

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JÉSSICA THAIS DE LIMA

A QUÍMICA ATRAVÉS DAS TAMPAS: PLÁSTICOS COMO INDICADORES DE
FRAUDES EM BEBIDAS

CURITIBA

2022

JÉSSICA THAIS DE LIMA

A QUÍMICA ATRAVÉS DAS TAMPAS: PLÁSTICOS COMO INDICADORES DE
FRAUDES EM BEBIDAS

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração Química Orgânica.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Caroline Da Ros Montes D'Oca
Coorientadora: Prof^ª. Dr^ª. Sônia Faria Zawadzki

CURITIBA

2022

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Lima, Jéssica Thais de.

A química através das tampas : plásticos como indicadores de fraudes em bebidas. / Jéssica Thais de Lima. – Curitiba, 2023.

1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Caroline da Ros Montes D'Oca.

Coorientadora: Profa. Dra. Sônia Faria Zawadzki.

1. Química. 2. Polímeros. 3. Bebidas - Embalagens. 4. Adulteração.
I. D'Oca, Caroline da Ros Montes. II. Zawadzki, Sônia Faria. III.
Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em
Química. IV. Título.

Bibliotecário: Nilson Carlos Vieira Júnior CRB-9/1797



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -
40001016026P2

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **JÉSSICA THAIS DE LIMA** intitulada: **A QUÍMICA ATRAVÉS DAS TAMPAS: PLÁSTICOS COMO INDICADORES DE FRAUDES EM BEBIDAS**, sob orientação da Profa. Dra. CAROLINE DA ROS MONTES D'OCA, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestra está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 11 de Novembro de 2022.

Assinatura Eletrônica
11/11/2022 11:25:56.0
CAROLINE DA ROS MONTES D'OCA
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica
11/11/2022 10:42:14.0
TIAGO BUENO DE MORAES
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO)

Assinatura Eletrônica
11/11/2022 10:43:13.0
KAHLIL SCHWANKA SALOME
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
11/11/2022 13:35:50.0
RICARDO FERREIRA AFFELDT
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA)

CENTRO POLITÉCNICO - CURITIBA - Paraná - Brasil

CEP 81531-990 - Tel: (41) 3361-3006 - E-mail: cpgquim@ufpr.br

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 235373

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://www.prppg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp> e insira o código 235373

Dedico este trabalho à Elinete, Celso, Caroline, Lucas e Phelipe,
meus eternos companheiros.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, que tem me abençoado, protegido, guiado.

À Universidade Federal do Paraná (UFPR), ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) e ao Departamento de Química (DQUI) pela infraestrutura e suporte técnico para a realização desse trabalho.

Às professoras Prof^a. Dr^a. Caroline D’oca e Prof^a. Dr^a. Sônia Zawadzki pela paciência, confiança, dedicação, ensinamentos e oportunidades científicas, que contribuíram tanto para minha formação profissional quanto para a pessoal. Por não apenas aceitarem me orientar, mas por fazê-lo com maestria e carinho.

Aos membros da banca de avaliação desse trabalho, os professores Tiago Moraes e Kahlil Salomé, por suas contribuições significativas para o aprimoramento deste trabalho.

Ao professor Dr. Andersson Barison por sua disposição em me ensinar desde o meu ingresso no programa.

Ao professor Dr. Frederico Soares por disponibilizar seu conhecimento e suas análises quimiométricas.

Ao Paulo, que me incentivou a ingressar no mestrado. À Giu, minha primeira parceira de trabalho no programa. À Tay, que me acolheu e me ajudou do início ao fim.

A todos os professores e colegas que estiveram presentes em minha caminhada, seja da Pós-Graduação ou da Graduação em Química, agradeço a construção de conhecimentos e pelos exemplos de sabedoria e resiliência que tive com vocês.

Aos órgãos de fomento pela disposição dos espaços e equipamentos utilizados neste trabalho e à BPG por disponibilizar as amostras sem as quais este trabalho não poderia ser realizado.

À Dr^a. Maria Santos por sempre se fazer presente e colaborativa na execução deste trabalho.

Ao Dr. Rodrigo Garcia por seus ensinamentos e instalação da CPMG utilizada para a realização das medidas presentes neste trabalho.

Novamente, ao Dr. Tiago Moraes por disponibilizar a ILT para o *Origin* e auxiliar em sua utilização.

À Grazielli da Rocha por me ensinar e possibilitar a utilização do acessório ATR e à Hellen Vienna por me auxiliar nas análises de DSC.

Aos meus pais, Elinete e Celso, por estarem sempre presentes na minha vida, fornecendo confiança e amor, e por terem me proporcionado oportunidades que eles não tiveram.

Ao meu esposo, Phelipe, por seu apoio e incentivo mesmo em momentos de dúvidas e dificuldades e em meio às minhas oscilações de humor.

A todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para desenvolvimento desse trabalho.

“Science and everyday life cannot and should not be separated.”

Rosalind Franklin

RESUMO

O mercado de bebidas alcoólicas ilegais já atinge 25% das bebidas comercializadas mundialmente (OMS, 2018), traz riscos à saúde e danos ao setor tributário, sendo considerado um problema mundial. Uma das práticas utilizadas com maior recorrência nessa indústria clandestina baseia-se na reutilização de garrafas originais, mantendo assim as características genuínas de embalagem e rotulagem. Nestes casos, tanto o reaproveitamento de lacres e tampas originais quanto o emprego de materiais produzidos para imitar as características do material autêntico são relatados. Em se tratando da reutilização dos originais, estes materiais geralmente sofrem processos de aquecimento para retirada e recolocação das tampas e lacres durante o reenvase, simulando a vedação. Já a produção de tampas e lacres em indústrias de embalagens, apesar de aproximar-se das características originais, diferem tanto na coloração do pigmento empregado quanto na espessura e dureza do material constituinte. Em ambos os casos, pode-se ter vestígios da fraude, representando um campo de estudo interessante para sua detecção. Assim, este trabalho tem como objetivo propor uma metodologia para investigar a alteração de tampas e lacres plásticos, geralmente constituídos de polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD) e polipropileno (PP), estabelecendo um modelo de estudo para a identificação de adulteração ou falsificação de bebidas alcoólicas. Visando este fim, amostras originais, amostras apreendidas pela polícia federal do Brasil, amostras adquiridas no comércio local e amostras originais que foram submetidas ao aquecimento foram analisadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR) e médio (MIR) e ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (RMN-DT). A partir de análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA), dados de tampas e lacres plásticos, obtidos por MIR e por RMN-DT, puderam ser empregados como instrumento indicativo de fraudes em bebidas alcoólicas, em um estudo inédito na literatura. Os resultados obtidos indicam a viabilidade do uso destas técnicas como alternativas rápidas, simples e de baixo custo na rotina forense, com potencial para identificação de fraudes sem a necessidade de se abrir a garrafa da bebida.

Palavras-chave: Adulteração e falsificação de bebidas; técnicas analíticas; análise forense; quimiometria; polímeros PEAD, PEBD e PP.

ABSTRACT

The illegal alcoholic beverage market already accounts for 25% of beverages sold worldwide (WHO, 2018), poses health risks and damages to the tax sector, and is considered a global problem. One of the most frequently used practices in this clandestine industry is based on the reuse of original bottles, thus maintaining the genuine characteristics of packaging and labeling. In these cases, both the reuse of original seals and caps and the use of materials produced to imitate the features of the authentic material are reported. When it comes to the reuse of the originals, these materials usually undergo heating processes to remove and replace the lids and seals during refilling, simulating sealing. On the other hand, the production of lids and seals in packaging industries, despite approaching the original characteristics, differ both in the color of the pigment used, in the thickness, and hardness of the constituent material. In both cases, there may be traces of fraud, representing an interesting field of study for its detection. Thus, this work aims to propose a methodology to investigate the alteration of plastic caps and seals, which are generally made of high-density polyethylene (HDPE), low-density polyethylene (LDPE), and polypropylene (PP), establishing a model of study to identify adulteration, or counterfeiting of alcoholic beverages. For this purpose, original samples, samples seized by the Brazil federal police, samples acquired in the local market, and original samples that were submitted to the heating process were analyzed by differential scanning calorimetry (DSC), spectroscopy in the region of near-infrared (NIR) and medium infrared (MIR) and time domain nuclear magnetic resonance (TD-NMR). From the discriminant analysis by partial least squares (PLS-DA), data from plastic lids and seals, obtained by MIR and by NMR-DT, can be used to indicate of fraud in alcoholic beverages, in an unprecedented study in the literature. The results obtained indicate the feasibility of using these techniques as quick, simple, and low-cost alternatives in the forensic routine, with the potential to identify fraud without the need to open the beverage bottle.

Keywords: Adulteration and counterfeiting of beverages; analytical techniques; forensic analysis; chemometrics, HDPE, LDPE e PP polymers.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – MONÔMEROS DE (a) ETILENO E (b) PROPILENO E SEUS RESPECTIVOS POLÍMEROS	22
FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO DAS CADEIAS DO (a) POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD) E DO (b) POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PEBD).....	23
FIGURA 3 – ESQUEMA GENÉRICO DO MECANISMO DE REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO POR MEIO DE CATALIZADORES DE ZIEGLER-NATTA	24
FIGURA 4 – MECANISMO DA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DO PEBD.....	25
FIGURA 5 – REPRESENTAÇÃO DAS CONFIGURAÇÕES ESTEREOESPECÍFICAS DO POLIPROPILENO (a) ISOTÁTICO, (b) SINDIOTÁTICO E (c) ATÁTICO	27
FIGURA 6 – CONFORMAÇÃO DA CADEIA DO POLIPROPILENO ISOTÁTICO	28
FIGURA 7 – REPRESENTAÇÃO DE ESTRUTURA (a) SEMICRISTALINA E (b) AMORFA DE UM POLÍMERO	29
FIGURA 8 – CURVA GENÉRICA PARA UM EXPERIMENTO DE DSC EVIDENCIANDO OS TIPOS DE EVENTOS TÉRMICOS REGISTRADOS PELA TÉCNICA	31
FIGURA 9 – ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO COM DESTAQUE NA REGIÃO DO VISÍVEL AO INFRAVERMELHO	33
FIGURA 10 – MOVIMENTOS DE ESTIRAMENTO E DEFORMAÇÕES MOLECULARES QUE SÃO ATIVOS NO IR	34
FIGURA 11 – ESQUEMA DE AQUISIÇÃO ESPECTRAL UTILIZANDO O ACESSÓRIO DE ATR	36
FIGURA 12 – UM PULSO DE RF APLICA UMA ROTAÇÃO AO VETOR MAGNETIZAÇÃO RESULTANTE, QUE O DESLOCA DA POSIÇÃO DE EQUILÍBRIO NA DIREÇÃO DO PLANO XY. θ É O PULSO EMPREGADO, SENDO OS MAIS FREQUENTES OS DE 90° OU 180°	37
FIGURA 13 – (a) REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA SEQUÊNCIA DE PULSO CPMG; (b) VARIAÇÃO DA AMPLITUDE DO SINAL DE RMN EM FUNÇÃO DO TEMPO	39
FIGURA 14 – ILUSTRAÇÃO DO PROCESSAMENTO DO SINAL DE RMN-DT DO TIPO CPMG PELA TRANSFORMADA INVERSA DE LAPLACE (ILT) PARA OBTENÇÃO DO ESPECTRO DE RELAXAÇÃO T ₂	39
FIGURA 15 – ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM MODELO DE PCA	41
FIGURA 16 – ESQUEMA DE MODELOS PLS-DA: ETAPA DE TREINAMENTO (À ESQUERDA), ESCOLHA DO LIMIAR (AO CENTRO) E PREVISÃO (À DIREITA)	42
FIGURA 17 – ILUSTRAÇÃO DE ALGUMAS DAS AMOSTRAS (a) ORIGINAIS E (b) SUSPEITAS DE FRAUDE	45

FIGURA 18 – FOTO DO PROCESSO DE AQUECIMENTO COM SOPRADOR TÉRMICO POSICIONADO A, APROXIMADAMENTE, 7 CM DA AMOSTRA APOIADA SOBRE GARRAFA EM CIMA DE BASE GIRATÓRIA	46
FIGURA 19 – FOTO DE PELLET DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD) COLOCADO DIRETAMENTE NA PLACA SUPERIOR DO ACESSÓRIO ATR MONTADO NO FEIXE DE AMOSTRA DO ESPECTRÔMETRO PARA ANÁLISE POR MIR	49
FIGURA 20 – FOTO DE TAMPA SENDO ANALISADA POR NIR	50
FIGURA 21 – REPRESENTAÇÃO DA SEQUÊNCIA DE PULSOS EMPREGADA PARA AS AQUISIÇÕES DE RMN-DT.....	51
FIGURA 22 – FOTO DAS AMOSTRAS LO-1 (VERMELHA) E LO-9 (PRETA) APÓS SEREM SUBMETIDAS AO TESTE DE SOLUBILIDADE (a) EM 25 °C E (b) NAS TEMPERATURAS DE EBULIÇÃO DOS SOLVENTES EMPREGADOS	53
FIGURA 23 – CURVAS DE DSC PARA OS POLÍMEROS BASE: PEAD (POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE), PEBD (POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE) E PP (POLIPROPILENO).....	55
FIGURA 24 – GRÁFICO COMPARATIVO DE TEMPERATURA DE PICOS EXOTÉRMICOS (CRISTALIZAÇÃO) E ENDOTÉRMICOS (FUSÃO) OBTIDOS PARA AS (a) TAMPAS E (b) LACRES, ORIGINAIS (TO E LO) E AQUECIDOS (TA E LA), DE MESMA MARCA E COLORAÇÃO	57
FIGURA 25 – GRÁFICO COMPARATIVO DAS VARIAÇÕES DE ENTALPIA APRESENTADAS PELAS AMOSTRAS DE (a) TAMPAS E (b) LACRES, ORIGINAIS (TO E LO) E AQUECIDOS (TA E LA)	58
FIGURA 26 – GRÁFICO COMPARATIVO DE TEMPERATURA DE PICOS EXOTÉRMICOS (CRISTALIZAÇÃO) E ENDOTÉRMICOS (FUSÃO) OBTIDOS PARA AS (a) TAMPAS E (b) LACRES, ORIGINAIS (TO E LO) E COMPRADOS (TC E LC).....	60
FIGURA 27 – GRÁFICO COMPARATIVO DAS VARIAÇÕES DE ENTALPIA APRESENTADAS PELAS AMOSTRAS DE (a) TAMPAS E (b) LACRES, ORIGINAIS (TO E LO) E COMPRADOS (TC E LC).....	61
FIGURA 28 – GRÁFICOS COMPARATIVOS, ENTRE AS AMOSTRAS DE TAMPAS SUSPEITAS (TS), (a) DAS TEMPERATURAS DE PICOS EXOTÉRMICOS (CRISTALIZAÇÃO) E ENDOTÉRMICOS (FUSÃO) E (b) DAS VARIAÇÕES DE ENTALPIA	62
FIGURA 29 – ESPECTROS VIBRACIONAIS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO OBTIDOS PARA OS POLÍMEROS BASE: (a) PEAD – POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE, (b) PEBD – POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE E (c) PP – POLIPROPILENO	64
FIGURA 30 – REGIÃO ENTRE 1600 E 600 CM ⁻¹ DOS ESPECTROS VIBRACIONAIS OBTIDOS PARA O PEAD (POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE) E PARA O PEBD (POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE)	65

FIGURA 31 – ESPECTROS VIBRACIONAIS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DE LACRE (a) LO-1 E (b) LO-9	66
FIGURA 32 – ESPECTROS VIBRACIONAIS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO OBTIDOS PARA O LACRE ORIGINAL EM ESTADO SÓLIDO, O SOLUBILIZADO EM TOLUENO E O XILENO PARA AS AMOSTRAS DE (a) LO-1 E (b) LO-9	67
FIGURA 33 – GRÁFICO DE (a) ESCORES E DE (b) <i>LOADINGS</i> DA PC1 VERSUS PC2 PARA AS AMOSTRAS DE TAMPAS	72
FIGURA 34 – GRÁFICO DE (a) ESCORES E DE (b) <i>LOADINGS</i> DA PC3 VERSUS PC4 PARA AS AMOSTRAS DE TAMPAS	74
FIGURA 35 – GRÁFICO DO NÚMERO DE VARIÁVEIS LATENTES VERSUS A CLASSIFICAÇÃO DO ERRO MÉDIO PARA AS AMOSTRAS DE (a) TAMPAS E DE (b) LACRES A PARTIR DOS DADOS DE MIR	76
FIGURA 36 – CLASSIFICAÇÕES PREVISTAS PELO MODELO CONSTRUÍDO A PARTIR DOS DADOS DE MIR DE (a) TAMPAS E (b) LACRES.....	78
FIGURA 37 – ESPECTROS VIBRACIONAIS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO OBTIDOS PARA (a) TAMPA ORIGINAL TO-1 E TAMPA AQUECIDA TA-1 E (b) LACRE ORIGINAL LO-1 E LACRE AQUECIDO LA-1	80
FIGURA 38 – CURVAS DE RELAXAÇÃO TRANSVERSAL (T_2) OBTIDAS PARA O POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD), POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PEBD) E POLIPROPILENO (PP).....	81
FIGURA 39 – ESPECTROS DE DISTRIBUIÇÃO DOS TEMPOS DE RELAXAÇÃO T_2 OBTIDOS PARA O POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD), POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PEBD) E POLIPROPILENO (PP)	82
FIGURA 40 – ESPECTROS DE DISTRIBUIÇÃO DE TEMPOS DE RELAXAÇÃO T_2 OBTIDOS PARA (a) O POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD), (b) O POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PEBD) E (c) O POLIPROPILENO (PP) PUROS, COM AQUECIMENTO BRANDO, COM RESFRIAMENTO LENTO E COM RESFRIAMENTO RÁPIDO.....	83
FIGURA 41 – CURVAS DE RELAXAÇÃO T_2 ADQUIRIDAS POR RMN-DT PARA (a) TAMPAS ORIGINAIS (TO) E (b) LACRES ORIGINAIS (LO) DE DIFERENTES COLORAÇÕES	84
FIGURA 42 – ESPECTROS DE DISTRIBUIÇÃO DE TEMPOS DE RELAXAÇÃO T_2 OBTIDOS PARA TAMPAS ORIGINAIS (TO) E LACRES ORIGINAIS (LO) DE DIFERENTES COLORAÇÕES.....	85
FIGURA 43 – ESPECTROS DE DISTRIBUIÇÃO DE TEMPOS DE RELAXAÇÃO T_2 OBTIDOS PARA TAMPAS AQUECIDAS (TA) E LACRES AQUECIDOS (LC) DE DIFERENTES COLORAÇÕES.....	88
FIGURA 44 – GRÁFICO COMPARATIVO DOS TEMPOS DE RELAXAÇÃO T_2 MÍNIMOS E MÁXIMOS OBTIDOS PARA AMOSTRAS, ORIGINAIS E	

	AQUECIDAS, CONSTITUÍDAS DE PP COM (a) APRESENTANDO OS VALORES DE $T_{2,1}$ E (b) OS VALORES DE $T_{2,2}$	91
FIGURA 45 –	ESPECTROS DE DISTRIBUIÇÃO DE TEMPOS DE RELAXAÇÃO T_2 OBTIDOS PARA TAMPAS ORIGINAIS (TO), AQUECIDAS (TA) E REAQUECIDAS (TR) E LACRES ORIGINAIS (LO), AQUECIDOS (LA) E REAQUECIDOS (LR) DE DIFERENTES COLORAÇÕES.....	92
FIGURA 46 –	ESPECTROS DE DISTRIBUIÇÃO DE TEMPOS DE RELAXAÇÃO T_2 OBTIDOS PARA (a) TAMPAS COMPRADAS (TC) E (b) LACRES COMPRADOS (LC)	94
FIGURA 47 –	CURVAS DE RELAXAÇÃO T_2 ADQUIRIDAS POR RMN-DT PARA TAMPAS SUSPEITAS (TS) DE DIFERENTES COLORAÇÕES	94
FIGURA 48 –	ESPECTROS DE DISTRIBUIÇÃO DE TEMPOS DE RELAXAÇÃO T_2 OBTIDOS PARA TAMPAS SUSPEITAS (TS) DE COLORAÇÃO (a) VERMELHA E (b) PRETA	95
FIGURA 49 –	GRÁFICO DE ESCORES DA PC1 VERSUS PC2 PARA AS AMOSTRAS DE TAMPAS	98
FIGURA 50 –	GRÁFICO DE ESCORES DA PC1 VERSUS PC2 PARA AS AMOSTRAS DE LACRES	99
FIGURA 51 –	GRÁFICO DO NÚMERO DE VARIÁVEIS LATENTES VERSUS A CLASSIFICAÇÃO DO ERRO MÉDIO PARA AS AMOSTRAS DE (a) TAMPAS E DE (b) LACRES	100
FIGURA 52 –	CLASSIFICAÇÕES PREVISTAS PELO MODELO CONSTRUÍDO A PARTIR DOS DADOS DE RMN-DT DE (a) TAMPAS E (b) LACRES.....	102

