Evangelista, Fernanda A. Santana, Leandro Tomasi, Priscila dos Santos, Regina Nonemacher  
*Braskem S.A III*

**Resumo:** Técnicas FT-IR de transmissão, reflexão atenuada (ATR), reflexão difusa (DRIFT), microscopia acoplada ao FT-IR (MIC/FT-IR) e detecção fotoacústica (PAS) foram utilizadas para a caracterização de filmes multicamadas. As técnicas ATR, MIC/FT-IR e PAS apresentaram os melhores resultados, provavelmente em função da possibilidade de análise somente da superfície das amostras com cristal (ATR), análise de cada camada da amostra separadamente (MIC/FT-IR) e possibilidade de variação da velocidade de obtenção do espectro (PAS). Dados de análises de microscopia ótica (MO) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram usados, associados aos dados FT-IR, para a caracterização completa dos materiais.

**Palavras-chave:** MO, infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), ATR, MIC/FT-IR, DRIFT, PAS, DSC, filmes multicamadas.

## Evaluation of MIC/FT-IR/DSC techniques for multilayer films characterization

**Abstract:** The transmission, reflection, photoacoustic (PAS) and microscopy FT-IR techniques have been used for characterizing multilayer films. The ATR, microscopy FT-IR and PAS techniques showed better results, probably because it was possible to analyze only the sample surface by ATR, while with MIC/FT-IR each layer of the sample could be studied separately and in PAS the spectra could be obtained at different rates. A complete characterization for the films was achieved by combining with optical microscopy, DSC and FT-IR data.

**Keywords:** Optical microscopy, DSC, FT-IR, ATR, DRIFT, PAS, multilayer films.

## Introdução

Materiais plásticos, semi-rígidos ou flexíveis, mono ou multicamadas, sob a forma de copos, bandejas, tubos e garrafas, possuem larga aplicação nas indústrias alimentícia, farmacêutica e de cosméticos, entre outras<sup>[1]</sup>. Gradativamente, nas últimas décadas vêm substituindo embalagens convencionais, feitas até então de metais ou vidro, por serem, mais leves, não sofrerem corrosão, alterações em função do pH e principalmente por possuírem um custo menor<sup>[2]</sup>. Materiais multicamadas podem ser obtidos através de laminação ou co-extrusão.

Laminados poliméricos são definidos como materiais constituídos por camadas de dois ou mais tipos de polímeros, unidas por um adesivo adicionado na etapa de laminação dos filmes, visando a melhoria quanto à capacidade de conservação, proteção e visual do material final.

Filmes co-extrudados são constituídos de várias camadas, porém são obtidos em uma única etapa de extrusão, onde cada

material é alimentado em uma camada diferente. No caso de materiais incompatíveis é usado, no processo de co-extrusão, um adesivo especial (conhecido como adesivo de co-extrusão) para evitar a delaminação das camadas.

Freqüentemente, os plásticos multicamadas utilizados em embalagens são compostos de várias camadas de diferentes materiais, o que permite atingir propriedades, a um custo aceitável<sup>[2,3]</sup>, as quais um plástico monocamada não atingiria por si só<sup>[4]</sup>. Dos materiais mais utilizados nos plásticos multicamadas, podemos citar como exemplo, PE/Al/P; LDPE e EVA, (PET/PE/EVOH/PE), como filmes para embalagem e alimentos.

Existem vários processos para produção de filmes multicamadas<sup>[5-6]</sup>. Diferentes processos e tipos de resina podem afetar significativamente a estrutura química e por consequência, as propriedades dos laminados poliméricos<sup>[7]</sup>. Por exemplo, a simples adição de uma camada individual a um filme multicamada EVOH/LPDE pode não ser suficiente para constituir uma nova estrutura de filme multicamada, em função

de problemas relacionados com a adesão entre as camadas<sup>[3]</sup>. Por outro lado, a utilização de PP em filmes multicamadas promoverá uma firmeza do filme, força e uma extensão da temperatura de trabalho<sup>[7]</sup>. Portanto, a caracterização das diferentes camadas constitui uma importante ferramenta para o conhecimento da estrutura química e, conseqüentemente, da adequada aplicação desses materiais.

Estudos são citados<sup>[4,8-9]</sup> na literatura para caracterização de filmes multicamadas. Francis M. Mirabella<sup>[4]</sup> utilizou técnicas de microscopia óptica, microscopia combinada com FT-IR e outras técnicas auxiliares para a análise qualitativa de estruturas complexas de filmes multicamadas. A microscopia ótica foi utilizada para visualização das camadas presentes no filme. Análises por FT-IR (técnicas de transmissão, ATR e microscopia-FT-IR para identificação das camadas. Também foram utilizadas algumas técnicas complementares como DSC e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR) na identificação/caracterização e quantificação dos componentes e determinação da composição de um componente particular do filme multicamada embora, seja mencionado que essas últimas técnicas não são aplicáveis para todos os casos de filmes multicamadas, devido a dificuldade de se ter cada componente fisicamente separado.

Outras metodologias FT-IR, menos convencionais, tais como espectroscopia PAS podem ser aplicadas à caracterização de diferentes materiais<sup>[10-11]</sup>. A caracterização e quantificação por espectroscopia IR de diversos polímeros e suas blends constitui, também, uma importante linha de pesquisa desenvolvida em nosso Centro de Pesquisa<sup>[10,12-15]</sup>. Entretanto, a combinação de técnicas FT-IR de transmissão, reflexão e PAS não foi ainda utilizada para a caracterização de filmes multicamadas em nossos laboratórios.