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 –	PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DO PEBD E DO PEAD	26
TABELA 2 –	PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DO POLIPROPILENO	27
TABELA 3 –	RELAÇÃO DE AMOSTRAS ANALISADAS, DIVIDIDAS EM TAMPAS E LACRES, ORGANIZADAS EM ORIGINAIS, AQUECIDAS, COMPRADAS E SUSPEITAS, COM A RESPECTIVA COLORAÇÃO E SIGLA ADOTADA.....	46
TABELA 4 –	TESTES DE SOLUBILIDADE PARA LACRES ORIGINAIS (LO) DE COLORAÇÃO VERMELHA E PRETA.	53
TABELA 5 –	TABELA COMPARATIVA DAS TEMPERATURAS DE PICOS EXOTÉRMICOS E ENDOTÉRMICOS ADQUIRIDAS PARA OS POLÍMEROS BASE (PEAD – POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE, PEBD – POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE E PP – POLIPROPILENO) COM AS ENCONTRADAS NA LITERATURA.	55
TABELA 6 –	VALORES DA ENTALPIA DE CRISTALIZAÇÃO (ΔH_C) E DE FUSÃO (ΔH_M) PARA OS PELLETS DOS POLÍMEROS BASE.	56
TABELA 7 –	COMPARAÇÃO DOS VALORES MÍNIMOS E MÁXIMOS OBTIDOS, TANTO DAS TEMPERATURAS DE CRISTALIZAÇÃO E DE FUSÃO QUANTO DAS VARIAÇÕES DE ENTALPIA, DAS AMOSTRAS SUSPEITAS EM RELAÇÃO ÀS ORIGINAIS.	63
TABELA 8 –	ATRIBUIÇÕES DAS PRINCIPAIS BANDAS ENCONTRADAS PARA O POLIETILENO (PE) E PARA O POLIPROPILENO (PP).	65
TABELA 9 –	ATRIBUIÇÕES DAS PRINCIPAIS BANDAS ENCONTRADAS PARA A MAIORIA DOS LACRES.	67
TABELA 10 –	IDENTIFICAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS INVESTIGADAS NO ESTUDO.	69
TABELA 11 –	CLASSES REAIS E CLASSES PREVISTAS PARA O CONJUNTO DE CALIBRAÇÃO E DE VALIDAÇÃO DO MODELO PLS-DA A PARTIR DOS DADOS DE MIR	77
TABELA 12 –	IDENTIFICAÇÃO ATUALIZADA DA COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS INVESTIGADAS NO ESTUDO.	96
TABELA 13 –	CLASSES REAIS E CLASSES PREVISTAS PARA O CONJUNTO DE CALIBRAÇÃO E DE VALIDAÇÃO DO MODELO PLS-DA A PARTIR DOS DADOS DE RMN-DT.	101
TABELA 14 –	COMPARAÇÃO, QUANTO À SELETIVIDADE, ESPECIFICIDADE E ACURÁCIA, ENTRE OS MODELOS CONSTRUÍDOS A PARTIR DE DADOS DE RMN-DT E DE MIR.....	103
TABELA 15 –	COMPARAÇÃO ENTRE OS MODELOS CONSTRUÍDOS A PARTIR DE DADOS DE RMN-DT E DE MIR: AMOSTRAS PREVISTAS COMO AQUECIDAS PARA CADA TÉCNICA.....	104

LISTA DE ABREVIATURAS

ΔH_c –	Entalpia de cristalização
ΔH_m –	Entalpia de fusão
ATR –	Refletância total atenuada, do inglês <i>Attenuated total reflectance</i>
CPMG –	Carr-Purcell-Meiboom-Gill
DSC –	Calorimetria exploratória diferencial, do inglês <i>Differential scanning calorimetry</i>
FAR –	Infravermelho na região distante, do inglês <i>Far Infrared</i>
FID –	Livre decaimento da magnetização induzida, do inglês <i>Free induction decay</i>
IR –	Infravermelho, do inglês <i>Infrared</i>
MIR –	Infravermelho na região médio, do inglês <i>Middle Infrared</i>
NIR –	Infravermelho na região próximo, do inglês <i>Near-Infrared</i>
PCA –	Análise por componentes principais, do inglês <i>Principal Components Analysis</i>
PCs –	Número de componentes principais
PF –	Polícia Federal do Brasil
PLS –	Regressão por mínimos quadrados parciais, do inglês <i>Partial Least Squares</i>
PLS-DA –	Análise discriminante por mínimos quadrados parciais, do inglês <i>Partial Least Squares - Discriminant Analysis</i>
RMN –	Ressonância Magnética Nuclear
RMN-DT –	Ressonância Magnética Nuclear no Domínio do Tempo
T_1 –	Tempo de relaxação longitudinal
T_2 –	Tempo de relaxação transversal
T_g –	Temperatura de transição vítrea
T_m –	Temperatura de fusão cristalina
VLs –	Variáveis latentes

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
1.1 Polímeros das Tampas e Lacres	22
1.1.1 Polietileno.....	22
1.1.2 Polipropileno	26
1.1.3 Cristalinidade em Polímeros.....	28
1.1.4 Fabricação de Tampas e Lacres.....	29
1.2 Ensaio Térmico.....	30
1.3 Ensaio Espectroscópico	32
1.3.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho	32
1.3.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.....	36
1.3.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear no Domínio do Tempo	37
1.4 Quimiometria.....	40
1.4.1 Análise de componentes principais	40
1.4.2 Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais	41
1.5 Trabalhos anteriores	43
2. OBJETIVOS	44
2.1 Objetivo Geral	44
2.2 Objetivos Específicos	44
3. MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1 Amostras.....	45
3.2 Teste de solubilidade	48
3.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	48
3.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho	48
3.4.1 Espectroscopia na região do infravermelho médio.....	49
3.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho próximo	49
3.5 Ressonância Magnética Nuclear no Domínio do Tempo (RMN-DT).....	50
3.6 Análises Quimiométricas.....	51
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
4.1 Teste de solubilidade	52
4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	54

4.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho	63
4.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho médio.....	63
4.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho próximo	79
4.4 Ressonância Magnética Nuclear no Domínio do Tempo (RMN-DT).....	80
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	106
REFERÊNCIAS	108
APÊNDICE I – MATERIAL SUPLEMENTAR.....	114

1. INTRODUÇÃO

A comercialização e a distribuição de bebidas adulteradas ou falsificadas é um problema recorrente e de amplitude mundial, acentuada em artigos de maior valor agregado, como é o caso de bebidas destiladas ou produtos artesanais de importância merceológica. Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), aproximadamente 25% do álcool consumido no mundo é proveniente de fontes ilegais (OMS, 2018). Realizando levantamentos globais sobre o padrão de consumo de álcool, a OMS classificou o Brasil como acima da média (definido como 60 gramas ou mais de álcool puro em pelo menos uma única ocasião pelo menos uma vez por mês) (OMS, 2018). Segundo dados do Centro de Informações sobre Saúde e Álcool (CISA), estima-se que 15,5% do consumo nacional total de bebidas alcoólicas seja de origem ilícita (CISA, 2020).

Fabricadas sem os padrões de qualidade e os critérios de higiene e armazenamento estabelecidos por agências regulamentadoras, as bebidas fraudadas apresentam riscos à saúde de seus consumidores. Somando-se a isto os danos tributários causados ao país, a fabricação ou comercialização dessas bebidas configuram diferentes crimes previstos em leis federais, tais como o Código de Defesa do Consumidor (lei 8078/90), o Código Penal Brasileiro, a Lei de Propriedade Industrial (9.279/96) e a Lei nº 8.918/94, que regulamenta a padronização, a classificação, o registro, a inspeção e a fiscalização da produção e do comércio de bebidas.

O decreto nº 6.871, de 4 de junho de 2009, que regulamenta a Lei nº 8.918/94, define adulteração, falsificação e fraude em seu Capítulo 1, art. 2º, XV a XVII:

- Adulteração: a alteração proposital da bebida, por meio de supressão, redução, substituição, modificação total ou parcial da matéria-prima ou do ingrediente componentes do produto ou, ainda, pelo emprego de processo ou de substância não permitidos;
- Falsificação: a reprodução enganosa da bebida por meio de imitação da forma, caracteres e rotulagem que constituem processos especiais de privilégio ou exclusividade de outrem, ou, ainda, pelo emprego de denominação em desacordo com a classificação e a padronização da bebida;
- Fraude: o engano ao consumidor por meio de adulteração ou falsificação da bebida (BRASIL, 2009).

Segundo o Instituto Brasileiro da Cachaça (IBRAC), só no ano de 2017 o país deixou de arrecadar R\$ 10 bilhões em impostos devido à falsificação, à produção ilegal, ao contrabando e à sonegação, sendo que 14,6% do volume de álcool comercializado no país era ilícito e

atingindo um percentual ainda maior, 28,8%, nos destilados (EXAME, 2019; NÚCLEO PELA RESPONSABILIDADE NO COMÉRCIO E CONSUMO DE BEBIDAS ALCOÓLICAS NO BRASIL, 2020). Dados recentes registram o crescimento do mercado de destilados ilícitos em 10,1% em relação a 2019, correspondendo a 37,9% do volume de álcool destilado comercializado no Brasil (NÚCLEO PELA RESPONSABILIDADE NO COMÉRCIO E CONSUMO DE BEBIDAS ALCOÓLICAS NO BRASIL, 2020; METRÓPOLES, 2021; EMPRESAS, 2021). Levantamento que se alinha com o estudo feito pela Organização Pan-Americana da Saúde (OPAS), no qual é relatado um aumento significativo na venda de bebida alcoólica ilícita e da frequência com que é consumida em toda a região latino-americana desde o início da pandemia de COVID-19 (PRNEWswire, 2021).

Além dos danos ao setor tributário, que representa uma perda substancial de arrecadação para os cofres públicos, o crescimento do mercado de bebidas ilegais é motivo de constante preocupação para o setor de saúde, devido ao nível de contaminação presente ou, ainda, ao fato de a composição destas bebidas ser desconhecida. Nesse sentido, um dos parâmetros de qualidade da bebida alcoólica é a concentração de metanol, que não deve ultrapassar de 0,25 mL/100 mL de álcool anidro em destilados (BRASIL, 1997). O metanol, coproduto natural do processo fermentativo, é altamente solúvel em água (apresentando solubilidade em água, álcool ou éter) e possui afinidade peptídica, sendo facilmente absorvido pelo sistema digestivo (NAGATO *et al.*, 2001), acumulando-se no sangue, músculos e olhos (OHIMAIN, 2016). Metabolicamente é transformado em aldeído fórmico e ácido fórmico, ambos compostos tóxicos ao organismo. Alguns dos sintomas da intoxicação por metanol, associados à quantidade ingerida, incluem dor de cabeça, vertigem, astenia, diminuição da acuidade visual, cegueira, temporária ou permanente, devido à degeneração das terminações da retina e do nervo óptico e, em casos extremos, até a morte (BLINDER *et al.*, 1988).

Os métodos de produção de fraudes podem incluir desde métodos um pouco mais elaborados, como a produção em refinarias clandestinas, usando-se de materiais adaptados, sem rigor sanitário e sem o controle seguro da produção de metanol durante a fermentação (R7, 2021), às formas mais simples de manipulação, que envolvem a diluição de produtos originais, com a correção de teor alcoólico pela adição de etanol (EXAME, 2019). Em muitos casos, o álcool utilizado pode ser oriundo de processos fermentativos de cereais ou, em situações mais preocupantes, de etanol não-potável, como o álcool combustível, por exemplo. Além disso, nesta diluição, a cor da bebida assemelha-se à original pela adição de iodo ou de corantes e o gosto é disfarçado com essências (G1, 2018), aromatizantes (G1, 2020) ou, ainda, com serragem, para conferir-lhe um gosto aproximado de produto envelhecido em tonel de madeira

(JORNAL DA UNICAMP, 2005).

Outros exemplos de fraudes corriqueiramente observados pelas autoridades consistem no reenvase de bebidas de marcas mais baratas, ou de fabricação própria, em garrafas de marcas caras (G1, 2021; ACIDADEON, 2021) assim como na simples troca de rotulagem, utilizando o rótulo original de bebidas autênticas, ou suas reproduções, para identificar bebidas de menor valor agregado (EXAME, 2019; R7, 2021).

Em vista disso, a identificação deste tipo de fraude é um desafio para os órgãos de fiscalização e controle. Em geral, amostras de bebidas apreendidas são mandadas para um laboratório centralizado e, nesses centros de perícia, são comumente utilizadas as técnicas de cromatografia em fase gasosa, espectrofotometria na região do infravermelho e espectrometria de massas, fazendo com que a identificação de fraudes se torne cada vez mais cara e atrasando as medidas legais necessárias (CARDOSO *et al.*, 2017). Além disso, os diferentes métodos utilizados no desenvolvimento de falsificações e adulterações em bebidas tornam sua identificação um desafio para os órgãos de fiscalização e controle. Práticas como o reenvase, que mantém as características genuínas de embalagem e rotulagem, dificultam uma identificação visual e, por causa disso, os métodos para garantir a autenticidade e integridade dessas bebidas baseiam-se, quase que exclusivamente, na análise do líquido em si.

Porém, a complexidade e/ou especificidade dos métodos, o custo, tempo de análise, requisitos de reagentes/pessoal especializado e/ou a exigência de instrumentos sofisticados para a análise dessas bebidas ainda são obstáculos enfrentados pelos órgãos fiscalizadores durante o processo investigativo. Dificuldades que resultam na morosidade dos laudos periciais, em resultados inconclusivos e na falta de prova da materialidade do delito (JUSBRASIL, 2021). Este cenário acaba por encorajar a prática criminosa, que implementa metodologias de produção fraudulentas cada vez mais sofisticadas, de difícil identificação visual e detecção.

Uma das práticas utilizadas com maior recorrência na indústria clandestina de bebidas adulteradas ou falsificadas baseia-se na reutilização de garrafas originais, mantendo assim as características genuínas de embalagem e rotulagem. Nestes casos, tanto o reaproveitamento de lacres e tampas originais, quanto o emprego de materiais produzidos para imitar as características do material autêntico, são relatados. Em se tratando da reutilização dos materiais originais, estes materiais geralmente sofrem processos de aquecimento para retirada e recolocação dos lacres/tampas durante o reenvase, simulando a vedação. Já a produção de tampas e lacres em indústrias de embalagens, apesar de aproximar-se das características originais, diferem tanto na coloração do pigmento empregado quanto na espessura e dureza do material constituinte. Em ambos os casos, a falsificação pode deixar vestígios rastreáveis ou

identificáveis nas tampas, representando um campo de estudo interessante para a detecção de fraudes.

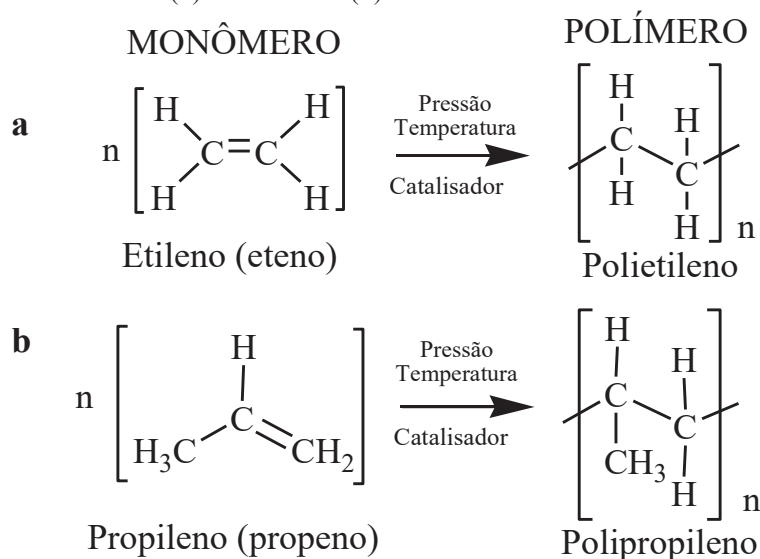
1.1 Polímeros das Tampas e Lacs

Quando as tampas e lacs são de material plástico, estes são constituídos, essencialmente, de polietileno ou polipropileno, os quais fazem parte do grupo dos polímeros termoplásticos. Sintéticos ou naturais, os polímeros são estruturas químicas de alta massa molar, constituídas pelo agrupamento de moléculas menores iguais e que se repetem para formar as macromoléculas. Essas moléculas menores, denominadas monômeros, podem ser orgânicas ou inorgânicas e unem-se umas às outras por meio de ligações primárias e estáveis. Materiais plásticos, como o polietileno e o polipropileno, são polímeros orgânicos que são obtidos de forma sintética e moldados em diferentes formatos por meio de condições específicas de pressão e temperatura (MANRICH, 2005).

1.1.1 Polietileno

O polietileno (PE) é produzido a partir da polimerização do etileno ou eteno (FIGURA 1a) e, portanto, o polímero mais simples. Um dos termoplásticos mais comuns – por ser um polímero barato e de características desejáveis – possui boa resistência mecânica, química e térmica. Junto com o polipropileno (PP), que é obtido pela polimerização do propileno, ou propeno (FIGURA 1b), representavam, no início dos anos 2000, cerca de 50% dos polímeros produzidos no mundo (CANEVAROLO JR, 2006).

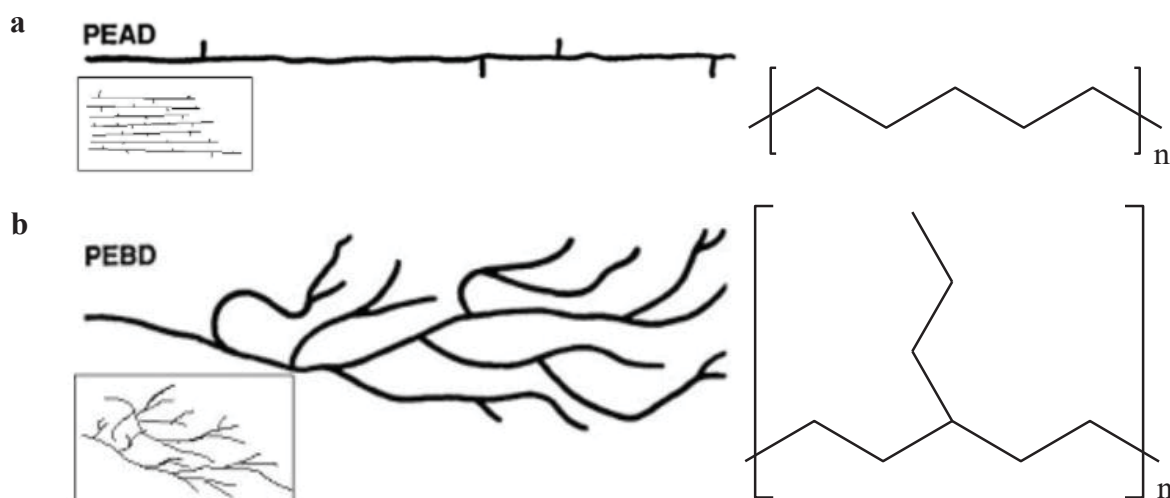
FIGURA 1 – MONÔMEROS DE (a) ETILENO E (b) PROPILENO E SEUS RESPECTIVOS POLÍMEROS



FONTE: A autora (2022).

Conforme o meio reacional e a espécie catalítica empregada nas reações de polimerização, diferentes tipos de polietileno podem ser obtidos. São exemplos o polietileno de alta densidade (PEAD) e o polietileno de baixa densidade (PEBD), cujas estruturas macromoleculares são apresentadas na FIGURA 2 e que, além de várias outras aplicações em comum, são empregados na fabricação de tampas, o PEBD no modelo sem rosca, mais flexível, e o PEAD com rosca, mais rígida (COUTINHO *et al.*, 2003).

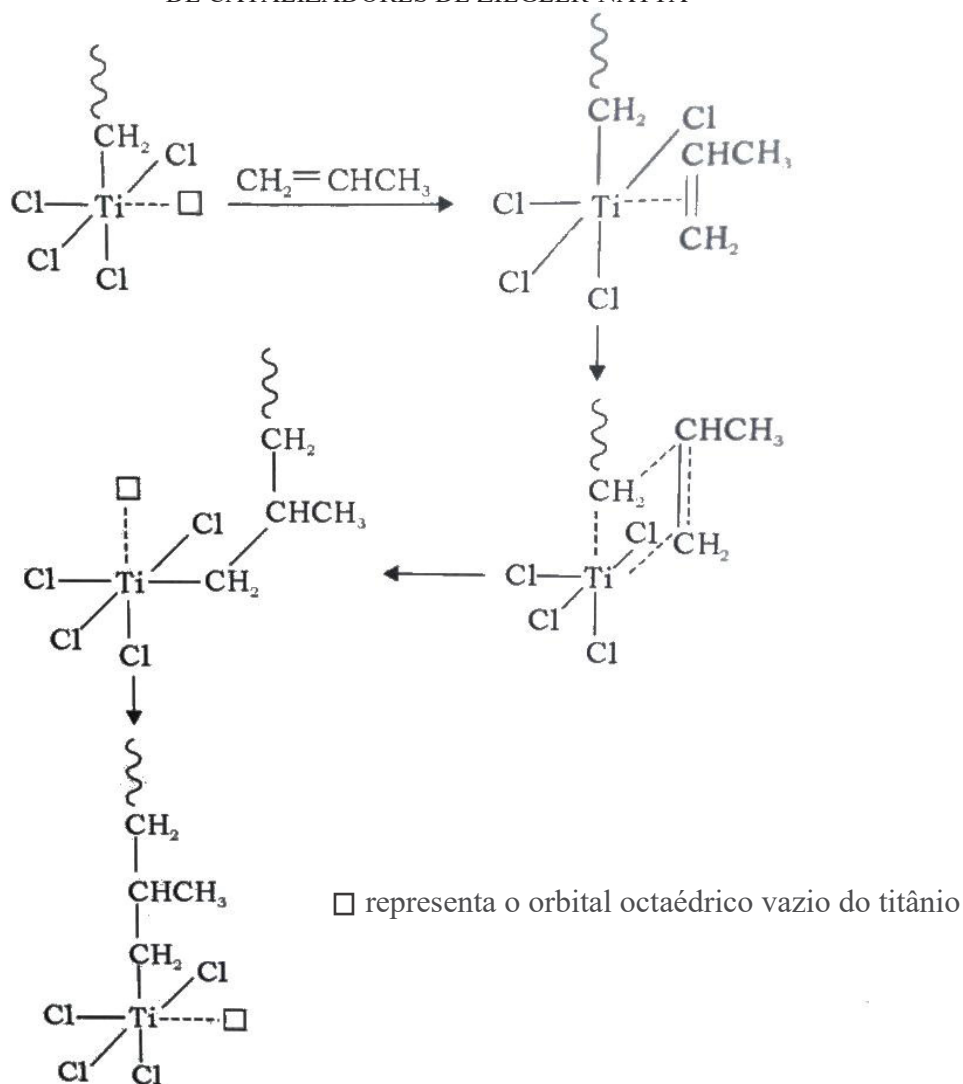
FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO DAS CADEIAS DO (a) POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD) E DO (b) POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PEBD)



FONTE: Adaptado de Harper e Petrie (2003).

A reação de polimerização do PEAD pode ser iniciada por catalisadores de coordenação ou de Ziegler-Natta. O uso destes catalisadores possibilita a obtenção deste polímero com condições brandas de pressão e temperatura, favorecendo a formação de uma cadeia linear (GUITIÁN, 1995). Um esquema genérico do mecanismo deste tipo de reação é apresentado na FIGURA 3.

FIGURA 3 – ESQUEMA GENÉRICO DO MECANISMO DE REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO POR MEIO DE CATALIZADORES DE ZIEGLER-NATTA

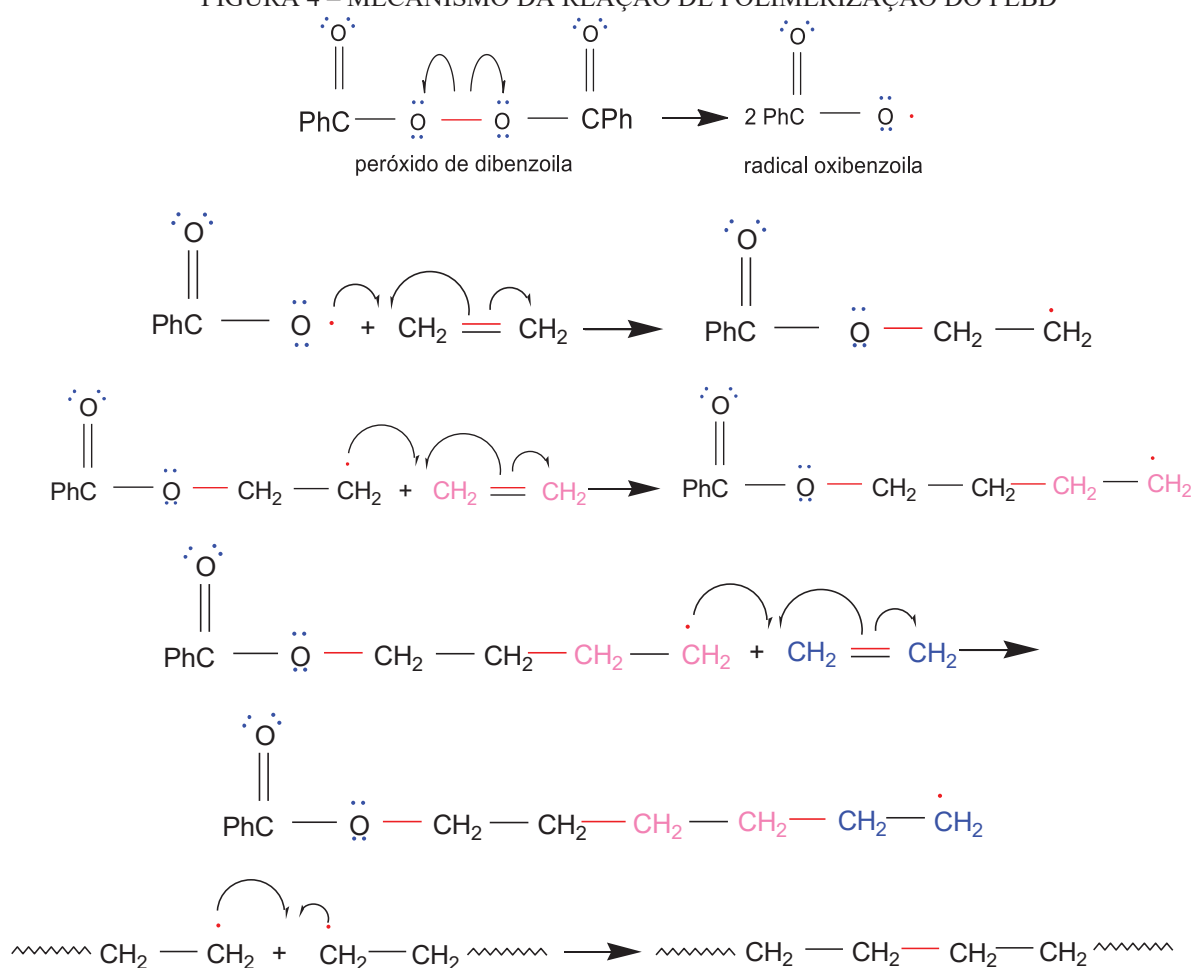


FONTE: Coutinho e Oliveira (2006).

A reação de polimerização do PEBD ocorre via radicais livres. Como apenas é obtido sob altas pressões e temperaturas, o produto formado apresenta cadeia ramificada, uma vez que estas condições provocam reações secundárias tanto intramolecular como intermolecular. A primeira gera ramificações curtas (em geral, de 2 a 5 átomos de carbono) e a segunda gera ramificações longas (COUTINHO et al., 2003).

O processo inicia-se por ativação de moléculas designadas iniciadores, sendo um dos mais comuns o peróxido de dibenzoíla. Na iniciação, ocorre a decomposição do iniciador em radicais livres que, então, atacam a ligação dupla do monômero, quebrando esta ligação. A ligação dupla de monômeros sucessivos é atacada pelo átomo ativado da cadeia em crescimento, conforme ilustrado na FIGURA 4. É impossível obter polietileno linear (não ramificado) por polimerização radicalar (COUTINHO E OLIVEIRA, 2006).

FIGURA 4 – MECANISMO DA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DO PEBD



FONTE: Adaptado de Coutinho *et al.* (2003).

Variações em suas propriedades físico-químicas tornam esses polímeros distintos também nas características que apresentam. O PEAD tem cadeia linear, é duro e resistente, com cristalinidade atingindo a ordem de 90%, já o PEBD possui cadeia ramificada aleatória, é maleável e transparente, e apresenta cristalinidade da ordem de 40% (CANEVAROLO JR, 2006). Uma comparação entre algumas das principais características do PEBD e do PEAD é apresentada na TABELA 1. Os valores aparecem em intervalos devido à densidade de cada polímero descrito (COUTINHO, 2003).

TABELA 1 – PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DO PEBD E DO PEAD

Propriedades	Polímeros			
	PEBD		PEAD	
Tipo de polimerização	Radicais livres		Coordenação	
Pressão de polimerização, atm	Alta	1.000 – 3.000	Baixa	1 – 30
Temperatura reacional, °C	Alta	100 – 300	Baixa	50 – 100
Tipo de cadeia	Ramificada		Linear	
Densidade, g cm ⁻³	Baixa	0,91 – 0,94	Alta	0,94 – 0,97
Cristalinidade, %	Baixa	40 – 70	Alta	até 95
Temperatura de fusão cristalina (T _m), °C	Baixa	110 – 125	Alta	130 – 153
Temperatura de transição vítrea (T _g), °C	Baixa	-90 – -120	Baixa	-95 – -110

FONTE: Coutinho (2003).

Por ser ramificada, as cadeias de PEBD não ficam tão próximas umas das outras, ou seja, o empacotamento das cadeias poliméricas do PEBD não é tão eficiente quanto o das cadeias de PEAD, o que explica suas densidades diferentes. Justifica, também, a viscosidade maior do PEBD em relação ao PEAD quando ambos estão sujeitos às mesmas condições, uma vez que a viscosidade caracteriza a resistência de um fluido ao escoamento e as ramificações dificultam essa movimentação. Por outro lado, o PEAD, com sua orientação, alinhamento e empacotamento melhor que do PEBD, devido à linearidade de sua cadeia, apresenta forças intermoleculares mais intensas (Forças de London), o que torna sua cristalinidade maior do que o PEBD e, aliado a outros fatores, aumenta também o seu ponto de fusão, sendo para o PEAD entre 130 e 135 °C e para o PEBD entre 110 e 125 °C (GUITIÁN, 1995).

1.1.2 Polipropileno

O polipropileno (PP) é um termoplástico de baixa densidade com propriedades semelhantes às do polietileno, sendo um polímero barato e atóxico, que apresenta boa resistência química. Dentre as características principais do PP, pode-se citar sua baixa absorção de umidade e boa estabilidade térmica. Apresenta ainda, a possibilidade de fazer peças com dobras no próprio material, sendo usado, entre outras aplicações, na produção de tampas dobráveis (POLYBRASIL, 2014). Algumas das principais características do PP são evidenciadas na TABELA 2 (CANEVAROLO JR, 2006).

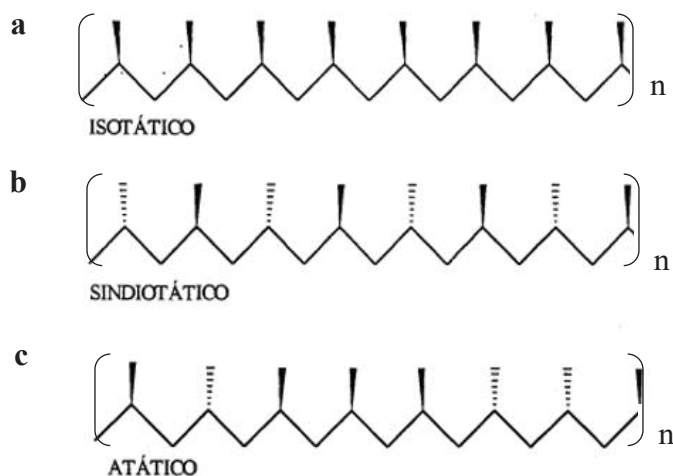
TABELA 2 – PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DO POLIPROPILENO

Propriedade	
Massa molar	80.000 – 500.000
Tipo de cadeia	Helicoidal
Densidade, g cm ⁻³	0,90 – 0,91
Cristalinidade, %	até 65
Temperatura de fusão cristalina (T _m), °C	165 – 175
Temperatura de transição vítrea (T _g), °C	-5

FONTE: Canevarolo Jr (2006).

O polipropileno, assim como outros polímeros vinílicos comerciais, pode ter suas propriedades variadas, resultante da taticidade, que é definida pela regularidade da configuração do carbono ao qual o grupo CH₃ está ligado, ou seja, a disposição dos grupos laterais nas cadeias, tomando como eixo a cadeia carbônica principal. Segundo este critério, três tipos de PP podem ser encontrados: o polipropileno isotático (PPi), que é caracterizado pela orientação de todos os substituintes metila para o mesmo lado do plano molecular, o polipropileno sindiotático, cuja característica são os grupos metil dispostos de forma regular em lados alternados, e o polipropileno atático, que apresenta os grupos laterais dispostos de maneira aleatória (MENEGHETTI, 2020). Controle estereoquímico também ocorre por meio dos catalisadores de Ziegler-Natta, seguindo o mecanismo já demonstrado na Figura 3. Uma representação esquemática das configurações estereoespecíficas do polipropileno é retratada na FIGURA 5.

FIGURA 5 – REPRESENTAÇÃO DAS CONFIGURAÇÕES ESTEREOESPECÍFICAS DO POLIPROPILENO (a) ISOTÁTICO, (b) SINDIOTÁTICO E (c) ATÁTICO



FONTE: Adaptado de Meneghetti (2020).

O polipropileno isotático (PPi), ou seja, em que todos os radicais metila estão do mesmo

lado do plano formado pela cadeia principal, é também conhecido como polipropileno comercial. Possui uma fase amorfa e outra cristalina, apresentando cristalinidade geralmente dentro da ordem de 50 a 80%. Sua cadeia é linear, de forma espacial aleatória na fase amorfa, de conformação em novelo, e ordenada na fase cristalina. Devido ao impedimento estérico dos grupos metila, o polipropileno isotático assume a conformação helicoidal e simetria ternária (CANEVAROLO JR., 2006), ou seja, três unidades de repetição são necessárias para completar uma volta da hélice (FIGURA 6).

FIGURA 6 – CONFORMAÇÃO DA CADEIA DO POLIPROPILENO ISOTÁTICO

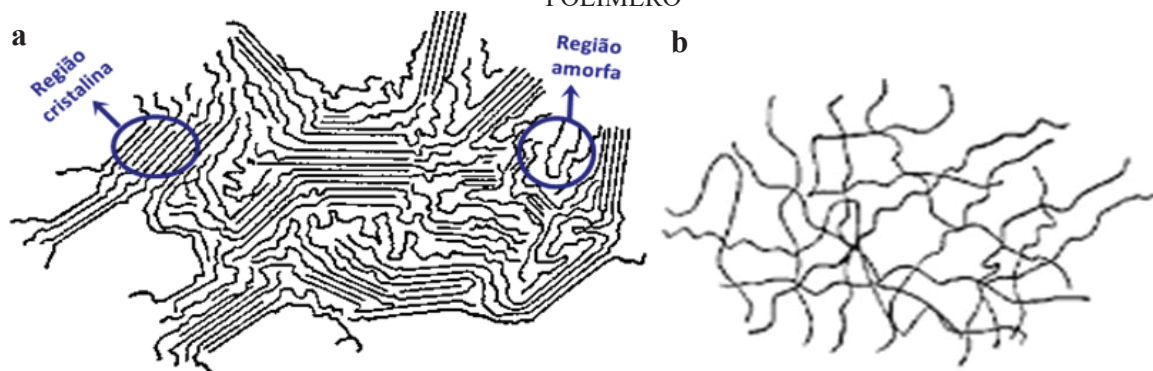


FONTE: Lieberman e Barbe (1989).

1.1.3 Cristalinidade em Polímeros

A cristalinidade se refere ao grau de ordem estrutural de um sólido. Enquanto nos metais e nas cerâmicas, por exemplo, a cristalinidade está associada à disposição ordenada de átomos e íons, nos polímeros implica na ordenação de moléculas e, por isso, apresenta maior complexidade. Nestes materiais, a cristalinidade é devida ao empacotamento das cadeias moleculares para produzir um arranjo atômico ordenado. Devido à complexidade das moléculas e os tamanhos que estas podem apresentar, os polímeros são, em geral, parcialmente cristalinos (semicristalinos), possuindo regiões cristalinas dispersas numa matriz amorfa, conforme FIGURA 7a. Além disso, existem polímeros que são totalmente amorfos (FIGURA 7b). Assim, é possível atingir certo grau de cristalinidade nos polímeros, que pode variar desde completamente amorfos (0% cristalinidade) até quase totalmente cristalinos (aproximadamente 95%) (MARINHO, 2005).

FIGURA 7 – REPRESENTAÇÃO DE ESTRUTURA (a) SEMICRISTALINA E (b) AMORFA DE UM POLÍMERO



FONTE: Adaptado de Bruice (1998).

Os fatores determinantes da cristalinidade de um polímero são aqueles que permitem o empacotamento das cadeias poliméricas, favorecendo-as. A linearidade de uma cadeia interfere de forma que cadeias lineares possuem maior liberdade de movimento e são empacotadas mais facilmente, favorecendo a formação de regiões cristalinas. Em cadeias ramificadas, as ramificações dificultam um empacotamento regular das cadeias, podendo o impedir completamente e, portanto, a cristalização do polímero fica prejudicada. Nestes casos, a dificuldade de cristalização é ainda maior quando os grupos laterais não apresentam regularidade no seu posicionamento (MARINHO, 2005).

1.1.4 Fabricação de Tampas e Lacres

Tanto as tampas produzidas a partir dos polímeros PEAD e PEBD, quanto as obtidas por meio do PPI, são fabricadas por meio da técnica de injeção, que é amplamente utilizada na indústria pois possibilita a produção em larga escala sob custos relativamente baixos. Nesta técnica de processamento, o material é transformado ao sofrer variações termomecânicas caracterizadas por “taxas de aquecimento e resfriamento e campos de tensão diversos” (ALMEIDA *et al.*, 2007).

Conforme Marinho (2005), o polímero é preaquecido “até atingir a plasticidade ou fluidez necessária e, então, injetado na cavidade do molde sob alta pressão (acima de 200 MPa)”. É aquecido rapidamente e mantém sua temperatura elevada por um “tempo relativamente prolongado” para, então, ser resfriado. Após o tempo de resfriamento, que varia conforme a viscosidade do polímero utilizado e a espessura da peça produzida, o molde, que é essencialmente constituído de duas partes, se abre e a peça é ejetada. O processo gera grandes tensões, tanto no material fluido quanto no resfriado. Essas condições drásticas no processamento, assim como as propriedades inerentes a cada polímero, influenciam em sua

estrutura e, portanto, em seu comportamento (MARINHO, 2005).

Embora o processo de obtenção das tampas e lacres seja semelhante, tem-se variação na temperatura necessária para que cada um desses termoplásticos seja moldável, sendo que essa temperatura de processamento pode influenciar o desempenho do polímero.

Considerando a necessidade do desenvolvimento de metodologias de análise mais rápidas, de fácil execução e implementação no combate à falsificação de bebidas, a fim de contribuir para a celeridade das investigações de cunho forense e, conseqüentemente, coibir a prática criminosa, este trabalho teve como objetivo principal a investigação do uso de tampas e lacres plásticos como modelo de estudo para identificação de falsificação - investigação essa ainda não encontrada na literatura. Visando este fim, diferentes técnicas de caracterização de polímeros foram investigadas, permitindo a identificação desses materiais por meio da análise de sua composição, estrutura e propriedades. Essas técnicas, classificadas em ensaios térmicos e ensaios espectroscópicos, além de tratamentos quimiométricos, serão elencadas a seguir.

1.2 Ensaios Térmicos

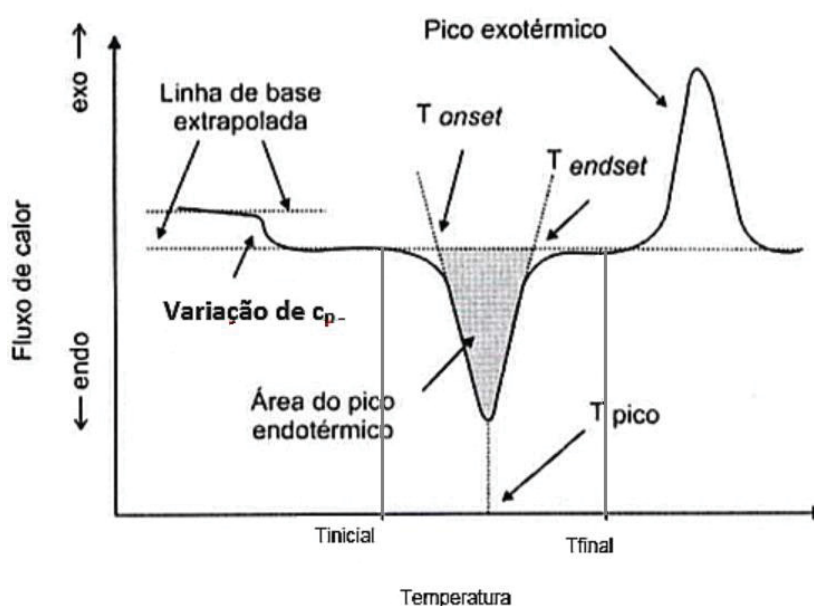
A investigação comportamental dos polímeros quando submetidos a diferentes temperaturas é fundamental, pois estas alterações podem modificar as propriedades e, portanto, o desempenho do material. A calorimetria exploratória diferencial (DSC – do inglês “*differential scanning calorimetry*”) é uma análise térmica amplamente utilizada na identificação e caracterização de polímeros, uma vez que possibilita a obtenção das temperaturas de fusão (T_m), de transição vítrea (T_g) e de cristalização (T_c), além do calor específico, da capacidade calorífica e do grau de cristalinidade de um polímero (CANEVAROLO JR, 2004).