Atualmente existem poucos estudos de caracterização de filmes multicamadas, e levando-se em conta a disponibilidade de técnicas FT-IR em nossos laboratórios, nesse trabalho foi feita uma avaliação de técnicas ATR, DRIFT, MIC-FT-IR e PAS (com variação de velocidade de análise) para a caracterização de laminados poliméricos. Técnicas de microscopia e análise térmica foram, também, utilizadas na metodologia desenvolvida para complementar os resultados.

## Experimental

### Amostras

As amostras analisadas foram codificadas como 0400/126-IR e 0400/127-IR. A composição desses materiais é desconhecida.

### Análise por microscopia

Análises de microscopia ótica foram realizadas, após preparo das amostras com micrótomo LEICA RM 2145. A identificação do número de camadas presente nos filmes foi realizada utilizando-se um microscópio ótico Leica modelo

DMLM. As imagens obtidas foram tratadas no software Leica Q-Win para determinação da espessura de cada camada.

### Análise por FT-IR

As amostras foram analisadas por FT-IR nos modos transmissão e as superfícies dos filmes foram analisadas por reflexão (ATR, DRIFT) e PAS. Os materiais de referência (calibração) utilizados para as análises por ATR, DRIFT e PAS foram, respectivamente, cristais KRS-5 (45°), espelho de calibração e negro de fumo compactado (padrão MTEC).

As análises por transmissão (técnica pastilha 1/400 mg KBr), DRIFT, ATR (cristal KRS-5 e Ge) e PAS foram conduzidas com o espectrômetro FT-IR SPECTRUM 2000 PERKINELMER.

Para análise FT-IR por transmissão foram utilizadas as seguintes condições: resolução de 4 cm<sup>-1</sup>; ganho 1; 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, 40 varreduras. As análises por ATR (KRS-5) foram feitas na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> e de 4000 a 700 cm<sup>-1</sup> para o cristal de gerânio, 10% de energia, 40 varreduras, sendo que a amostra foi colocada sobre os dois lados do cristal. As análises por DRIFT foram feitas na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, 30% de energia. Para a análise PAS, as condições foram: resolução 4, velocidade 0,05 e 0,2 cm/s, 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, 32 - 128 varreduras e ganho 6 no amplificador. Essas análises foram realizadas nos laboratórios do CTA. As análises MIC/FT-IR foram conduzidas no Centro de tecnologia da Braskem S.A, em equipamento Nicolet 710 e Nicolet 710/ microscópio ótico Nicolet Continuum respectivamente. Para as análises foram utilizadas as seguintes condições: 4 cm<sup>-1</sup>; ganho 1; 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, 200 varreduras.

### Análise DSC

As análises DSC foram realizadas em equipamento DSC TA Instruments, modelo 2910 no Centro de tecnologia da Braskem S.A. Aproximadamente 5,5 g de amostra foram aquecidas a 200 °C a uma taxa de 10 °C/min. Após resfriamento, a amostra passou por novo aquecimento a 300 °C, a uma taxa de 10 °C/min, para determinação da temperatura de fusão.

## Resultados e Discussão

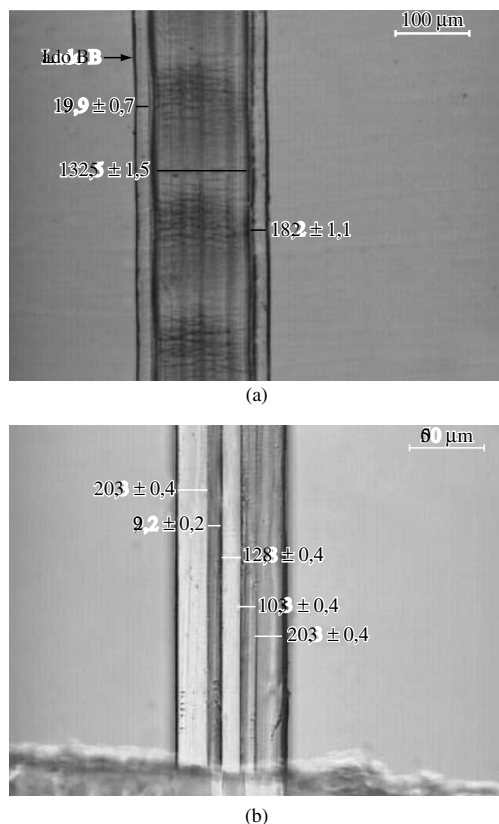
### Análise de microscopia ótica

Por meio da análise de MO foi possível observar na amostra 0400/126-IR, a presença de 3 camadas, com aproximadamente 150 µm de espessura média no total. A análise MO da amostra 0400/127-IR mostrou a presença de 5 camadas, com aproximadamente 50 µm de espessura no total (Figura 1).

### Caracterização por FT-IR da amostra 0400/126-IR

#### Análise por FT-IR de transmissão

As absorções médias e intensas observadas no espectro FT-IR de transmissão (pastilha de KBr) da amostra 0400/126-IR foram escolhidas para caracterizar os grupos funcionais do



**Figura 1.** Micrografias óticas das amostras a) 0400/126-IR; e b) 0400/127-IR. (Espessura média em  $\mu\text{m}$ ).

composto, em acordo com a literatura<sup>[16-17]</sup>. O mesmo foi feito para a outra amostra.

O conjunto de absorções ( $\text{cm}^{-1}$ ), associado ao seu formato, em 1724 ( $\nu\text{C}=\text{O}$ ), 1249, 1165, 1111 e 1042 ( $\nu\text{C}-\text{O}$ ) e 720 ( $\rho\text{CH}_2$ ) sugere a presença de polímero à base de éster, provavelmente alifático, apresentando cadeia linear com mais de 3 átomos de  $\text{CH}_2$ , devido a presença da banda intensa em 720  $\text{cm}^{-1}$ . Essa banda pode, também, sugerir a presença de uma poliolefina<sup>[16]</sup> de estrutura similar a encontrada em polietileno (PE). Também foi observada a absorção em 1165  $\text{cm}^{-1}$  que pode sugerir a presença de polipropileno (PP). A banda em 3500  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída a ( $\nu\text{O}-\text{H}$ ), devido à presença de umidade na pastilha de KBr,

A indicação de diferentes compostos (PE, PP, éster alifático) está de acordo com as características da técnica de transmissão, que revela a composição como um todo<sup>[16]</sup>.

#### Análise por FT-IR/ATR x transmissão

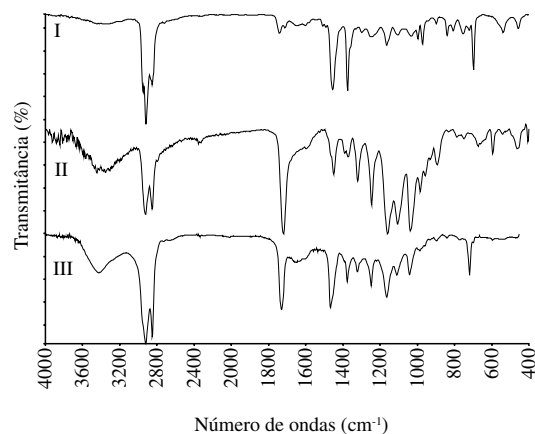
Na Figura 2 estão incluídos os espectros obtidos por ATR (KRS-5) de ambos os lados da amostra (lado A e lado B) em comparação com o espectro de transmissão. É possível observar que os espectros são diferentes, sugerindo a presença de estruturas distintas nas diferentes camadas do filme. O espectro III, obtido por transmissão, conforme discutido, representa as absorções de um poliéster alifático, podendo ainda indicar a presença de poliolefina.

No espectro obtido por ATR (KRS-5) I – lado A, foram observadas bandas ( $\text{cm}^{-1}$ ) características<sup>[17-18]</sup> em: 2949 ( $\nu_a\text{CH}_3$ ), 2920 ( $\nu_a\text{CH}_2$ ), 2866 ( $\nu_s\text{CH}_3$ ), 2852 ( $\nu_s\text{CH}_2$ ), 1454 ( $\delta_a\text{CH}_3$  e  $\delta_s\text{CH}_2$ ), 1376 ( $\delta_s\text{CH}_3$ ), 1166 ( $\delta_a\text{CH}_3$ ), 997 ( $\omega\text{C}=\text{C}$  vinil) ou ( $\delta\text{CH}$  e  $\rho\text{CH}_3$ ,  $\omega\text{CH}_2$ ), 972 ( $\omega\text{C}=\text{C}$  trans) ou ( $\delta\text{CH}_3$ ,  $\nu\text{C}-\text{C}$ ), 721 ( $\rho\text{CH}_2$ ), podendo tratar-se de polipropileno (PP) e PE. As bandas que diferenciam PP de PE são, principalmente, 1166, 997 e 972  $\text{cm}^{-1}$  (PP) e 721  $\text{cm}^{-1}$  (PE). O espectro ATR (KRS-5) II – lado B apresentou bandas ( $\text{cm}^{-1}$ ) características em 1719 ( $\nu\text{C}=\text{O}$ ), 1246 e 1039  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C}-\text{O}$ ), podendo tratar-se de poliéster alifático<sup>[17]</sup>.

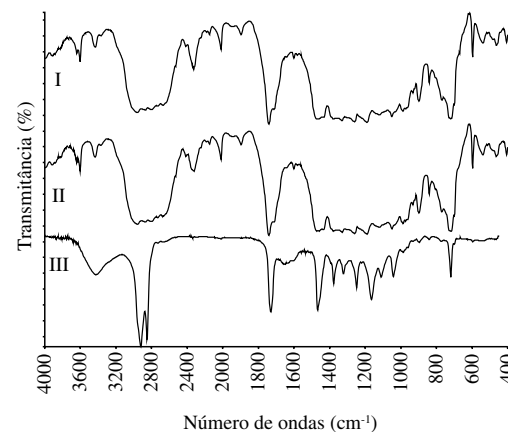
O conjunto de dados ATR sugere, então, que uma das superfícies da amostra, identificada como lado A, é constituída de poliolefinas enquanto que a outra superfície é constituída de poliéster, compostos encontrados em filmes multicamadas usados em diferentes formas de embalagens<sup>[9]</sup>.