Extensivamente empregada em laboratórios de polímeros, industriais e de pesquisa, esta técnica permite a caracterização de materiais, o monitoramento e o controle de qualidade dos produtos (FLYNN, 1985). Nesta técnica, as temperaturas da amostra e da referência são mantidas iguais por meio do ganho ou perda de calor controlado pelo equipamento. A referência pode ser alumina em pó ou mesmo uma cápsula vazia. A temperatura da amostra e da referência mantêm-se iguais até que ocorra alguma modificação física ou química na amostra, sendo medida sua variação de entalpia (LUCAS *et al.*, 2001).

Os eventos térmicos consequentes dessa análise são classificados em transições de primeira e de segunda ordem, sendo as de primeira ordem aquelas que apresentam variações de

entalpia – endotérmica ou exotérmica – e geram picos. A área do pico, diretamente sob a curva, é proporcional à entalpia ΔH envolvida no processo endotérmico/exotérmico, com seus valores geralmente expressos em $J\ g^{-1}$. Já as transições de segunda ordem apresentam variação do calor específico a pressão constante e sem variação de entalpia, portanto não formam picos, mas sim uma extrapolação da linha de base na forma de um “S” (CANEVAROLO JR, 2004). Uma curva ilustrativa de DSC, em que são apresentados eventos de primeira (picos endo e exotérmicos) e de segunda (linha de base extrapolada) ordem, é mostrada na FIGURA 8.

FIGURA 8 – CURVA GENÉRICA PARA UM EXPERIMENTO DE DSC EVIDENCIANDO OS TIPOS DE EVENTOS TÉRMICOS REGISTRADOS PELA TÉCNICA



FONTE: Adaptado de Canevarolo Jr (2004).

Em curvas de DSC, a forma, a posição e o número de picos são úteis para análises qualitativas, enquanto a área sob os picos é de interesse quantitativo. É, portanto, importante conhecer como fatores externos podem afetar estas características para uma análise adequada dos resultados e sua reprodutibilidade, visto que a forma da curva pode ser afetada por fatores instrumentais e por características da amostra, uma vez que se trata de uma técnica de temperatura dinâmica (BERNAL *et al.*, 2002).

Dentre as transições de primeira ordem, pode-se ter os eventos endotérmicos, como a fusão e a vaporização de água, de aditivos e/ou produtos voláteis causando a perda de massa da amostra, e os eventos exotérmicos, como a cristalização, a cura, a oxidação e processos de decomposição. Das transições de segunda ordem têm-se a transição vítrea e as relaxações de tensões térmicas de uma cadeia polimérica (HAINES, 2002).

Sendo uma das técnicas mais importantes, utilizadas e difundidas para caracterização e

identificação de polímeros, essa análise térmica fornece um método rápido para medir transições devido às mudanças morfológicas ou químicas, na medida em que um polímero é aquecido/resfriado por meio de uma faixa específica de temperatura. Mudanças na capacidade de calor específico, fluxo de calor e valores de temperatura são determinados para essas transições (MOTHÉ E AZEVEDO, 2009).

A análise de curvas de DSC auxilia na identificação de polímeros e ligas poliméricas que exibem transições térmicas. Reações químicas, como oxidação, cura de resinas termofixas e decomposição térmica, que causam ou afetam certas transições, podem ser acompanhadas por meio desta técnica. Pode, ainda, ser utilizada para detecção de contaminação e/ou mistura de material e do tempo de oxidação. Para que os resultados obtidos sejam confiáveis, alguns fatores que podem interferir na análise devem ser observados, tais como a taxa de aquecimento e resfriamento, o gás utilizado, o tipo de porta amostra, a massa e a forma da amostra (MOTHÉ E AZEVEDO, 2009).

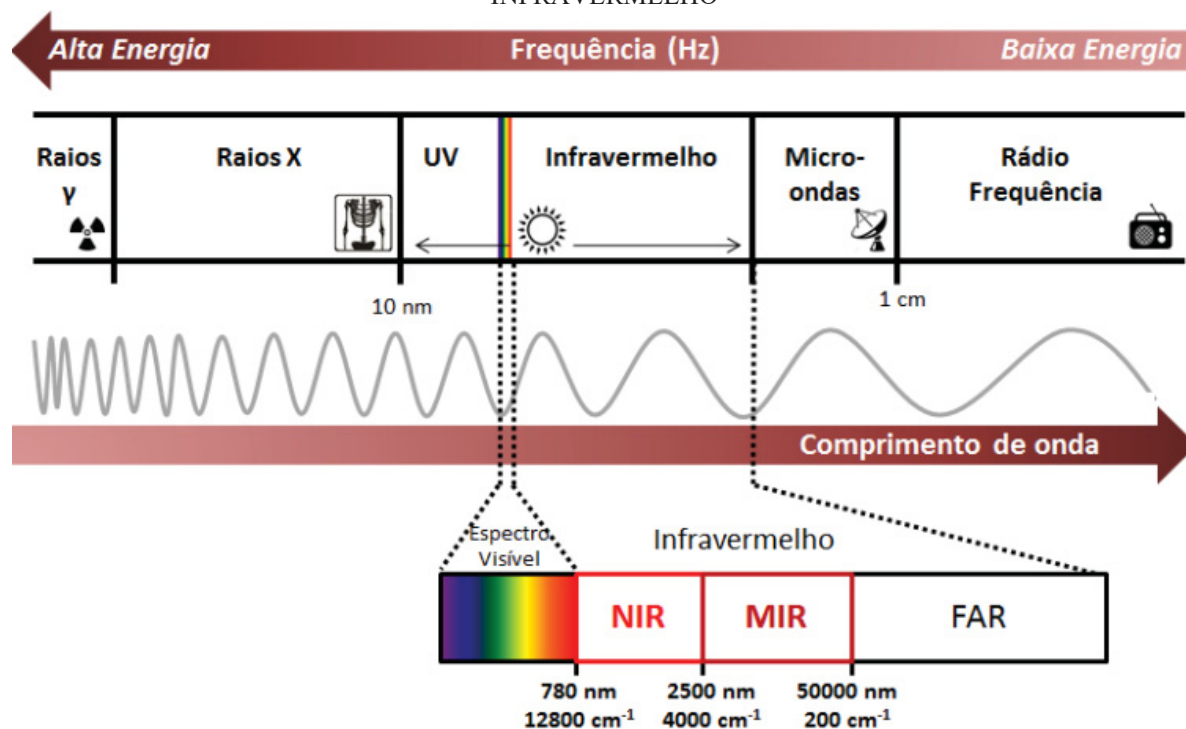
1.3 Ensaios Espectroscópicos

A espectroscopia é o estudo da interação entre a radiação eletromagnética e a matéria. Os fenômenos físico-químicos que são objeto de estudo se caracterizam como interações ou alterações nos níveis de energia de moléculas ou átomos e os métodos espectroscópicos consistem na medida da quantidade de radiação que é emitida ou absorvida por estas moléculas ou átomos. Esses métodos são classificados nas diferentes regiões do espectro eletromagnético (raios gama, raios X, ultravioleta, visível, infravermelho e radiofrequência) e fornecem diferentes informações sobre a matéria em estudo (SKOOG *et al.*, 2006).

1.3.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Dentre os ensaios químicos aplicados aos polímeros e materiais, pode-se ressaltar a espectroscopia na região do infravermelho (IR – do inglês “*Infrared*”), técnica de espectroscopia vibracional baseada em absorção molecular. Quando a radiação na faixa do infravermelho (de 12800 a 10 cm^{-1}) interage com moléculas orgânicas, promove alterações nos modos vibracionais e rotacionais da molécula. Conforme FIGURA 9, essa região espectral pode ser subdividida em três: infravermelho próximo (NIR – do inglês “*Near-Infrared*”), infravermelho médio (MIR – do inglês “*Middle Infrared*”), e distante (FAR – do inglês “*Far Infrared*”) (SKOOG, HOLLER E CROUCH, 2009).

FIGURA 9 – ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO COM DESTAQUE NA REGIÃO DO VISÍVEL AO INFRAVERMELHO



FONTE: Eskildsen (2016).

Qualquer molécula cuja temperatura seja maior do que o zero absoluto apresenta movimentos vibracionais e rotacionais e, quando as frequências desses movimentos são iguais às frequências da radiação incidente, essa molécula pode absorver energia. A absorção só ocorre quando os movimentos em questão provocarem uma variação do momento de dipolo da molécula, resultando em uma variação na amplitude dos movimentos de estiramentos e deformações moleculares (FIGURA 10) (SKOOG, HOLLER E CROUCH, 2009).

FIGURA 10 – MOVIMENTOS DE ESTIRAMENTO E DEFORMAÇÕES MOLECULARES QUE SÃO ATIVOS NO IR



FONTE: Adaptado de Skoog, Holler e Crouch (2009).

Na espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR – do inglês “*Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*”), método comumente empregado para as aquisições no IR, quando a radiação infravermelha atinge uma amostra, parte da radiação é absorvida pela amostra e outra parte passa por ela (transmitida). O sinal resultante é captado pelo detector e, então, convertido em um espectro que representa a identidade molecular da amostra. A utilidade da espectroscopia no infravermelho se deve ao fato de que diferentes moléculas produzem bandas espectrais diferentes. Nesse tipo de análise, uma fonte de luz infravermelha emite, de forma contínua, uma ampla faixa espectral que, ao incidir no divisor de feixe, faz com que determinados comprimentos de onda sofram fenômenos da interferência. Um detector aponta as interferências de cada radiação gerando um interferograma. Então, pela transformada de Fourier, obtém-se o espectro no infravermelho natural, também chamado de espectro de feixe único, que é o perfil espectral de intensidade versus número de onda. Para se obter o espectro de referência, realiza-se o procedimento sem amostra, obtendo-se informações sobre o aparelho e seu ambiente interno. Assim, ao se obter o espectro de feixe único, este conterá todas as informações do espectro de referência mais as informações sobre a absorção da amostra (CANEVAROLO JR, 2004).

A FTIR pode ser empregada na caracterização tanto de materiais orgânicos quanto inorgânicos, possibilitando a identificação de contaminantes e de materiais desconhecidos, a avaliação da degradação, a determinação do índice de oxidação e a distinção de misturas, promovendo uma análise rápida, precisa, reprodutível e acessível (CANEVAROLO JR, 2004).

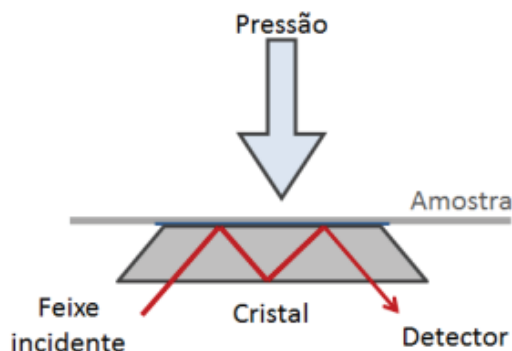
É uma técnica analítica extremamente versátil, capaz de analisar amostras nos três estados da matéria (gasoso, líquido e sólido) com mínimo (ou nenhum) preparo de amostra. Após os cromatógrafos, os espectrômetros de IR são os equipamentos de maior procura para aplicação em indústrias, devido à facilidade de implementação, rapidez na aquisição de espectros e custo relativamente baixo no que diz respeito ao suporte e manutenção (COATES, 2010).

A região espectral MIR é compreendida entre 4000 e 400 cm^{-1} , e geralmente o espectro é expresso em unidades de número de onda, enquanto na região NIR o espectro é, em geral, expresso em unidades de comprimento de onda e a região é definida entre 12800 e 4000 cm^{-1} , aproximadamente. Enquanto a região MIR é capaz de fornecer informações diretas a respeito dos grupos funcionais, na região NIR a presença desses grupos só pode ser identificada por inferência, devido à grande complexidade dessa região espectral (COATES, 2010).

Na região NIR, os equipamentos são geralmente mais simples, o que leva a um relativo baixo custo, robustez e facilidade em ser miniaturizado. Na região MIR, é bastante utilizado o acessório de Refletância Total Atenuada (ATR – do inglês “*attenuated total reflection*”) que possibilita a obtenção de espectros de alta qualidade para diferentes tipos de amostras. O acessório é montado no compartimento de amostra do espectrômetro e seu elemento principal é o cristal, que pode ser de seleneto ou sulfeto de zinco, KRS-5, silício, germânio ou safira – materiais transparentes à radiação infravermelha, que apresentam alto índice de refração na faixa do infravermelho e um determinado ângulo de incidência da radiação. Possui, ainda, dois espelhos planos, um para orientar o feixe infravermelho de incidência ao cristal e o outro para orientar o feixe que sai do cristal ao detector (CANEVAROLO JR, 2004).

Quando um feixe de radiação passa do cristal de ATR (um meio mais denso) para a amostra (um meio menos denso), ocorre reflexão (FIGURA 11). A porção de luz refletida aumenta conforme o ângulo de incidência é elevado, ocorrendo a reflexão completa a partir de determinado ponto crítico. No local em que ocorre a reflexão, o feixe penetra uma pequena profundidade da amostra, essa radiação é chamada onda evanescente. Se a amostra absorve em certo comprimento de onda evanescente, há uma atenuação do feixe a comprimentos de onda correspondentes às bandas de absorção no infravermelho, originando o espectro (CANEVAROLO JR, 2004). É necessário garantir o total contato da amostra analisada com o cristal do acessório, devido à pequena penetração do feixe na amostra, e por isso, uma pressão é exercida para garantir o melhor contato possível na interface amostra/cristal.

FIGURA 11 – ESQUEMA DE AQUISIÇÃO ESPECTRAL UTILIZANDO O ACESSÓRIO DE ATR



FONTE: Silva (2017).

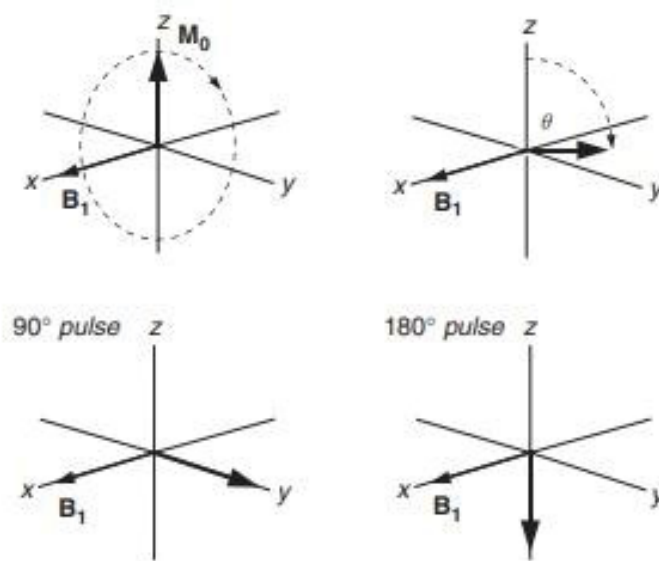
A técnica é muito prática e rápida, pois os tempos de medição são, geralmente, inferiores a 1 minuto, não destrutiva e não há necessidade de qualquer consumível ou de preparação prévia da amostra, contanto que a amostra esteja colocada em contato direto com o cristal de ATR. Devido a essas vantagens, esta técnica é muito difundida na obtenção de espectros de infravermelho de polímero, podendo ser utilizada, inclusive, na análise de amostras sólidas (BRUKER, 2019).

1.3.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma técnica espectroscópica que se baseia nas propriedades magnéticas de núcleos atômicos que possuem spin ($I \neq 0$) para determinar propriedades físicas e químicas dos átomos ou moléculas em que estão contidos. Esses núcleos absorvem energia na região de radiofrequência (RF), quando submetidos a um campo magnético estático intenso (B_0). Cada isótopo apresentará uma frequência característica, fornecendo informações sobre o número de átomos magneticamente distintos na amostra estudada (PAVIA *et al.*, 2015).

Fundamentalmente, os momentos magnéticos de spin nuclear irão precessar em torno de B_0 em uma determinada frequência angular (ω). Esse efeito pode ser representado por vetores que se orientam em paralelo (estado α) ou antiparalelo (estado β) ao campo B_0 . Devido ao excesso populacional no estado α , em paralelo ao campo externo, existe um momento magnético chamado de magnetização resultante (M_0). Para que se observe o sinal de RMN é necessário deslocar o vetor M_0 da direção do eixo z (situação de equilíbrio) para o eixo x , onde a bobina de detecção está localizada. Para isso, pulsos de radiofrequência com a mesma frequência de precessão do núcleo e perpendicular a B_0 são aplicados, gerando assim um campo magnético oscilante (B_1) (CLARIDGE, 2009) (FIGURA 12).

FIGURA 12 – UM PULSO DE RF APLICA UMA ROTAÇÃO AO VETOR MAGNETIZAÇÃO RESULTANTE, QUE O DESLOCA DA POSIÇÃO DE EQUILÍBRIO NA DIREÇÃO DO PLANO XY . θ É O PULSO EMPREGADO, SENDO OS MAIS FREQUENTES OS DE 90° OU 180°



FONTE: Claridge (2009).

Após a aplicação do pulso, a radiação eletromagnética aplicada será dissipada e o sistema retoma a situação de equilíbrio. Este processo de decaimento pode ocorrer de duas maneiras, denominadas como relaxação *spin-rede* e relaxação *spin-spin* (CLARIDGE, 2009).

O processo de relaxação longitudinal (T_1), ou relaxação *spin-rede*, envolve a recuperação da magnetização inicial (M_0) ao longo do eixo z , após a aplicação de pulsos de excitação. Em outras palavras, ocorre o restabelecimento do equilíbrio térmico e populacional pela perda de energia dos *spins*. Essa dissipação de energia dos *spins* se dá por meio da perda de calor para a rede de *spins*, portanto, um processo entálpico (CLARIDGE, 2009).

O processo de relaxação transversal (T_2), ou relaxação *spin-spin*, envolve o desaparecimento da magnetização no plano xy após a aplicação de pulsos de excitação. Esse processo ocorre pela troca de energia mútua entre os estados de *spins*, enquanto um *spin* é excitado para o estado β , simultaneamente outro *spin* vai para o estado α , ocasionando a perda de coerência de fase e consistindo em um processo de natureza entrópica (CLARIDGE, 2009).

1.3.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear no Domínio do Tempo

Diferentemente da RMN de alto campo, em que é obtido o FID (do inglês “*free induction decay*”), em RMN de baixo campo é fornecido um sinal único e amplo no domínio do tempo. As análises se baseiam nas diferenças de tempo de relaxação longitudinal (T_1) e/ou transversal (T_2) dos componentes da amostra, os quais estão relacionados com propriedades

físicas e químicas como viscosidade, porosidade, mobilidade da água, teor de gordura e umidade, por exemplo (COLNAGO E ANDRADE, 2017).

A Ressonância Magnética Nuclear no Domínio do Tempo (RMN-DT) funciona com campos magnéticos baixos, o que é uma vantagem em relação à RMN de alta resolução, pois podem ser usados ímãs permanentes, que são mais baratos, simples e não requerem resfriamento extensivo por líquidos criogênicos. Além disso, possibilita uma análise rápida e não invasiva, com o mínimo preparo de amostra e não dependendo da morfologia da superfície desta (COLNAGO *et al.*, 2021). No entanto, o baixo campo magnético resulta em uma baixa resolução, não sendo suficiente para a obtenção de espectros pela transformada de Fourier do livre decaimento da magnetização induzida (FID), como é realizado na RMN de alta resolução. Assim, o RMN-DT obtém informações sobre a intensidade do sinal com o passar do tempo, ou seja, a partir do “dado bruto” (PAVIA *et al.*, 2015).

Assim, em experimentos de RMN de alta resolução, os espectros fornecem informações sobre o ambiente químico em que são obtidos em termos de deslocamento químico. Como na RMN-DT o FID é analisado diretamente, as informações sobre o ambiente químico de cada núcleo são negligenciadas, mas a análise fornece informações sobre a mobilidade molecular e o arranjo estrutural da amostra.