#### Análise por FT-IR/DRIFT x transmissão

Na Figura 3 estão incluídos os espectros obtidos das superfícies A e B por DRIFT em comparação com espectro de transmissão da amostra 0400/126-IR.



**Figura 2.** Espectros FT-IR da amostra 0400/126-IR – I (ATR/KRS-5-lado A); II (ATR/KRS-5-lado B); e III (transmissão).



**Figura 3.** Espectros FT-IR da amostra 0400/126-IR – I (DRIFT-lado A); II (DRIFT-lado B); e III (transmissão).

É possível observar que os espectros são bastante similares, em relação aos números de onda, diferindo somente na espessura do filme analisado. Estes resultados estão de acordo com o esperado pela técnica, já que, em um experimento DRIFT, reflexões de superfície e do interior da amostra são medidas. Nos espectros DRIFT dos lados A e B da amostra (espectros I e II), observa-se, como no espectro obtido por transmissão, a presença de uma banda em torno de  $1710\text{ cm}^{-1}$ , que está na região de carbonila. Além da banda a  $1710\text{ cm}^{-1}$ , também foi observado uma banda em  $1743\text{ cm}^{-1}$ , a qual deve estar associada à presença de mais de um tipo de poliéster.

#### Análise por MIC/FT-IR

A identificação da camada central da amostra foi realizada por MIC/FT-IR, onde é possível focar o feixe de infravermelho em um ponto específico da amostra e obter o espectro referente ao ponto escolhido. O espectro obtido (Figura 4) apresentou bandas em  $1740$  e  $1240\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas à presença, respectivamente, de grupos  $\text{C}=\text{O}$  e  $\text{C}-\text{O}$  de EVA. A observação de banda em  $1740\text{ cm}^{-1}$  está de acordo com os dados DRIFT.

#### Análise FT-IR/PAS

Nesse trabalho, as diferentes velocidades de modulação da frequência utilizadas na análise PAS foram utilizadas para auxiliar a identificação da composição de cada camada da amostra.

Na Figura 5 estão incluídos os espectros obtidos pela técnica PAS (com diferentes velocidades) do lado A (I e II) e do lado B (III e IV) da amostra do filme polimérico 0400/126-IR.

No espectro I, é possível observar que utilizando-se a velocidade mais lenta, ou seja,  $0,05\text{ cm/s}$ , as bandas do PP, já discutidas nos tópicos anteriores, são melhor visualizadas, sugerindo que esse polímero encontra-se numa camada mais interna de acordo com as características da técnica.

Com o uso da velocidade  $0,2\text{ cm/s}$ , no espectro II, embora as absorções de PP possam ser visualizadas, é possível observar, banda mais intensa em torno de  $720\text{ cm}^{-1}$ , sugerindo a presença de polietileno em camada mais superficial.

No espectro III, é possível observar que, utilizando-se a velocidade  $0,05\text{ cm/s}$ , as bandas de PE são visualizadas, sugerindo que esse polímero encontra-se numa camada mais interna. Com velocidade mais alta,  $0,2\text{ cm/s}$ , no espectro IV, absorções de poliéster alifático são visualizadas, sugerindo que esse componente esteja em camada mais superficial.

É possível sugerir, pela análise PAS, que o lado A da amostra 0400/126-IR é constituído de PP/PE e o lado B por poliéster, possuindo uma camada de PE mais interna. É interessante observar que a visualização de absorções de poliéster alifático no lado B da amostra 0400/126-IR em camada mais

superficial, indicada pela análise PAS, está em concordância com a análise ATR.

#### Caracterização por FT-IR da amostra 0400/127-IR

##### Análise por FT-IR de transmissão

O conjunto de absorções ( $\text{cm}^{-1}$ ), associado ao seu formato, em  $3310$  ( $\nu\text{OH}/\nu\text{NH}$ ),  $1740$  ( $\nu\text{C}=\text{O}$ ),  $1642$  ( $\nu\text{C}=\text{O}/\delta\text{NH}_2$ ),  $1546$  ( $\delta\text{NH} + \nu\text{C}-\text{N}$ ),  $1241$ ,  $1120$ ,  $1083$ ,  $1020$  ( $\nu\text{C}-\text{O}$ ) e  $720$  ( $\rho\text{CH}_2$ ) sugere a presença de polímeros com ligações OH e C-O, características de poliálcoois, tipo EVOH; ligações  $\text{C}=\text{O}$ , C-O e  $\text{CH}_2$  encontradas nos poliésteres tipo acetato (EVA), ligações  $\text{C}+\text{O}$  e  $\text{NH}_2$ , características de poliamidas e ligações  $\text{CH}_2$  poliolefinas, tais como polietileno.

##### Análise por FT-IR/ATR x transmissão

Na Figura 6 estão incluídos os espectros obtidos por ATR (KRS-5) das superfícies A e B e transmissão da amostra de laminado polimérico 0400/127-IR. É possível observar que tanto o lado A quanto o lado B dessa amostra, apresentam absorções de EVA.

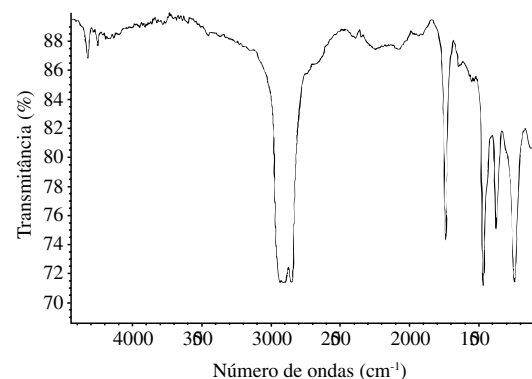


Figura 4. Espectro MIC/FT-IR da amostra 0400/126-IR - camada central.

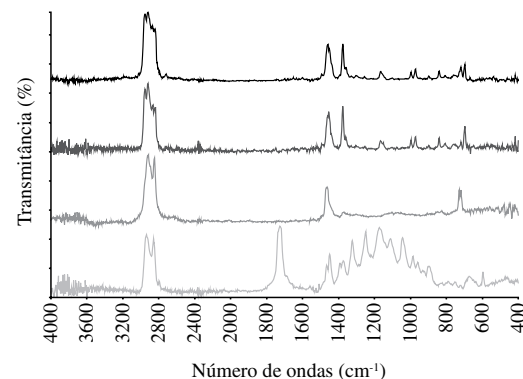
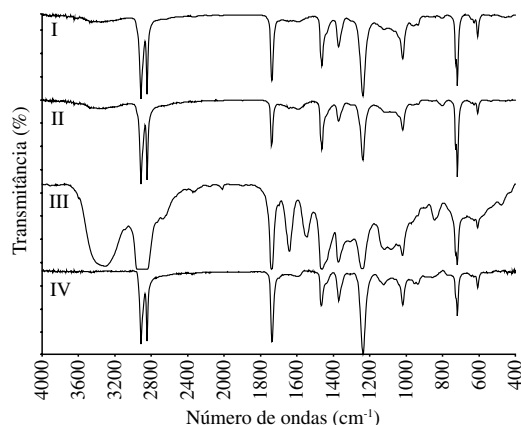


Figura 5. Espectros FT-IR PAS da amostra 0400/126-IR: I (lado A -  $0,05\text{ cm/s}$ ); II (lado A -  $0,2\text{ cm/s}$ ); III (lado B -  $0,05\text{ cm/s}$ ); e IV (lado B -  $0,2\text{ cm/s}$ ).



**Figura 6.** Espectros FT-IR da amostra 0400/127-IR – I (ATR/KRS-5 - lado A); II (ATR/KRS-5 - lado B); III (transmissão); e IV (EVA).

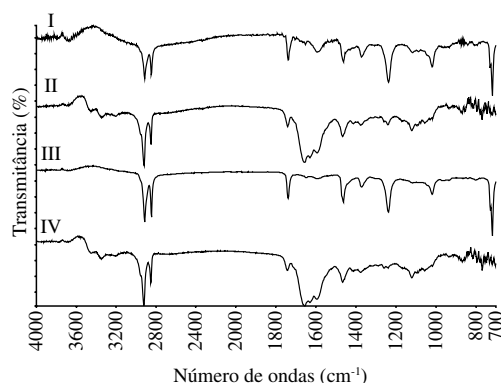
A amostra foi também analisada por ATR, utilizando-se o cristal de Ge. A comparação dos dados obtidos por ATR (KRS-5) e ATR (Ge) são mostrados na Figura 7.

É interessante observar que ambos os lados da amostra (lado A e B), analisados por ATR (KRS-5) (espectros I e III) sugerem a presença de EVA, e por ATR (Ge) (espectros II e IV), absorções em torno de 3300, 1650 e 1100  $\text{cm}^{-1}$ , foram observadas podendo ser associadas a polímeros contendo grupos álcool e/ou amida. Provavelmente, essa diferença pode estar associada ao grau de profundidade de amostragem, quando se utilizam cristais diferentes.

O conjunto de dados ATR sugere, então, que ambas as superfícies (lado A e B) sejam constituídos por polímeros à base de éster, tipo EVA, com possibilidade de compostos à base de álcool (EVOH) e/ou poliamida estarem em diferentes camadas.

#### Análise por FT-IR/DRIFT x transmissão

Desde que a análise DRIFT, realizada em ambos os lados da amostra 0400/127-IR, mostrou o mesmo resultado que o obtido por transmissão, ou seja, indicou a presença de



**Figura 7.** Espectros ATR da amostra 0400/127-IR (lado A) – I (ATR/KRS-5); II (ATR/Ge) (lado B); – III (ATR/KRS-5); e IV (ATR/Ge).

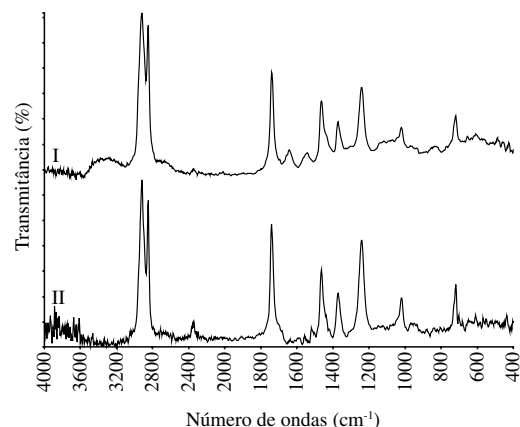
EVOH, EVA, poliamida e PE, os espectros não foram incluídos nessa discussão.