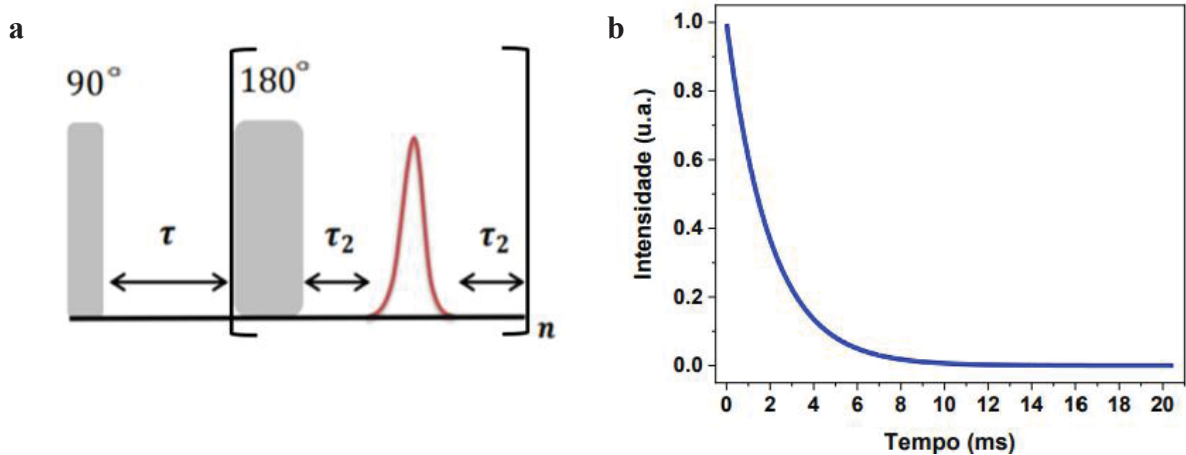
Nessas análises, sequências de pulsos eletromagnéticos são usadas para medir os tempos de relaxação longitudinal (T_1) e transversal (T_2) dos núcleos de ^1H de uma amostra. Esses tempos de relaxação são sensíveis ao tempo de correlação rotacional e, portanto, uma medida direta da mobilidade dos hidrogênios em diferentes ambientes químicos. Assim, moléculas com regime molecular restrito exibirão tempos de relaxação T_2 mais curtos que moléculas com maior liberdade molecular (ECTORS *et al.*, 2016).

As constantes de tempo de relaxação (T_1 e T_2) são propriedades físicas da amostra e sensíveis, por exemplo, à massa molecular, à viscosidade de uma amostra líquida ou à rigidez de uma amostra sólida. A partir das medidas de T_1 e T_2 , são obtidas informações sobre as propriedades físico-químicas das amostras. Os tempos de relaxação também são usados para avaliar a mobilidade de cadeias poliméricas, estimativa difícil de ser realizada por outros métodos (BESGHINI, 2019).

A sequência de pulso mais tradicional e utilizada para a aquisição de T_2 é a CPMG (Carr–Purcell–Meiboom–Gill). Esta sequência consiste na aplicação de um pulso de 90° , seguido por um tempo τ com posterior aplicação de um pulso de 180° e um tempo $\tau_2 - acq - \tau_2$. Repete-se n vezes a última etapa (FIGURA 13a), com o sinal de RMN decaindo para valores

próximos de zero (FIGURA 13b) e resultando em um decaimento exponencial com constante de tempo igual a T_2 da amostra, independente da não-homogeneidade do campo.

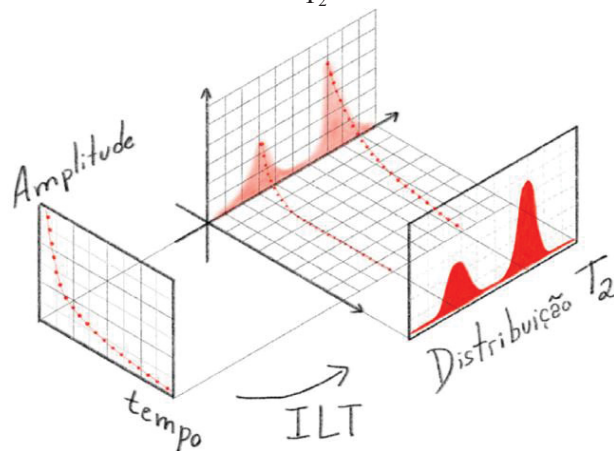
FIGURA 13 – (a) REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA SEQUÊNCIA DE PULSO CPMG; (b) VARIAÇÃO DA AMPLITUDE DO SINAL DE RMN EM FUNÇÃO DO TEMPO



FONTE: Adaptado de Garcia (2019).

O sinal de RMN em função do tempo pode, então, ser processado com a Transformada Inversa de Laplace (ILT – do inglês “*Inverse Laplace Transform*”) para a aquisição do espectro da distribuição de tempos de relaxação T_2 , conforme ilustrado na FIGURA 14, sendo que as posições dos sinais de T_2 , assim como as áreas desses sinais, refletem informações sobre as propriedades do material em análise (MORAES, 2021).

FIGURA 14 – ILUSTRAÇÃO DO PROCESSAMENTO DO SINAL DE RMN-DT DO TIPO CPMG PELA TRANSFORMADA INVERSA DE LAPLACE (ILT) PARA OBTENÇÃO DO ESPECTRO DE RELAXAÇÃO T_2



FONTE: Moraes (2021).

Nas últimas décadas, várias aplicações desta técnica foram desenvolvidas utilizando novas sequências de pulso e novos métodos de processamento de sinal, com o sistema de RMN-

DT fornecendo meios excelentes para a coleta de dados relevantes para uso ambiental e industrial (COLNAGO *et al.*, 2021). Quando utilizado para a análise de compostos poliméricos, a técnica de RMN-DT possibilita o estudo de interfaces semirrígidas, auxiliando na avaliação de mudanças de composição em decorrência de variações de temperatura ou do efeito de recozimento (BESGHINI, 2019), podendo ser uma ferramenta fundamental para o estudo proposto neste trabalho.

1.4 Quimiometria

Surgindo da necessidade de extração de informação química que “de outra forma estaria soterrada na avalanche de dados produzidos pela moderna instrumentação”, a quimiometria tem se mostrado de grande importância na análise e interpretação de dados obtidos pelos diversos métodos instrumentais (FERREIRA, 2015). Como os instrumentos produzem uma enorme profusão de sinais, números ou curvas, para que os dados obtidos tenham utilidade, em geral, é necessário que sejam transformados e interpretados adequadamente. A quimiometria tem, portanto, como objetivo o desenvolvimento e aplicação de algoritmos computacionais estatísticos e matemáticos para o planejamento e/ou otimização de procedimentos experimentais e obtenção do máximo de informações químicas por meio da análise de dados (FERREIRA, 2015). Neste trabalho, as ferramentas quimiométricas empregadas foram a análise de componentes principais (PCA) e a análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA), discutidas a seguir.

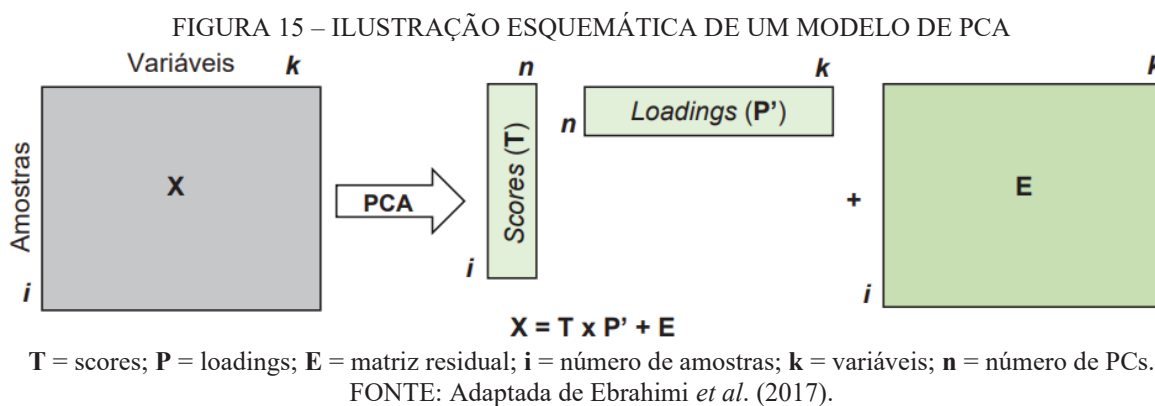
1.4.1 Análise de componentes principais

A análise de componentes principais (PCA – do inglês “*Principal Component Analysis*”), é um método utilizado para projetar os dados multivariados em um espaço de dimensão menor, reduzindo a dimensionalidade original do conjunto de dados, sem que as relações entre as amostras sejam afetadas. Com essa projeção, tem-se uma perda controlada de informações que é compensada pela melhor compreensão do conjunto de dados em questão. A análise desse novo conjunto de dados reduzidos é chamada de análise exploratória e é recomendada antes de qualquer outro tipo de análise (FERREIRA, 2015).

Para reduzir o número de variáveis observadas, são produzidas variáveis não correlacionadas, chamadas de componentes principais, que são combinações lineares das variáveis observadas e que representam o máximo possível da sua variabilidade. Cada

componente principal (PC) explica parte da variância dos dados, sendo ordenadas em função do quanto elas explicam essa variância, de forma que a PC1 está na direção de maior variância dos dados, enquanto a PC2 está na direção da segunda maior variância, e assim por diante, e, quando projetadas em um gráfico, as componentes principais são ortogonais entre si. Vale ressaltar que não é uma técnica útil se as variáveis não forem correlacionadas (MILLER E MILLER, 2010).

A PCA resulta em uma transformação da matriz de dados originais em uma nova matriz de dados de forma $\mathbf{X} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{P}' + \mathbf{E}$, onde $\mathbf{T}$ são os escores, $\mathbf{P}'$ são os *loadings* (pesos) e $\mathbf{E}$ é a matriz residual, conforme ilustrado na FIGURA 15. Os escores ($\mathbf{T}$) tem tantas linhas quanto a matriz de dados originais e os *loadings* ($\mathbf{P}'$) tem tantas colunas como a matriz de dados originais, sendo, obrigatoriamente, o número de colunas na matriz $\mathbf{T}$ igual ao número de linhas na matriz $\mathbf{P}'$. Cada matriz de escores consiste em uma série de vetores coluna e cada matriz de *loadings* de uma série de vetores linha. As matrizes $\mathbf{T}$ e $\mathbf{P}'$ são compostas por vários destes vetores, um para cada PC. Os autovetores da primeira PC são o primeiro vetor de escores e o primeiro vetor de *loadings*, e assim sucessivamente (BRERETON, 2003).



Utilizando essa metodologia, é possível descobrir, visualizar e interpretar as diferenças existentes entre as variáveis e examinar as relações que podem existir entre as amostras. Permite ainda, detectar amostras que apresentam comportamento anômalo, uma vez que estas tendem a se tornar evidentes com a projeção dos dados. Na química, os métodos de projeção se encontram bastante difundidos para o tratamento de dados de espectroscopia, já que o montante de variáveis facilmente atinge a casa dos milhares (FERREIRA, 2015).

1.4.2 Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais

A análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA – do inglês “*Partial*”

Least Squares – Discriminant Analysis”) consiste essencialmente na aplicação da técnica de regressão PLS para fins de discriminação. Assim, o objetivo desta ferramenta é prever a classe de uma determinada amostra utilizando os coeficientes de regressão. Para isso, é necessário definir o bloco das variáveis dependentes de um conjunto de treinamento, que consiste nos vetores y que codificam a classe da amostra em números inteiros. É atribuído o número 1 para as amostras pertencentes à primeira classe e 0 para as que não pertencem a esta classe. Tendo as variáveis dependentes sido definidas, a etapa seguinte é a construção do modelo de regressão, em que as amostras atípicas devem ser identificadas e excluídas e o número de fatores no modelo ser determinado. Os valores da variável dependente estimados pelo modelo final, $\hat{y}$, não assumirá a forma de números inteiros, mas valores reais que estarão próximos de 1, quando pertencer à uma determinada classe, e de 0, quando não pertencer. Um esquema de modelos PLS-DA é apresentado na FIGURA 16 (FERREIRA, 2015).

FIGURA 16 – ESQUEMA DE MODELOS PLS-DA: ETAPA DE TREINAMENTO (À ESQUERDA), ESCOLHA DO LIMIAR (AO CENTRO) E PREVISÃO (À DIREITA)



FONTE: Adaptada de Silva (2017).

Desta forma, um limiar deve ser estabelecido de forma a realizar atribuição das classes para as amostras desconhecidas. A escolha desse limiar vai depender das densidades de probabilidade das classes e, obedecendo à teoria Bayesiana, assume que as funções de densidade de cada classe obedecem à distribuição normal e o limiar de decisão será definido de forma a minimizar o risco de classificar uma amostra fora de sua classe (FERREIRA, 2015).

Um fator importante para o desenvolvimento de modelos multivariados, como é o caso da PLS-DA, é a seleção de um subconjunto representativo de validação a partir de um conjunto grande de amostras. Para este fim, pode-se empregar o algoritmo Kennard-Stone, que seleciona o conjunto de amostras mais representativas e distribuídas homogeneamente baseado nas distâncias Euclidianas entre elas. As amostras mais representativas são utilizadas para o conjunto de treinamento e as amostras menos representativas são empregadas no conjunto teste (KENNARD E STONE, 1969). Neste trabalho, a separação dos conjuntos de dados entre os

conjuntos de calibração e validação foi realizada por meio deste algoritmo.

1.5 Trabalhos anteriores

O uso de tampas e lacres plásticos como modelo de estudo para a identificação de fraudes em bebidas alcoólicas é uma abordagem ainda não encontrada na literatura. Entretanto, já foram reportadas caracterizações de matrizes poliméricas, com fins forenses, a partir da espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), da calorimetria exploratória diferencial (DSC) e da ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (RMN-DT).

Por exemplo, a FTIR, empregando o acessório ATR, e a DSC foram empregadas na análise de sacos plásticos buscando-se avaliar a variabilidade inter e intra-amostras de mesma marca assim como a diversidade entre amostras de marcas diferentes. Através do tratamento com a PCA, foi possível estabelecer uma análise comparativa rápida e, assim, discriminar a maior parte das marcas estudadas. Além disso, amostras cegas também foram investigadas e identificadas com sucesso a partir do modelo criado (SILVA, J. F. 2017).

Medições de T_2 , a partir da CPMG, foram empregadas na análise de luvas de látex, visando comparar as diferenças de matérias-primas, formulação e processamento das luvas e, deste modo, obter um meio de discriminar itens indistinguíveis por exame visual. A partir de tratamentos quimiométricos como a PCA e a PLS-DA, foi possível diferenciar 88% dos pares de amostras em uma população de 20 luvas de látex (MAURI et al, 2011).

Assim, têm-se que o emprego de tampas e lacres plásticos, analisados pelas técnicas de DSC, FTIR e RMN-DT aliadas à quimiometria, apresenta elevado potencial de ser uma ferramenta de análise preliminar na identificação de fraudes em bebidas alcoólicas na rotina forense.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo principal investigar as propriedades físico-químicas de tampas e lacres plásticos avaliando a viabilidade do emprego destes materiais para identificação de adulteração ou falsificação de bebidas alcoólicas.

2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Analisar por meio das técnicas de análise térmica (DSC), espectroscopia vibracional (na região do infravermelho) e RMN-DT, as características físicas e químicas do material polimérico utilizado para produção de tampas e lacres;
- ✓ Analisar por meio das técnicas de análise térmica (DSC), espectroscopia vibracional (na região do infravermelho) e RMN-DT, as características físicas e químicas de tampas e lacres originais;
- ✓ Analisar por meio das técnicas de análise térmica (DSC), espectroscopia vibracional (na região do infravermelho) e RMN-DT, as características físicas e químicas de tampas e lacres similares ao material original, adquirido em comércio local;
- ✓ Analisar por meio das técnicas de análise térmica (DSC), espectroscopia vibracional (na região do infravermelho) e RMN-DT, as características físicas e químicas de tampas e lacres apreendidos, suspeitos de adulteração/falsificação;
- ✓ Avaliar as técnicas empregadas quanto ao potencial de respostas para a identificação de fraudes em bebidas;
- ✓ Empregar técnicas de análise quimiométricas de análise de componentes principais (PCA) e a análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA) para o tratamento dos dados experimentais obtidos;
- ✓ Avaliar a viabilidade de implementação do estudo como alternativa na rotina forense.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras utilizadas, tanto de lacres e tampas, originais e suspeitos, quanto pellets dos polímeros base utilizados para sua fabricação (PEAD – polietileno de alta densidade, PEBD – polietileno de baixa densidade e PP – polipropileno) foram gentilmente fornecidas pelo Grupo de Proteção à Marca (BPG – do inglês “*Brand Protection Group*”). Além das amostras cedidas em colaboração, amostras de tampas e lacres plásticos foram adquiridas em comércio local. Os experimentos de caracterização e identificação empregados envolveram técnicas utilizadas rotineiramente em análises de materiais poliméricos e encontram-se disponíveis no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná. Os experimentos foram realizados, essencialmente, no Laboratório Multiusuário de Ressonância Magnética Nuclear (LabRMN), no Laboratório de Espectroscopia de Infravermelho (LAMIV) e no Laboratório de Materiais Poliméricos (LAMAP).

3.1 Amostras

O conjunto de amostras foi composto, majoritariamente, por tampas e lacres originais, sendo denominado tampa a parte superior com rosca e lacre a parte presa ao pescoço da garrafa, conforme FIGURA 17. As amostras originais, utilizadas como modelo de estudo, assim como as amostras suspeitas e as adquiridas no comércio local foram analisadas conforme recebido, sendo desnecessário qualquer preparo prévio além do corte das mesmas.

FIGURA 17 – ILUSTRAÇÃO DE ALGUMAS DAS AMOSTRAS (a) ORIGINAIS E (b) SUSPEITAS DE FRAUDE



FONTE: A autora (2022).

Em vista do pequeno número de amostras suspeitas recebidas, amostras originais foram submetidas a um processo de aquecimento com soprador térmico, que visou simular a ação dos criminosos. O processo de aquecimento com soprador térmico se deu com a amostra original (tampa e lacre juntos) apoiada sobre uma garrafa em cima de uma base giratória, conforme Figura 18. O soprador térmico foi posicionado a, aproximadamente, 7 cm da amostra e deixado ligado por 90 s, com a base giratória promovendo um aquecimento homogêneo. Este procedimento resultou no amolecimento das amostras originais, com algumas apresentando deformidade fácil de ser detectada em uma inspeção visual. Após esse aquecimento, as amostras foram resfriadas à temperatura ambiente, voltando ao seu estado rígido depois de alguns minutos.

FIGURA 18 – FOTO DO PROCESSO DE AQUECIMENTO COM SOPRADOR TÉRMICO POSICIONADO A, APROXIMADAMENTE, 7 CM DA AMOSTRA APOIADA SOBRE GARRAFA EM CIMA DE BASE GIRATÓRIA



FONTE: A autora (2022).

Na TABELA 3 é apresentada a relação de amostras analisadas, divididas em tampas originais (TO), lacres originais (LO), tampas aquecidas (TA), lacres aquecidos (LA), tampas compradas (TC), lacres comprados (LC) e tampas suspeitas (TS).

TABELA 3 – RELAÇÃO DE AMOSTRAS ANALISADAS, DIVIDIDAS EM TAMPAS E LACRES, ORGANIZADAS EM ORIGINAIS, AQUECIDAS, COMPRADAS E SUSPEITAS, COM A RESPECTIVA COLORAÇÃO E SIGLA ADOTADA

Originais			Aquecidas			Compradas			Suspeitas	
Quant.	Tampa	Lacre	Quant.	Tampa	Lacre	Quant.	Tampa	Lacre	Quant.	Tampa
2	TO-1	LO-1	1	TA-1	LA-1	1	TC-1	LC-1	1	TS-1
2	TO-2	LO-2	1	TA-2	LA-2	1	TC-2	LC-2	1	TS-2
2	TO-3	LO-3	1	TA-3	LA-3	1	TC-3	LC-3	1	TS-3
2	TO-4	LO-4	1	TA-4	LA-4	1	TC-4	LC-4	1	TS-4
2	TO-5	LO-5	1	TA-5	LA-5	1	TC-5	LC-5	1	TS-5
2	TO-6	LO-6	1	TA-6	LA-6	1	TC-6	LC-6	1	TS-6
2	TO-7	LO-7	1	TA-7	LA-7	1	TC-7	LC-7	1	TS-7

LEGENDA: Vermelha Preta Amarela Dourada Verde Azul

TO = tampa original; LO = lacre original; TA = tampa aquecida; LA = lacre aquecido; TC = tampa comprada; LC = lacre comprado; TS = tampa suspeita.