#### Análise FT-IR/PAS

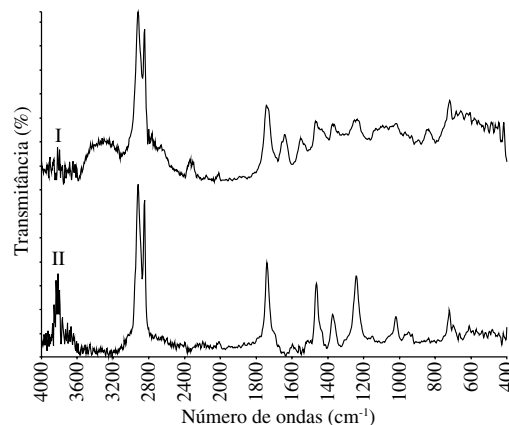
Na Figura 8 estão incluídos os espectros obtidos pela técnica PAS analisando-se uma das superfícies do filme (lado A) utilizando-se diferentes velocidades. Utilizando-se a velocidade mais rápida, ou seja, 0,2  $\text{cm/s}$ , é possível observar as bandas do EVA, sugerindo que este polímero se encontra na camada mais superficial da amostra.

Utilizando-se a menor velocidade, 0,05  $\text{cm/s}$ , são observadas absorções em torno de 3300 1650 e 1100  $\text{cm}^{-1}$  que podem sugerir a presença de EVOH e poliamida em camadas mais internas da amostra.

Na Figura 9 estão incluídos os espectros obtidos pela técnica PAS analisando-se a outra superfície do filme (lado B) utilizando-se diferentes velocidades. É possível observar que, utilizando-se a velocidade 0,05  $\text{cm/s}$ , as bandas de EVOH e poliamida são melhor visualizadas, sugerindo que esse polímeros encontram-se em camadas mais internas. Com velocidade mais alta, 0,2  $\text{cm/s}$ , absorções de EVA são melhor visu-



**Figura 8.** Espectros FT-IR PAS da amostra 0400/127-IR: I (lado A-0,05  $\text{cm/s}$ ); e II (lado A-0,2  $\text{cm/s}$ ).

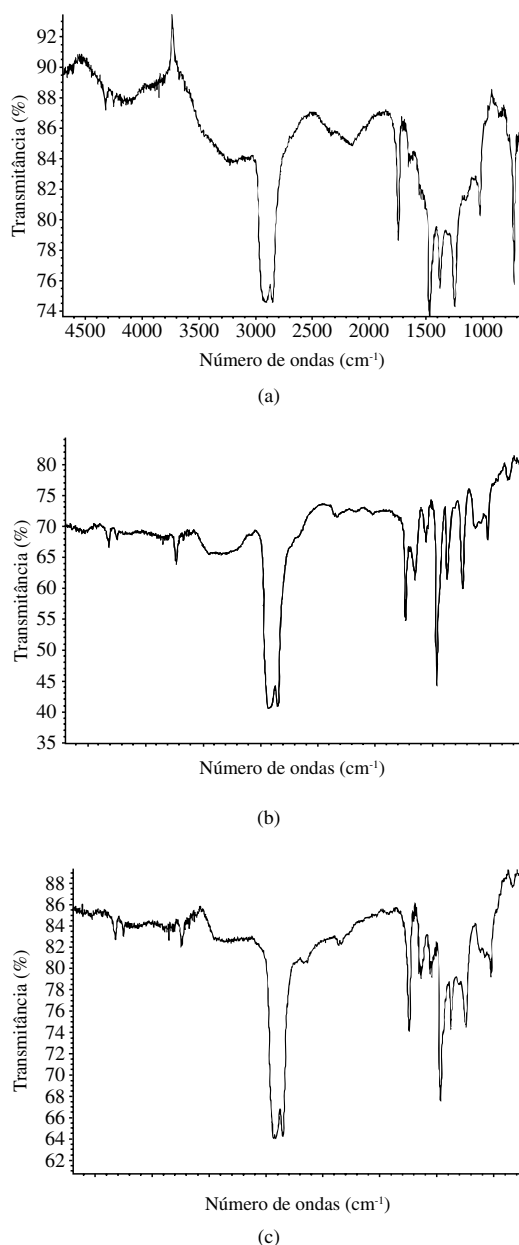


**Figura 9.** Espectros FT-IR PAS da amostra 0400/127-IR: I (lado B - 0,05  $\text{cm/s}$ ); e II (lado B-0,2  $\text{cm/s}$ ).

alizadas, sugerindo que este polímero se encontra na camada mais superficial da amostra.

### Análise por MIC/FT-IR

Devido ao grande número de camadas e a complexidade da estrutura foi realizada uma análise por MIC/FT-IR, onde é possível visualizar e identificar cada camada presente no filme. A Figura 10 mostra o comparativo dos espectros obtidos durante a varredura em todas as camadas do filme. A identificação de cada camada foi realizada, comparando-se



**Figura 10.** Espectros MIC/FT-IR da amostra 0400/127-IR: Pontos 1 (espectro a); 3 (espectro b); e 4 (espectro c).

todos os espectros separadamente com espectros do banco de dados.

Foram analisados vários pontos diferentes ao longo da espessura da amostra. Os espectros obtidos mostraram a presença de EVA, Poliamida, EVOH, Poliamida e EVA na sequência da varredura como comentado abaixo.