Cont. TABELA 3 – RELAÇÃO DE AMOSTRAS ANALISADAS, DIVIDIDAS EM TAMPAS E LACRES, ORGANIZADAS EM ORIGINAIS, AQUECIDAS, COMPRADAS E SUSPEITAS, COM A RESPECTIVA COLORAÇÃO E SIGLA ADOTADA

Originais			Aquecidas			Compradas		Suspeitas	
Quant.	Tampa	Lacre	Quant.	Tampa	Lacre	Quant.	Tampa	Quant.	Tampa
2	TO-8	LO-8	1	TA-8	LA-8	1	TC-8	1	TS-8
2	TO-9	LO-9	1	TA-9	LA-9			1	TS-9
2	TO-10	LO-10	1	TA-10	LA-10			1	TS-10
2	TO-11	LO-11	1	TA-11	LA-11			1	TS-11
2	TO-12	LO-12	1	TA-12	LA-12			1	TS-12
2	TO-13	LO-13	1	TA-13	LA-13			1	TS-13
2	TO-14	LO-14	1	TA-14	LA-14			1	TS-14
2	TO-15	LO-15	1	TA-15	LA-15			1	TS-15
2	TO-16	LO-16	1	TA-16	LA-16			1	TS-16
2	TO-17	LO-17	1	TA-17	LA-17			1	TS-17
2	TO-18	LO-18	1	TA-18	LA-18			1	TS-18
2	TO-19	LO-19	1	TA-19	LA-19				
2	TO-20	LO-20	1	TA-20	LA-20				
2	TO-21	LO-21	1	TA-21	LA-21				
2	TO-22	LO-22	1	TA-22	LA-22				
2	TO-23	LO-23	1	TA-23	LA-23				
2	TO-24	LO-24	1	TA-24	LA-24				
2	TO-25	LO-25	1	TA-25	LA-25				
2	TO-26	LO-26	1	TA-26	LA-26				
2	TO-27	LO-27	1	TA-27	LA-27				
2	TO-28	LO-28	1	TA-28	LA-28				
2	TO-29	LO-29	1	TA-29	LA-29				
2	TO-30	LO-30	1	TA-30	LA-30				
2	TO-31	LO-31	1	TA-31	LA-31				
2	TO-32	LO-32	1	TA-32	LA-32				
2	TO-33	LO-33	1	TA-33	LA-33				
2	TO-34	LO-34	1	TA-34	LA-34				
2	TO-35	LO-35	1	TA-35	LA-35				
2	TO-36	LO-36	1	TA-36	LA-36				
2	TO-37	LO-37	1	TA-37	LA-37				
2	TO-38	LO-38	1	TA-38	LA-38				
2	TO-39	LO-39	1	TA-39	LA-39				
2	TO-40	LO-40	1	TA-40	LA-40				

LEGENDA:

Vermelha

Preta

Amarela

Dourada

Verde

Azul

TO = tampa original; LO = lacre original; TA = tampa aquecida; LA = lacre aquecido; TC = tampa comprada; TS = tampa suspeita.

FONTE: A autora (2022).

Além dos itens listados na Tabela 3, pellets dos polímeros base utilizados para a fabricação das tampas e lacres plásticos (PEAD – polietileno de alta densidade, PEBD –

polietileno de baixa densidade e PP – polipropileno) também foram analisados. Assim, o arranjo amostral para o desenvolvimento deste projeto foi constituído por um total de 276 amostras.

3.2 Teste de solubilidade

Em recipiente adequado, foram pesadas aproximadamente 0,50 g das amostras de lacres originais (LO) cortados, seguido da adição de 10,0 mL de solvente. Os solventes utilizados foram escolhidos com base em buscas na literatura, considerando o seu grau de toxicidade e sua disponibilidade. As amostras foram, portanto, submetidas a testes de solubilidade na presença de tolueno e xileno, em 25 °C e nas temperaturas de ebulição dos solventes (110 °C e 139 °C, respectivamente). Os experimentos foram mantidos em vidro selado a temperatura ambiente por 24 horas no primeiro caso, e realizados sob condições de refluxo por 15 minutos no segundo. Estes procedimentos foram realizados no Laboratório de Materiais Poliméricos (LAMAP) do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

3.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os experimentos foram realizados no equipamento DSC 200 F3 Maia da Netzsch, empregando taxas de aquecimento e resfriamento constante de 10 °C min⁻¹, iniciando pelo aquecimento desde a temperatura ambiente até 200 °C com posterior resfriamento até -40 °C seguido de novo aquecimento até 200 °C, sob constante fluxo de nitrogênio, a uma vazão de 40 mL min⁻¹. Para cada amostra, foram utilizadas em torno de 0,015 g de amostra em porta amostra de alumínio lacrada. O equipamento foi calibrado com índio (PF = 167 °C). Este procedimento foi realizado no Centro de Pesquisa em Química Aplicada (CEPESQ) do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

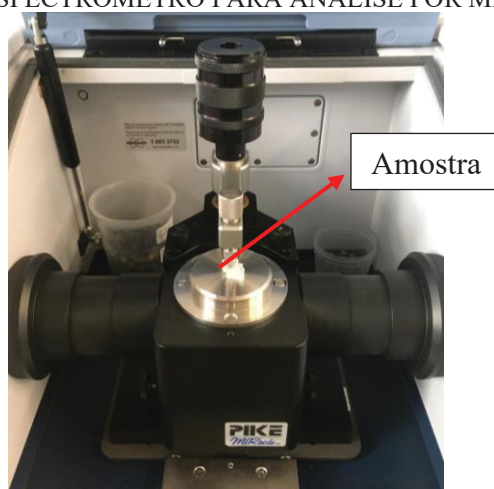
3.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho

As análises por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), realizadas em triplicata, foram feitas utilizando espectrômetro Bruker Vertex 70. Foram empregadas as técnicas MIR e NIR, conforme descritas a seguir. Estes procedimentos foram realizados no Laboratório de Espectroscopia de Infravermelho (LAMIV) do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

3.4.1 Espectroscopia na região do infravermelho médio

As análises por espectroscopia na região do infravermelho médio (MIR) foram realizadas com o acessório de refletância total atenuada (ATR) acoplado, conforme FIGURA 19, em experimentos executados a partir do material sólido apoiado sobre cristal de germânio. As aquisições foram obtidas com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras em faixa espectral de 4000 a 600 cm^{-1} .

FIGURA 19 – FOTO DE PELLET DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD) COLOCADO DIRETAMENTE NA PLACA SUPERIOR DO ACESSÓRIO ATR MONTADO NO FEIXE DE AMOSTRA DO ESPECTRÔMETRO PARA ANÁLISE POR MIR

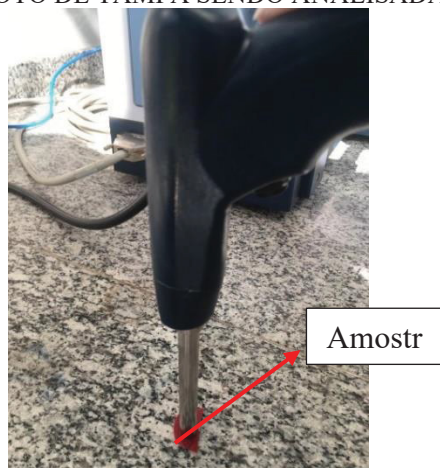


FONTE: A autora (2022).

3.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho próximo

As análises por espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR) foram realizadas com a sonda apoiada diretamente sobre as amostras (FIGURA 20), estas, no estado sólido. As aquisições foram obtidas com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras em faixa espectral de 10000 a 4000 cm^{-1} .

FIGURA 20 – FOTO DE TAMPA SENDO ANALISADA POR NIR

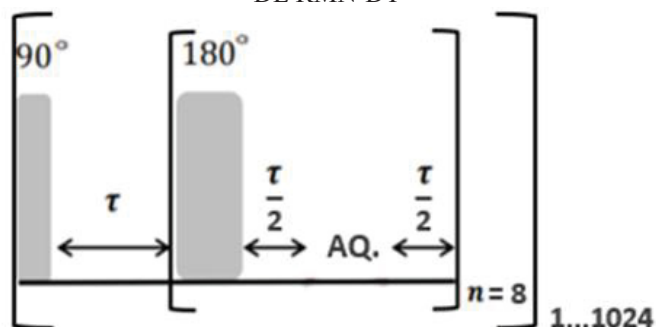


FONTE: A autora (2022).

3.5 Ressonância Magnética Nuclear no Domínio do Tempo (RMN-DT)

As análises de RMN-DT foram realizadas no espectrômetro Minispec modelo mq-20 da Bruker, operando a 0,47 T com um ímã permanente, observando o núcleo de ^1H a 19,95 MHz. O espectrômetro de RMN foi equipado com uma sonda de 10 mm de diâmetro. A temperatura do ímã, incluindo a sonda, foi mantida constante em $40,000 \pm 0,001$ °C. As curvas de relaxação T_2 foram adquiridas usando a CPMG, sequência que consistiu em um pulso de $90^\circ x$, seguido por pulsos de refocalização de $180^\circ y$, separados por um tempo de eco de 500 μs (τ), aquisição de 1024 pontos com 8 varreduras (n) cada ponto e 3 s de intervalo de tempo entre as repetições, conforme representado na FIGURA 21. As amostras foram acondicionadas em tubos porta amostra preenchidos com uma altura entre 3 e 3,5 cm e mantidos em manta de aquecimento à 40 °C por pelo menos 30 minutos antes da realização das medições. O tempo para a realização de cada análise foi de 24 segundos. As análises foram realizadas em triplicata. Os dados obtidos foram processados com a Transformada Inversa de Laplace (ILT) utilizando 100 pontos e $\alpha = 1$, no programa *Origin 9.0* (MORAES, 2021). Este procedimento foi realizado no Laboratório Multiusuário de RMN do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

FIGURA 21 – REPRESENTAÇÃO DA SEQUÊNCIA DE PULSOS EMPREGADA PARA AS AQUISIÇÕES DE RMN-DT



FONTE: A autora (2022).

3.6 Análises Quimiométricas

Além de processados de forma tradicional, os dados espectrométricos obtidos também foram tratados por análise de componentes principais (PCA) e análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA). Os tratamentos quimiométricos foram realizados utilizando o pacote *PLS-toolbox 7.2* (*Eigenvector Research, Inc.*) que opera em ambiente MATLAB® R2018a (*MathWork, Inc.*).

Os dados obtidos por espectroscopia na região do infravermelho foram pré-processados com primeira derivada por Savitsky-Golay (com janela de 15 pontos e polinômio de segunda ordem). Os obtidos por RMN-DT foram pré-processados com normalização pela área (área = 1) empregando centragem na média. Em ambos os casos, a determinação do número de variáveis latentes se deu a partir do erro médio de classificação do modelo versus o número de variáveis latentes. A fim de se validar os modelos construídos por PLS-DA, 80% dos dados foram utilizados na sua construção e o restante empregado na validação, sendo a seleção dos dados baseada no método Kernnard-Stone.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Por meio de ensaios térmicos e espectroscópicos, buscou-se avaliar as propriedades físico-químicas de tampas e lacres constituídos de materiais poliméricos, visando investigar possíveis alterações estruturais observadas entre os materiais originais, os que passaram por processos de aquecimento e os adquiridos no comércio local além de avaliar as amostras apreendidas pela polícia federal, suspeitas de fraude. Com estes dados, buscou-se avaliar a possibilidade de desenvolvimento de um protocolo rápido e de baixo custo para a identificação de adulteração/falsificação de bebidas a partir da análise de suas tampas e/ou lacres.

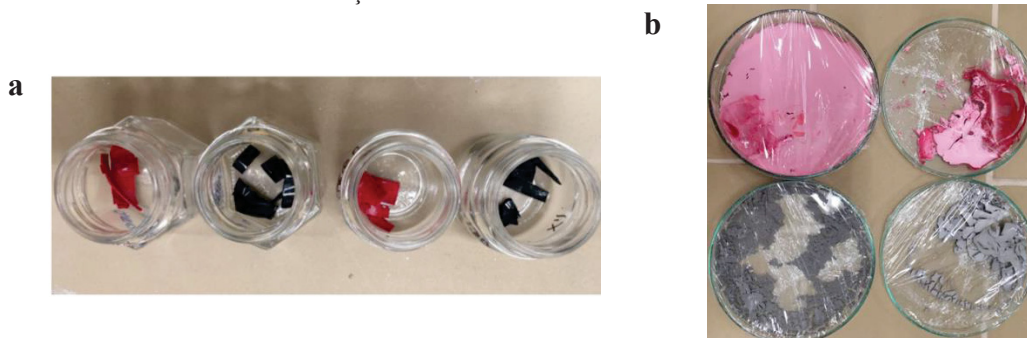
4.1 Teste de solubilidade

Segundo a literatura (SOUZA *et al.*, 2013), uma análise frequentemente realizada em matrizes poliméricas é o teste de solubilidade em diferentes solventes, em que é avaliado o comportamento do polímero a temperatura ambiente e sob aquecimento, observando se houve inchamento, dissolução ou se o polímero permaneceu inerte ao solvente.

O processo de dissolução de polímeros ocorre em duas etapas termodinâmicas, a primeira consistindo no inchamento do polímero e a segunda na mobilidade das moléculas. O inchamento do polímero é o ponto crítico de absorção de solvente, aumentando a massa e volume específicos. Segundo a Teoria de Flory-Huggins, neste ponto a soma dos contribuintes de entalpia e entropia são iguais, então o polímero não possui energia suficiente para promover alterações na conformação da molécula, não possuindo mobilidade em solução. Na segunda etapa ocorre o aumento do volume de solvente absorvido, o que eleva o contribuinte entrópico do sistema e permite que o polímero adquira graus de liberdade (SOUZA *et al.*, 2013).

Como a solubilidade de um polímero depende de sua estrutura, composição e conformação, em geral, cada polímero apresenta um comportamento distinto no que se refere à transferência de massa e quantidade de movimento quando submetidos às mesmas condições experimentais. Foram, então, testadas duas amostras de lacres originais (LO) de colorações diferentes, submetidas a testes de solubilidade na presença de tolueno e xileno. A partir dos testes realizados, observou-se que as amostras LO-1 e LO-9 apresentaram o mesmo comportamento. Na FIGURA 22 tem-se fotos das amostras após a realização dos testes.

FIGURA 22 – FOTO DAS AMOSTRAS LO-1 (VERMELHA) E LO-9 (PRETA) APÓS SEREM SUBMETIDAS AO TESTE DE SOLUBILIDADE (a) EM 25 °C E (b) NAS TEMPERATURAS DE EBULIÇÃO DOS SOLVENTES EMPREGADOS



FONTE: A autora (2022).

As amostras permaneceram inertes à temperatura ambiente, não apresentando um mínimo de inchamento nos solventes empregados, e sob aquecimento e agitação observou-se a solubilização das amostras, conforme a TABELA 4. Ressalta-se que, na segunda situação, ocorreu um parcial desprendimento dos pigmentos empregados na confecção das amostras, como pode ser observado na Figura 22b.

TABELA 4 – TESTES DE SOLUBILIDADE PARA LACRES ORIGINAIS (LO) DE COLORAÇÃO VERMELHA E PRETA

Amostra	Coloração	Tolueno		Xileno	
		25 °C	110 °C	25 °C	139 °C
LO-1	Vermelha	I	S	I	S
LO-9	Preta	I	S	I	S

I = Inerte; S = Solúvel

FONTE: A autora (2022).

Conforme relatado na literatura (CANEVAROLO JR, 2006; MANRICH, 2005; COUTINHO *et al.*, 2003), supõe-se que o polímero empregado na confecção das tampas plásticas seja o polietileno (PE) ou o polipropileno (PP). Autores mencionam que estes polímeros são solúveis em tolueno e/ou em xileno (PEREIRA *et al.*, 2014; CANEVAROLO JR, 2006), comportamento também observado neste experimento. A partir deste ensaio preliminar, sustentou-se a hipótese de que o polímero constituinte das tampas pode ser o polietileno ou o polipropileno, porém, outros polímeros (como o poliestireno) também são solúveis nestes solventes, tornando o teste inconclusivo.

Como, em uma análise visual, os materiais originais são muito similares entre si, os solventes disponíveis não permitiriam a distinção de amostras constituídas de PE ou de PP e não foi possível o desenvolvimento de filmes, além do fato de que o processo de aquecimento

utilizado no desenvolvimento de fraudes não pode ser identificado por meio do teste de solubilidade, partiu-se para o emprego de técnicas que pudessem identificar a composição das amostras.

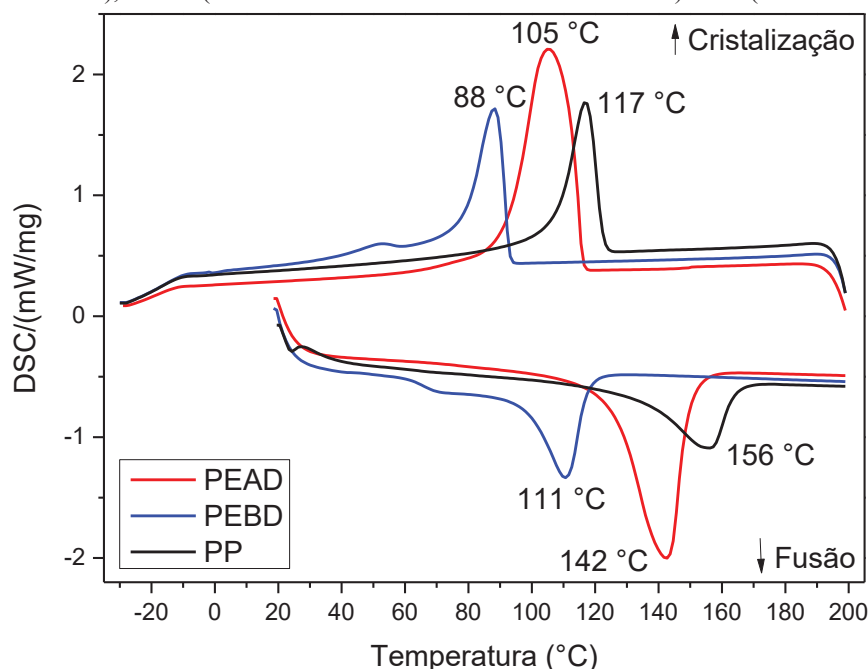
4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises por DSC foram realizadas com o objetivo de determinar os eventos térmicos principais das amostras e as possíveis alterações para as amostras que sofreram aquecimento. Visando este fim, e considerando os possíveis fatores de interferência mencionados por Mothé e Azevedo (2009), os experimentos executados nesta etapa do trabalho procuraram manter velocidades de aquecimento e resfriamento constantes, tratamento térmico idêntico e com as análises sendo realizadas utilizando o mesmo gás de arraste, sob o mesmo fluxo, em porta amostra igual, utilizando pedaços de amostras com massas próximas entre si (15,0 mg, em média) e em estado sólido.

Assim, pellets dos polímeros base e amostras originais (TO e LO) e aquecidas (TA e LA), uma de cada coloração (vermelha, preta, amarela, dourada, verde e azul), assim como amostras compradas no comércio local (TC e LC) e amostras suspeitas (TS), foram analisadas buscando-se a determinação das temperaturas de fusão e de cristalização do polímero utilizado na confecção destes materiais. Analisou-se, ainda, as áreas dos picos endo e exotérmicos, determinando as variações de entalpia (ΔH) dos processos. Cabe ressaltar que, para os polímeros analisados, a transição vítrea parece não ser bem definida, o que dificulta a determinação da temperatura em que este evento de segunda ordem ocorre (T_g) utilizando o DSC.

As curvas de DSC obtidas para os pellets dos polímeros base são mostradas na FIGURA 23. Observa-se que o pico exotérmico de cristalização/congelamento (para cima), no resfriamento, e o pico endotérmico de fusão (para baixo), no aquecimento, desviam da linha de base devido aos sinais detectados, sendo estes proporcionais à diferença no fluxo de calor entre a cápsula de referência (sem amostra) e a cápsula contendo a amostra.

FIGURA 23 – CURVAS DE DSC PARA OS POLÍMEROS BASE: PEAD (POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE), PEBD (POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE) E PP (POLIPROPILENO)



FONTE: A autora (2022).

Uma vez que todos os polímeros analisados possuem cristalinidade, todos apresentam temperatura de fusão. Cabe ressaltar que, para materiais poliméricos, esta temperatura é sempre maior que a de cristalização. As temperaturas de cristalização (105 °C para o PEAD, 88 °C para o PEBD e 117 °C para o PP) e de fusão (142 °C para o PEAD, 111 °C para o PEBD e 156 °C para o PP) apresentadas estão, em geral, próximas das encontradas experimentalmente e reportadas na literatura (ASHRAF, 2014; MOFOKENG *et al.*, 2012), como pode ser observado na TABELA 5. As divergências encontradas podem ocorrer devido às diferenças nos parâmetros estruturais dos polímeros, como a massa molar, as interações intermoleculares e a taticidade (no caso do PP).

TABELA 5 – TABELA COMPARATIVA DAS TEMPERATURAS DE PICOS EXOTÉRMICOS E ENDOTÉRMICOS ADQUIRIDAS PARA OS POLÍMEROS BASE (PEAD – POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE, PEBD – POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE E PP – POLIPROPILENO) COM AS ENCONTRADAS NA LITERATURA

	PEAD		PEBD		PP	
	Adquirida	Literatura*	Adquirida	Literatura*	Adquirida	Literatura**
Cristalização (°C)	105	115	88	110	117	111 - 113
Fusão (°C)	142	134	111	128	156	164 - 168

FONTE: *Ashraf, 2014 e **Mofokeng *et al.*, 2012.

As temperaturas de fusão e de cristalização do PEAD são mais elevadas do que as do

PEBD devido a forma da sua cadeia, que possibilita maior interação intermolecular, precisando de mais energia para alcançar esses eventos térmicos. A cristalinidade também tem consequências nas propriedades dos polímeros, influenciando na densidade, na transparência e nas propriedades mecânicas destes.

A partir da área sob as curvas, os valores da entalpia de cristalização (ΔH_c) ou de fusão (ΔH_m) podem ser determinados. Uma vez que esses valores estão associados com o grau de cristalinidade no caso dos polímeros cristalinos, apresentam uma ampla gama de valores para um mesmo polímero. Além disso, devido à cristalização parcial que esses polímeros podem sofrer antes da cristalização por DSC (dependência com a história térmica), a determinação da cristalização normalmente é feita por meio da entalpia de fusão. Como o histórico térmico é importante para o estudo em questão, ambas as entalpias serão consideradas. Na TABELA 6 são indicadas as entalpias de cristalização e de fusão obtidas para os pellets dos polímeros base, sendo possível observar que a ΔH_c quase não apresenta variação, embora a ΔH_m sim.

TABELA 6 – VALORES DA ENTALPIA DE CRISTALIZAÇÃO (ΔH_c) E DE FUSÃO (ΔH_m) PARA OS PELLETS DOS POLÍMEROS BASE

	PEAD			PEBD			PP		
	1º curva	2º curva	Variação	1º curva	2º curva	Variação	1º curva	2º curva	Variação
ΔH_c (J/g)	195,8	194,8	0,5%	82,4	83,1	0,8%	82,9	82,9	0%
ΔH_m (J/g)	-163,5	-187,3	14,6%	-56,1	-72,2	28,7%	-69,4	-74,0	6,6%

FONTE: A autora (2022).

A fim de verificar se o processo de aquecimento com soprador térmico resultaria em mudanças nos eventos de cristalização e fusão do material polimérico, medidas calorimétricas foram adquiridas para as amostras originais e para as aquecidas. As curvas de DSC obtidas podem ser observadas no APÊNDICE I – Figura A (páginas 115-119). Na FIGURA 24 são apresentados os gráficos das temperaturas de fusão e de cristalização obtidas para essas amostras de tampas (FIGURA 24a) e lacres (FIGURA 24b) a partir das 1º curvas de aquecimento/resfriamento, cabendo ressaltar que não foram obtidas diferenças significativas (≥ 10 °C) entre as temperaturas obtidas pelas 1º ou 2º curvas.

FIGURA 24 – GRÁFICO COMPARATIVO DE TEMPERATURA DE PICOS EXOTÉRMICOS (CRISTALIZAÇÃO) E ENDOTÉRMICOS (FUSÃO) OBTIDOS PARA AS (a) TAMPAS E (b) LACRES, ORIGINAIS (TO E LO) E AQUECIDOS (TA E LA), DE MESMA MARCA E COLORAÇÃO



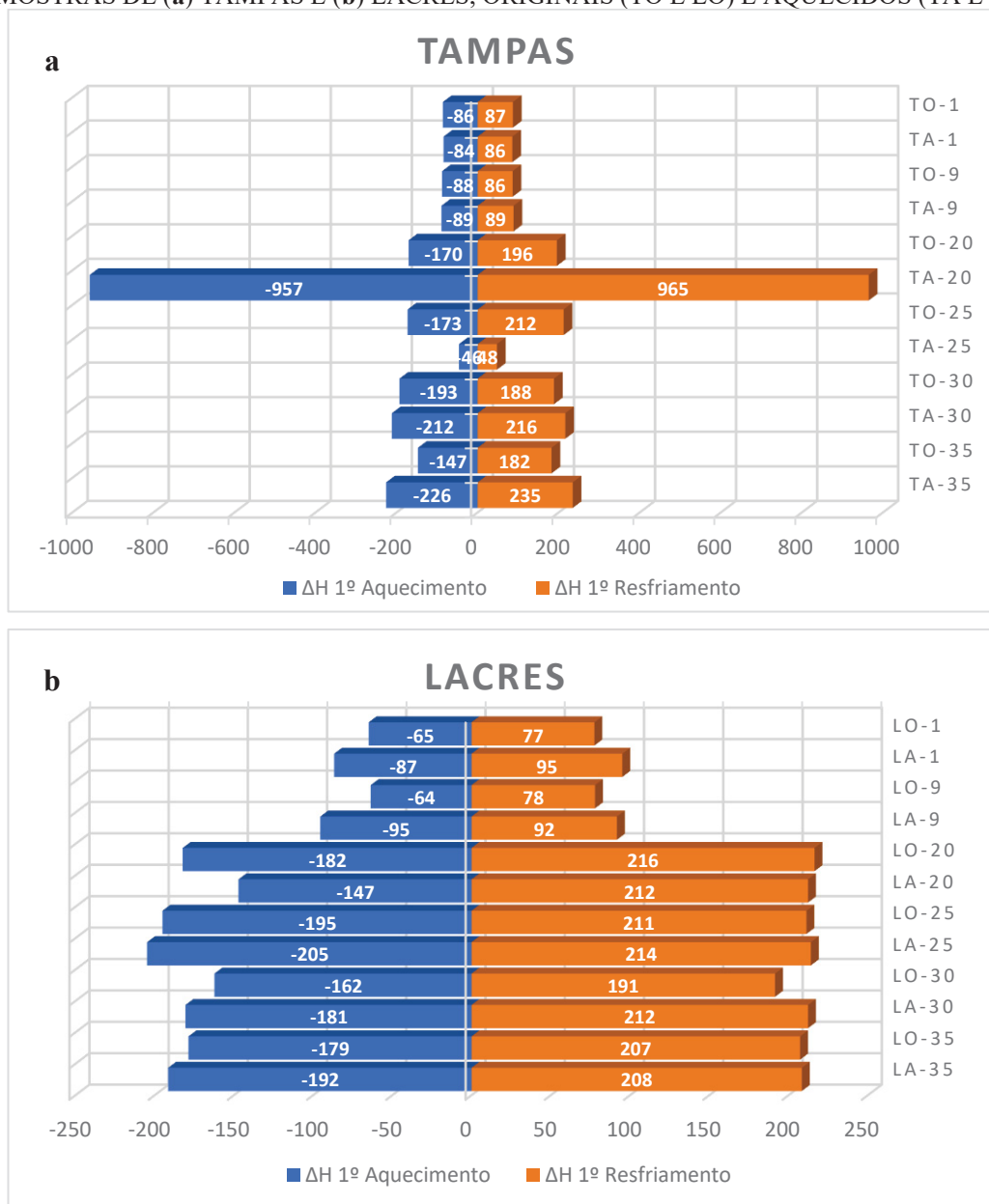
FONTE: A autora (2022).

De acordo com os resultados obtidos, foi possível observar que o aquecimento com soprador térmico não acarretou mudanças significativas nas temperaturas de fusão e/ou cristalização. É possível constatar, ainda, que as amostras apresentam variações nas temperaturas de fusão/cristalização quando comparadas com as temperaturas obtidas para os polímeros base (PEAD, PEBD e PP). A partir dessa constatação, duas hipóteses foram consideradas. A primeira, é que o processo de extrusão à que os pellets são submetidos para a

fabricação das amostras pode estar causando essas alterações nas temperaturas, tanto no pico exotérmico quanto no pico endotérmico. A segunda, é de que estas alterações estejam sendo causadas pelo pigmento utilizado na confecção dos lacres, uma vez que relatos desse tipo de influência já foram registrados na literatura (LACOMBRE *et al.*, 2017).

As curvas de DSC obtidas também possibilitaram uma comparação entre as amostras com base na variação de entalpia de fusão (aquecimento) e de cristalização (resfriamento) que estas apresentaram. Para as amostras originais e aquecidas, esta comparação é exibida na FIGURA 25.

FIGURA 25 – GRÁFICO COMPARATIVO DAS VARIAÇÕES DE ENTALPIA APRESENTADAS PELAS AMOSTRAS DE (a) TAMPAS E (b) LACRES, ORIGINAIS (TO E LO) E AQUECIDOS (TA E LA)

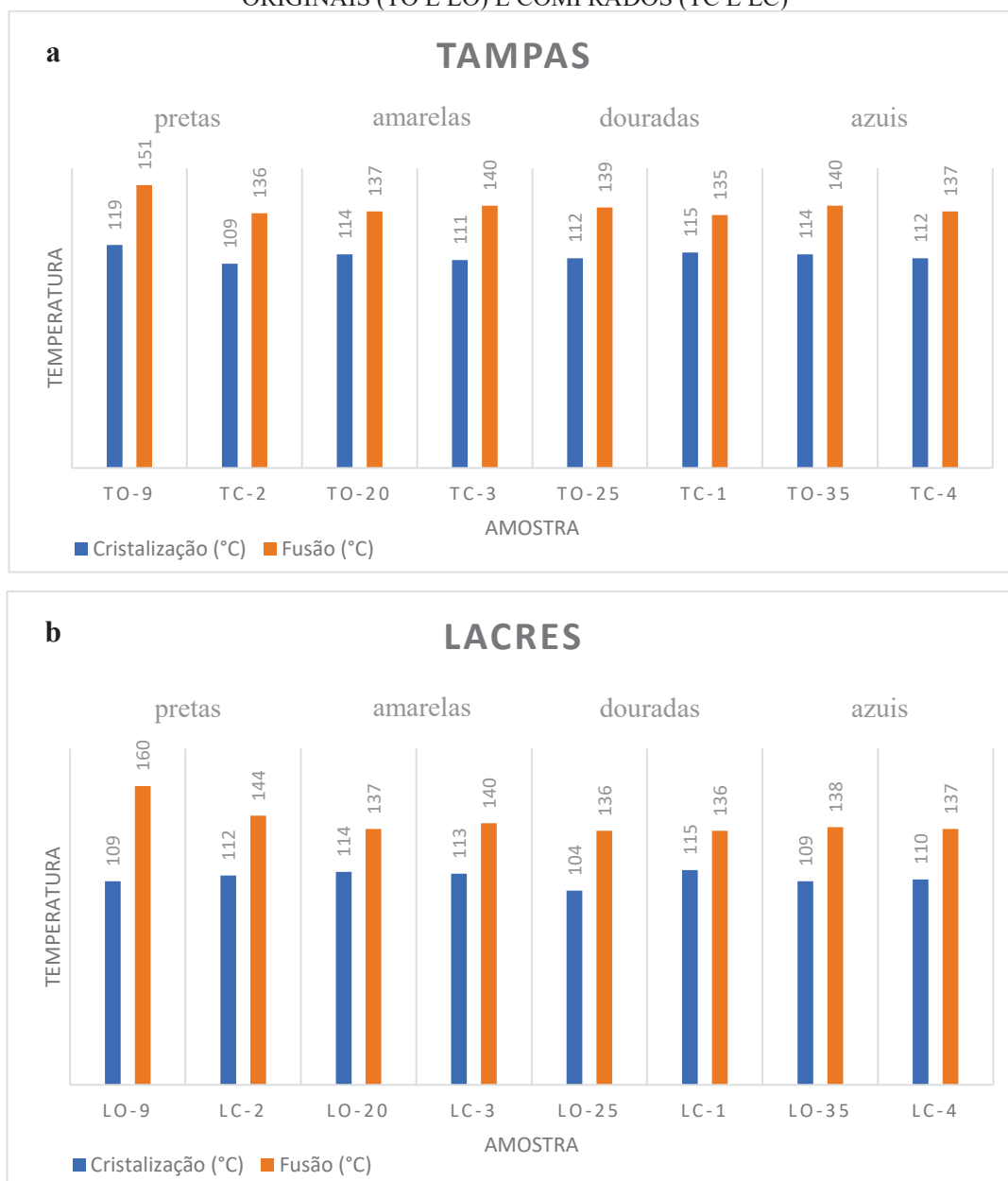


FONTE: A autora (2022).

A partir dos resultados, pode-se observar maiores distinções entre amostras originais e aquecidas a partir das variações de entalpia do que o que foi possível pelas temperaturas de fusão e/ou cristalização. As amostras TO-20, TO-25 e TO-35 foram as mais discrepantes das respectivas amostras aquecidas (TA-20, TA-25 e TA-35) e as únicas que apresentaram diferenças superiores a 30 J g^{-1} entre as áreas dos picos endotérmicos do 1º e do 2º aquecimentos, indicando que possuem maior propensão à modificação de sua organização polimérica a partir de eventos térmicos. Embora não tão acentuadas, as amostras TO-30, LO-1, LO-2 e LO-30 também apresentaram discrepâncias, variando em torno de 20 J g^{-1} em relação às suas respectivas amostras aquecidas. A amostra LO-20 foi a única que apresentou uma diferença significativa apenas para uma das entalpias quando comparada com a sua respectiva aquecida (LA-20), apresentando variação de 35 J g^{-1} para a ΔH_m e de apenas 4 J g^{-1} para a ΔH_c .

Comparações entre as amostras originais e amostras compradas também foram realizadas, com base em sua coloração. É apresentado, na FIGURA 26, um gráfico comparativo entre as temperaturas de cristalização e de fusão para estas amostras.

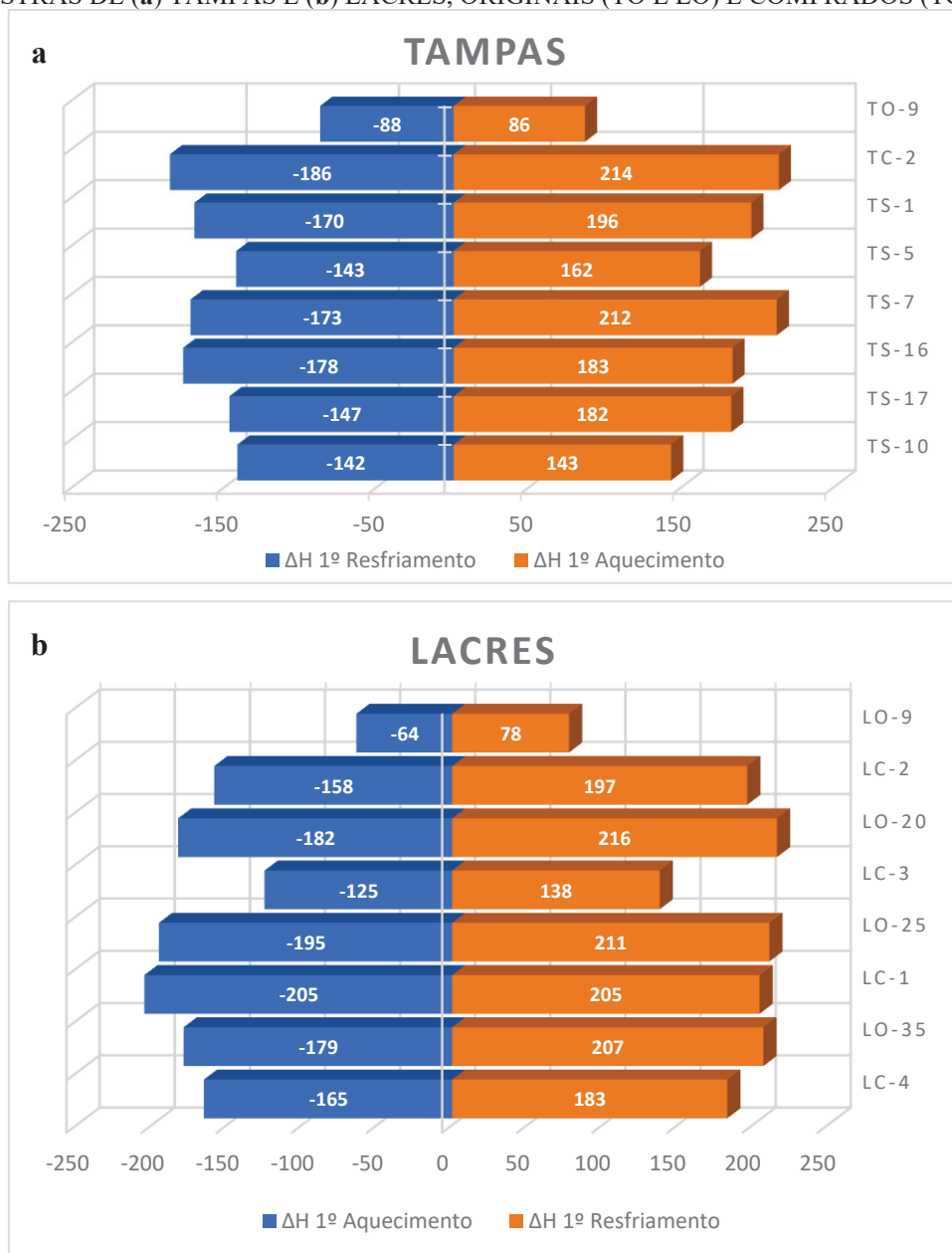
FIGURA 26 – GRÁFICO COMPARATIVO DE TEMPERATURA DE PICOS EXOTÉRMICOS (CRISTALIZAÇÃO) E ENDOTÉRMICOS (FUSÃO) OBTIDOS PARA AS (a) TAMPAS E (b) LACRES, ORIGINAIS (TO E LO) E COMPRADOS (TC E LC)



FONTE: A autora (2022).

Com exceção da amostra comprada de coloração preta (TC-2 e LC-2), não é possível ver variações significativas entre as temperaturas dos picos exotérmicos e endotérmicos. Além disso, a variação encontrada para a amostra preta é, conforme evidenciado posteriormente pelas análises de espectroscopia na região do infravermelho, devido à diferença de composição das amostras, uma vez que a preta original é constituída de PP e a comprada de PEAD. Tem-se outro gráfico comparativo na FIGURA 27, apresentando as variações de entalpia observadas para estas mesmas amostras.

FIGURA 27 – GRÁFICO COMPARATIVO DAS VARIAÇÕES DE ENTALPIA APRESENTADAS PELAS AMOSTRAS DE (a) TAMPAS E (b) LACRES, ORIGINAIS (TO E LO) E COMPRADAS (TC E LC)

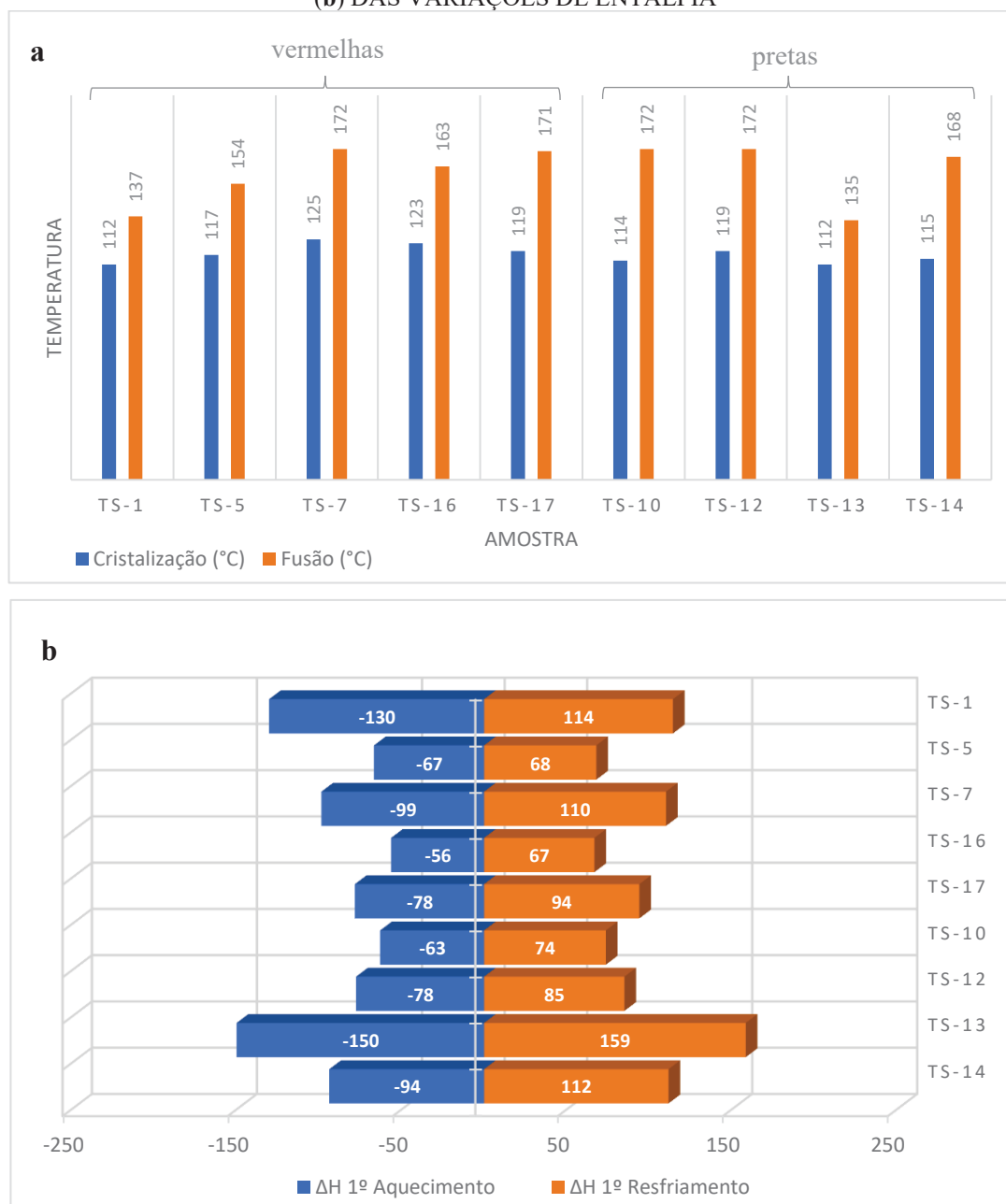


FONTE: A autora (2022).