- Espectro do ponto 1: apresentou bandas características de EVA (espectro a);
- Espectro do ponto 2: apresentou bandas de EVA. Devido a pequena espessura da camada foram observadas as bandas de absorção da camada lateral;
- Espectro do ponto 3: além das bandas de EVA também foram observadas bandas características de EVOH. Devido a espessura da camada foram observadas as bandas de absorção da camada lateral (espectro b);
- Espectro do ponto 4: além das bandas de EVA também foram observadas bandas características de Poliamida. Devido a espessura da camada foram observadas as bandas de absorção da camada lateral (espectro c); e
- Espectro do ponto 5: além das bandas de EVA também foram observadas bandas características de Poliamida. Devido a espessura da camada foram observadas as bandas de absorção da camada lateral.

Os resultados obtidos por MIC/FTIR estão de acordo com os resultados obtidos por PAS, onde foi observada a presença de EVA nas superfícies do filme e poliamida e EVOH em camadas mais internas.

### Análise DSC

A curva DSC da amostra 0400/126-IR apresentou picos de fusão à 92 °C com entalpia de 59J/g; à 130 °C com entalpia de 1 J/g e à 202 °C com entalpia de 2J/g, confirmando a presença de EVA + PEAD + Poliéster. (Figura 11a).

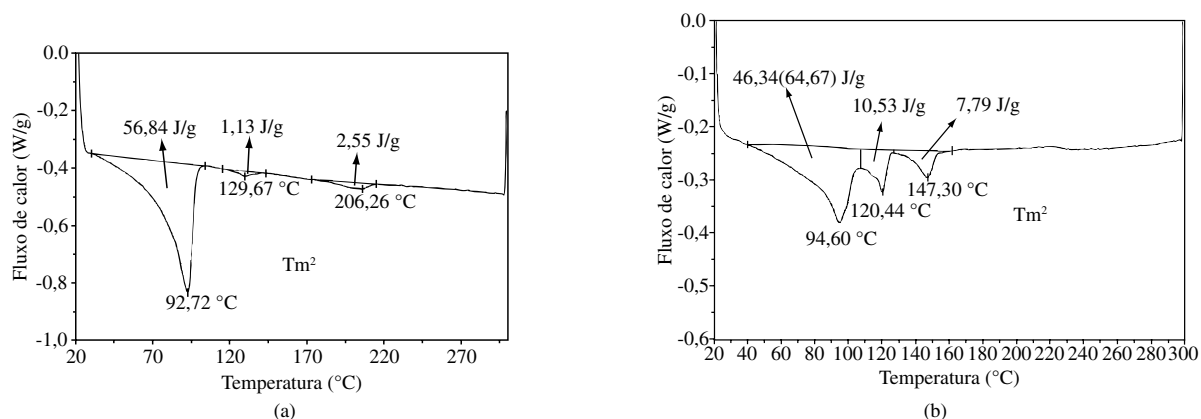
A curva DSC da amostra 0400/127-IR apresentou picos de fusão à 95 e à 121 °C, associados a uma entalpia de 54J/g e à 147 °C com entalpia de 8 J/g, indicando tratar-se provavelmente de EVA + PEBDL + EVOH. Apresentou ainda, em sua primeira fusão (Tm1), picos à 193 e à 209 °C de pouca intensidade, indicando possível presença de Poliamida na estrutura (Figura 11b).

### Análise DSC/Associação Dados IR

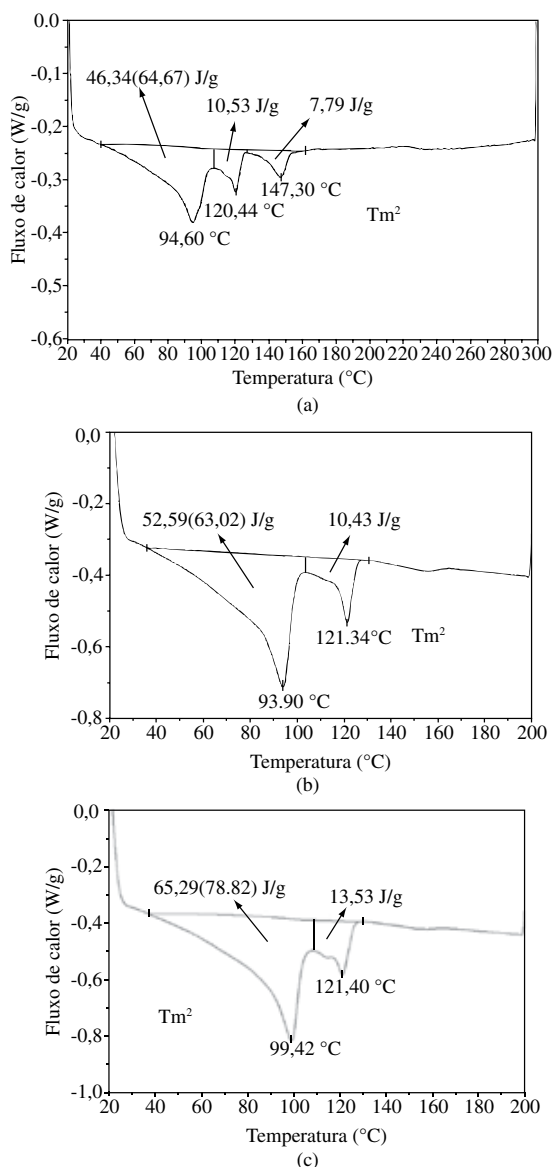
Para complementar os resultados obtidos foi realizada uma delaminação da amostra com ácido fórmico, o qual dissolve a maioria das poliamidas. Após a delaminação, as camadas externas foram caracterizadas.

O espectro FT-IR de ambas as camadas apresentou bandas características de EVA. De acordo com resultados anteriormente obtidos.

A curva de DSC apresentou picos de fusão em 93 e 121 °C com associados a uma entalpia de aproximada-



**Figura 11.** Curvas DSC: (a) Amostra 0400/126-IR; e (b) Amostra 0400/127-IR. (Exo Up, Universal V4.0 CTA).



**Figura 12.** Curva DSC da amostra 0400/127-IR a) inteira; b); camada A; e c) camada B. (Exo Up, Universal V4.0 CTA).

mente 53 J/g, para a camada A, picos de fusão em 99 e 121 °C com associados a uma entalpia de aproximadamente 79 J/g, para a camada B. Os resultados mostram que as camadas externas da amostra são constituídas de EVA + PELBD (Figura 12).

## Conclusão

As técnicas FT-IR ATR, MIC/FT-IR e PAS mostraram os melhores resultados para identificação das camadas, indicadas pela microscopia, provavelmente em função de permitirem variações das condições experimentais, prisma na análise ATR, análise das camadas separadamente (MIC/FT-IR) e velocidade de obtenção do espectro na análise PAS. A análise DSC confirmou, basicamente, os dados FT-IR. Portanto, a aplicação de técnicas MIC/FT-IR/DSC mostrou-se adequada para os materiais analisados, indicando que:

Amostra 0400/126-IR é constituída de 5 camadas sendo observadas por microscopia, somente 3. Os resultados FT-IR e DSC mostram que as camadas contêm PE, PP, EVA e poliéster.

Estrutura proposta: (lado A) Poliéster alifático/PE/EVA/PE+ PP/ PE +PP (lado B);

Outra proposta de estrutura seria: (lado A) Poliéster alifático/PE/ EVA + PE /PE + PP/ PE +PP (lado B). As camadas PE e PE + PP (mais internas) não foram observadas por Microscopia ótica provavelmente devido à limitação da técnica, indicando tratarem-se de camadas muito finas.

A amostra 0400/127-IR é constituída de 5 camadas contendo EVA, PE, Poliamida e EVOH.

Estrutura proposta: EVA+PE/Poliamida/EVOH/Poliamida/EVA +PE.

Diante dos resultados, conclui-se que a metodologia desenvolvida, dentro das limitações das técnicas, pode ser aplicada para a caracterização de filmes multicamadas.

## Referências Bibliográficas

- Goulas, A. E.; Riganakos, K. A. & Kontominas, M. G. - Radiation Physics and Chemistry, **69**, p.411(2004).



2. Miltz, J.; Raz, I. & Passy, N. - Department of Food Engineering and Biotechnology, **28**, p.442 (1995).
3. Zhang, X. M.; Ajji, A. & Marie, V. J. - Polymer, **42**, p.8179 (2001).
4. Mirabella, F. M. - Polymer Engineering And Science, Mid May, **26**, p.605, (1986).
5. Ezquerro, O.; Pons, B & Tena, M. T. - *Direct* - Journal of Chromatography, **985**, p.247, (2003).
6. Larena, A.; Millán, F.; Pérez, G. & Pinto, G. - Applied Surface Science, **187**, p.339, (2002).
7. Zhang, X. M. & Ajji, A. - Polymer, **46**, p.3385, (2005).
8. Irudayaraj, J. & Yang, H. - Journal of Food Engineering, **55**, p.25, (2002).
9. Bubeck, C - Polymer Journal, **23**, p. 603, (1991).
10. Mattos, E. C.; Viganó, I.; Dutra, R. C. L.; Diniz, M. F. & Iha, K-Quim. - Nova, **25**, p.722. (2002).
11. Pandey, G. C. & Kulshreshtha, A. K.- Process Control and Quality, **4**, p.109, (1993).
12. Takahashi, M. F. K.; Dutra, R. C. L.; Diniz, M. F. & Polito, W. L. - Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia; **6**, p.45, (1996).
13. Dutra, R. C. L. & Soares, B. G. - Polymer Bulletin **41**, p.61, (1998).
14. Evora, C. M.; González, O. L.; Dutra, R. C. L.; Diniz, M. F.; Wiebeck, H. & Silva, L. G. A. - Polímeros Ciência e Tecnologia, **12**, p.60, (2002).
15. Dutra, R. C. L.; Diniz, M. F.; Ribeiro, A. P.; Lourenço, V. L.; Cassu, S. N. & Azevedo, M. F. P - Polímeros Ciência e Tecnologia, **14**, p.334, (2004).
16. Smith, A. L. - "Applied Infrared Spectroscopy", John Wiley & Sons, New York, (1979).
17. Urbanski et al. - "Handbook of analysis of synthetic polymers and plastics" John Wiley & Sons, New York, (1977)
18. Andreassem, E. - Polypropylene: Na A - Z Reference, edited by J. Karger-Kocsis Kluwer Publischers, Dordrecht, (1999).

Enviado: 20/11/06

Reenviado: 14/03/07

Aceito: 22/03/07