Novamente, as maiores distinções entre as amostras originais e as compradas ocorrem para a de coloração preta (TC-2 e LC-2), que são constituídas de diferentes polímeros, porém é possível observar variações de entalpia superiores a 30 J g^{-1} para todas as amostras de tampas e, com exceção da amostra LC-1, superiores a 20 J g^{-1} para todos os lacres, mesmo todas sendo constituídas de PEAD.

As temperaturas de cristalização e de fusão, assim como os valores de variação de entalpia obtidos para as amostras suspeitas (apreendidas pela PF), são apresentados na FIGURA 28.

FIGURA 28 – GRÁFICOS COMPARATIVOS, ENTRE AS AMOSTRAS DE TAMPAS SUSPEITAS (TS), (a) DAS TEMPERATURAS DE PICOS EXOTÉRMICOS (CRISTALIZAÇÃO) E ENDOTÉRMICOS (FUSÃO) E (b) DAS VARIAÇÕES DE ENTALPIA



FONTE: A autora (2022).

Comparando-se os valores mínimos e máximos obtidos, tanto das temperaturas de cristalização e de fusão quanto das variações de entalpia, as amostras suspeitas não apresentaram variações expressivas em relação às originais, conforme TABELA 7.

TABELA 7 – COMPARAÇÃO DOS VALORES MÍNIMOS E MÁXIMOS OBTIDOS, TANTO DAS TEMPERATURAS DE CRISTALIZAÇÃO E DE FUSÃO QUANTO DAS VARIAÇÕES DE ENTALPIA, DAS AMOSTRAS SUSPEITAS EM RELAÇÃO ÀS ORIGINAIS

	Originais		Suspeitas	
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
Cristalização (°C)	108	119	112	125
Fusão (°C)	137	156	135	172
ΔH_c (J/g)	-46	-957	-36	-150
ΔH_m (J/g)	48	965	67	159

FONTE: A autora (2022).

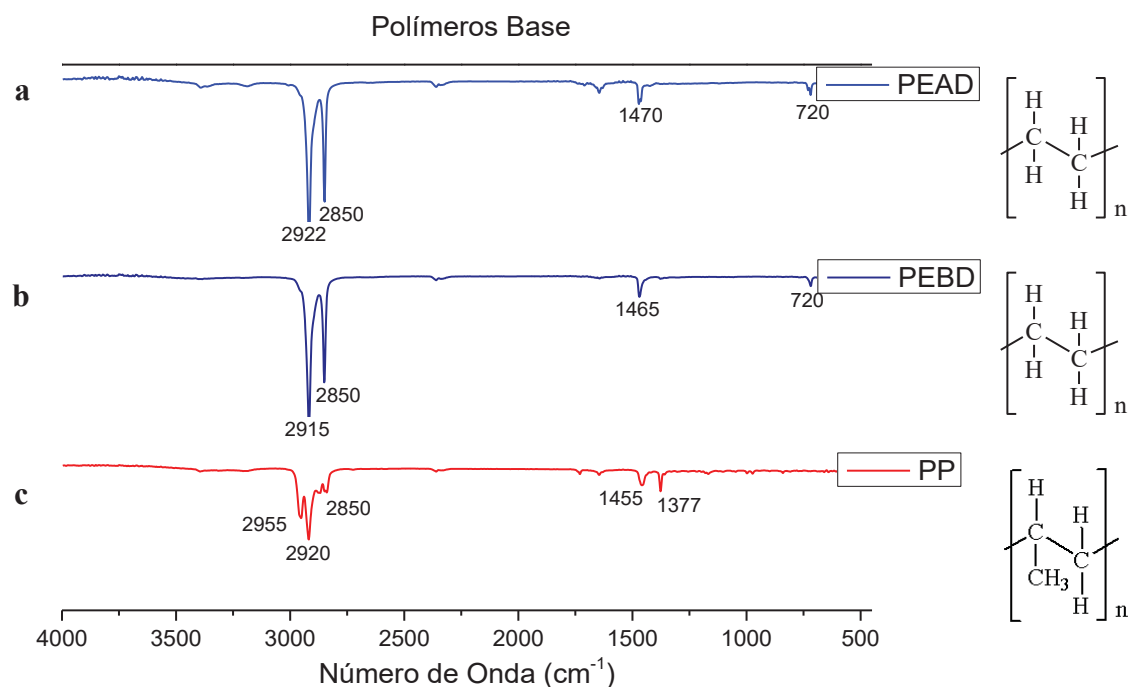
Como as distinções observadas não foram tão significativas para as amostras em geral, a partir da metodologia empregada, o uso da técnica como procedimento de detecção de fraudes não pôde ser estabelecido.

4.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho

4.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho médio

Inicialmente, os experimentos foram realizados com os polímeros base, resultando em espectros vibracionais limpos e bem definidos (FIGURA 29), com evidentes distinções entre o polietileno (tanto o de alta como o de baixa densidade, PEAD e PEBD respectivamente) e o polipropileno (PP).

FIGURA 29 – ESPECTROS VIBRACIONAIS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO OBTIDOS PARA OS POLÍMEROS BASE: (a) PEAD – POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE, (b) PEBD – POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE E (c) PP – POLIPROPILENO



FONTE: A autora (2022).

Em todos os espectros obtidos para os polímeros base foram observadas bandas de absorção entre 3000 e 2850 cm^{-1} , características dos estiramentos das ligações C–H dos grupos CH_3 e CH_2 e que apresentam intensidade forte. É possível, porém, ver diferença entre as bandas nesta região para as amostras de polietileno (FIGURA 29a e 29b) e a amostra de polipropileno (FIGURA 29c) devido às diferentes proporções dos grupos CH_3 e CH_2 que estes polímeros apresentam.

Quanto às bandas de menor intensidade, no espectro do PEAD (FIGURA 29a) e no do PEBD (FIGURA 29b), nota-se uma banda entre 1470 e 1465 cm^{-1} , associada à deformação angular simétrica do grupo CH_2 e outra em 720 cm^{-1} , referente ao movimento de *rocking* dos vários grupos CH_2 na cadeia aberta dos polietilenos (deformação angular assimétrica). No espectro do PP (FIGURA 29c), distingue-se uma banda em 1455 cm^{-1} , associada à deformação angular assimétrica, seguida da banda em 1377 cm^{-1} , associada à deformação angular simétrica, ambas do grupo CH_3 , sendo que a primeira é conhecida por sobrepor a banda de deformação angular do grupo CH_2 . As atribuições são apresentadas de forma resumida na TABELA 8. Essas bandas de absorção, assim como suas intensidades, estão em conformidade com as encontradas na literatura (PERKINELMER, 2011; BARBOSA, 2007).

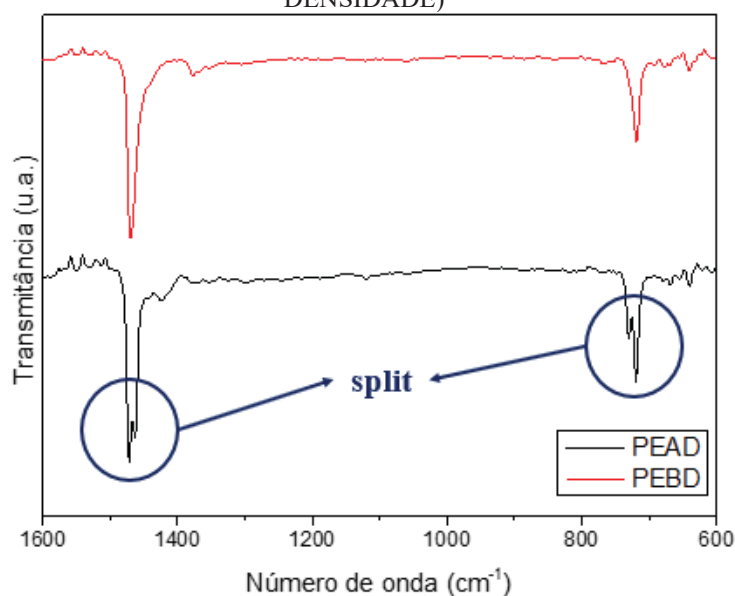
TABELA 8 – ATRIBUIÇÕES DAS PRINCIPAIS BANDAS ENCONTRADAS PARA O POLIETILENO (PE) E PARA O POLIPROPILENO (PP)

	Absorção (cm ⁻¹)	Atribuição*
PE - Polietileno	3000 - 2850	ν C-H
	1470 - 1465	δ_s CH ₂
	720	δ_{as} CH ₂
PP - Polipropileno	3000 - 2850	ν C-H
	1455	δ_{as} CH ₃
	1377	δ_s CH ₃

FONTE: *Barbosa, 2007.

Além disso, como as bandas ativas no IR são influenciadas por mudanças no tamanho e morfologia dos cristalitos devido às bandas transversais-longitudinais (SHERWOOD, 1972), uma distinção entre o PEAD e o PEBD pôde ser realizada devido à diferença de cristalinidade entre estes polímeros. O PEAD apresenta o efeito “*splitting*” nas bandas em 1470 e em 720 cm⁻¹, enquanto no PEBD não ocorre o mesmo efeito (FIGURA 30). Isso acontece porque o PEAD, por ser mais cristalino, ou seja, por ser mais organizado, mais simétrico, apresenta vibração característica deste tipo de material, vibrando tanto em fase quanto fora de fase, fenômeno conhecido como “*splitting* de cristal” (CARTER, 1971).

FIGURA 30 – REGIÃO ENTRE 1600 E 600 CM⁻¹ DOS ESPECTROS VIBRACIONAIS OBTIDOS PARA O PEAD (POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE) E PARA O PEBD (POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE)



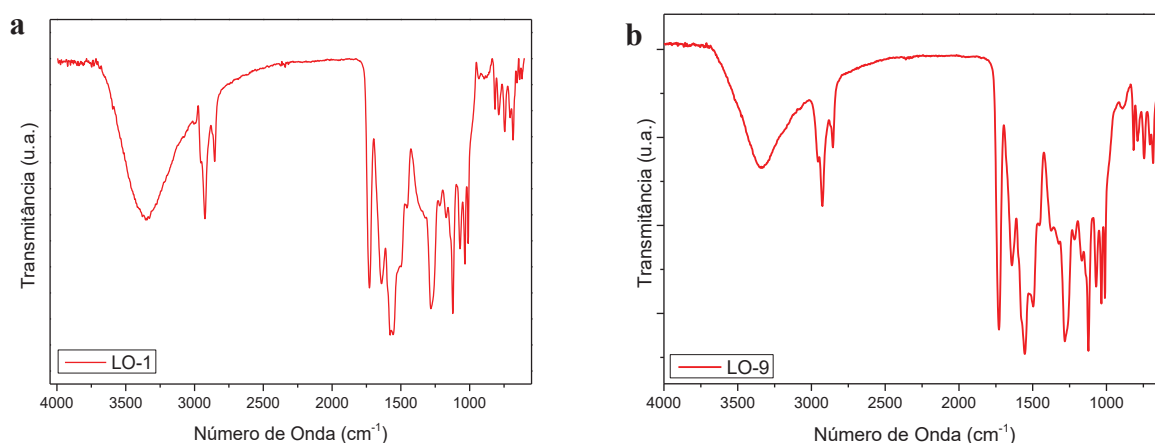
FONTE: A autora (2022).

As demais bandas, como as de estiramento da ligação C–C, que aparecem na região entre 1260 e 700 cm^{-1} , e as de deformação angular das ligações C–C–C, que aparecem abaixo de 600 cm^{-1} , são fracas e consideradas sem importância para elucidação estrutural (BARBOSA, 2007), portando, não serão consideradas. Sendo assim, prosseguiu-se com as análises por infravermelho visando avaliar possíveis distinções entre as amostras originais e as demais.

Pelos espectros vibracionais adquiridos em triplicata, tem-se indício de que as amostras são uniformes, uma vez que não apresentam variação significativa quanto à forma, região das bandas e suas intensidades. Os espectros vibracionais na região do infravermelho médio obtidos para cada uma das amostras podem ser observados no APÊNDICE I – Figura B (páginas 119-133).

A identificação da composição de cada tampa foi realizada de maneira rápida e fácil. Pela análise das bandas na região entre 3000 e 2850 cm^{-1} foi possível diferenciar entre PE e PP e a distinção entre PEAD e PEBD foi realizada avaliando as bandas em 1470 e em 720 cm^{-1} . Já os lacres, em sua maioria, não apresentaram espectros similares a nenhum dos polímeros base, mas sim uma quantidade superior de bandas, conforme exemplificado na FIGURA 31.

FIGURA 31 – ESPECTROS VIBRACIONAIS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DE LACRE (a) LO-1 E (b) LO-9



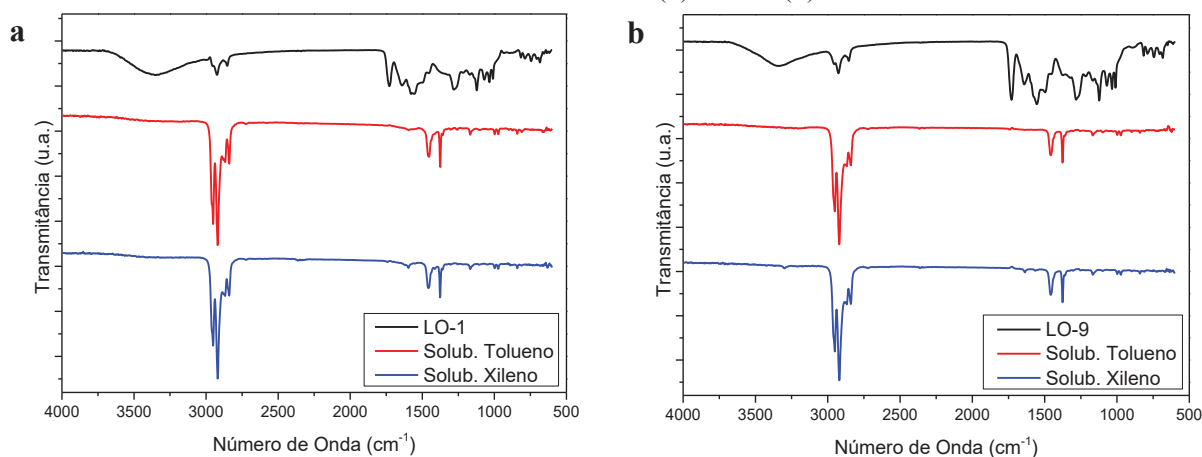
FONTE: A autora (2022).

Acredita-se que essas divergências estejam associadas à pigmentação empregada na fabricação dos lacres, uma vez que, com menor espessura que as tampas, podem apresentar uma relação polímero/corante maior, promovendo as bandas observadas. Outra hipótese é que a distinção observada ocorre devido ao processo de serigrafia, pois as impressões dos nomes/marcas das bebidas são, comumente, realizadas nos lacres e não nas tampas – apenas 5 das 40 tampas tinham alguma impressão nelas e apenas 4 dos 40 lacres não possuíam nenhuma

impressão, sendo justamente estes lacres os que puderam ser facilmente identificados como constituídos de PEAD.

Os produtos obtidos pela solubilização dos lacres originais LO-1 e LO-9 em tolueno e em xileno, sob aquecimento e agitação, também foram analisados por MIR e seus espectros vibracionais são apresentados na FIGURA 32. Pode-se observar que, uma vez solubilizados, as bandas observadas são características de PP. Relembrando o fato que a solubilização se deu com parcial separação dos pigmentos, reforça-se a hipótese de que o pigmento e/ou a serigrafia, empregados no processo de fabricação dos lacres, influenciam nas bandas observadas por MIR.

FIGURA 32 – ESPECTROS VIBRACIONAIS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO OBTIDOS PARA O LACRE ORIGINAL EM ESTADO SÓLIDO, O SOLUBILIZADO EM TOLUENO E O XILENO PARA AS AMOSTRAS DE (a) LO-1 E (b) LO-9



FONTE: A autora (2022).

A atribuição das principais bandas adquiridas para a maioria dos lacres elencada na TABELA 9.

TABELA 9 – ATRIBUIÇÕES DAS PRINCIPAIS BANDAS ENCONTRADAS PARA A MAIORIA DOS LACRES

Absorção (cm ⁻¹)	Atribuição*
3700 - 3300	ν O-H
3100 - 300	ν C-H (anel aromático)
3000 - 2850	ν C-H (grupos metila)
2500 - 1800	combinação de bandas do anel aromático
1770	ν O-(C=O)-O (carbonila)
1600 - 1465	ν C=C (anel aromático)
~1500	δ C-H (anel aromático)
1470 - 1465	δ_s CH ₂
720	δ_{as} CH ₂

FONTE: *Barbosa, 2007.

Uma identificação precisa para estes casos, porém, não foi possível de ser realizada. Uma relação da composição do conjunto amostral é apresentada na TABELA 10.

TABELA 10 – IDENTIFICAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS INVESTIGADAS NO ESTUDO

ORIGINAIS			AQUECIDAS			COMPRADAS			SUSPEITAS				
Tampa	Lacre		Tampa	Lacre		Tampa	Lacre		Tampa				
TO-1	PP	LO-1	*	TA-1	PP	LA-1	*	TC-1	PEAD	LC-1	PEAD	TS-1	PEAD
TO-2	PEAD	LO-2	*	TA-2	PEAD	LA-2	*	TC-2	PEAD	LC-2	*	TS-2	PEAD
TO-3	PEAD	LO-3	*	TA-3	PEAD	LA-3	*	TC-3	PEAD	LC-3	*	TS-3	PEAD
TO-4	PP	LO-4	*	TA-4	PP	LA-4	*	TC-4	PEAD	LC-4	*	TS-4	PEAD
TO-5	PP	LO-5	*	TA-5	PP	LA-5	*	TC-5	PEAD	LC-5	*	TS-5	PP
TO-6	PEAD	LO-6	*	TA-6	PEAD	LA-6	*	TC-6	PEAD	LC-6	*	TS-6	*
TO-7	PEAD	LO-7	*	TA-7	PEAD	LA-7	*	TC-7	PEAD	LC-7	*	TS-7	PP
TO-8	PEAD	LO-8	*	TA-8	PEAD	LA-8	*	TC-8	PP			TS-8	PP
TO-9	PP	LO-9	*	TA-9	PP	LA-9	*					TS-9	PP
TO-10	PEAD	LO-10	*	TA-10	PEAD	LA-10	*					TS-10	PP
TO-11	PEAD	LO-11	*	TA-11	PEAD	LA-11	*					TS-11	PP
TO-12	PEAD	LO-12	*	TA-12	PEAD	LA-12	*					TS-12	PP
TO-13	PEAD	LO-13	*	TA-13	PEAD	LA-13	*					TS-13	PEAD
TO-14	PEAD	LO-14	*	TA-14	PEAD	LA-14	*					TS-14	PP
TO-15	PEAD	LO-15	*	TA-15	PEAD	LA-15	*					TS-15	PP
TO-16	PP	LO-16	*	TA-16	PP	LA-16	*					TS-16	*
TO-17	PEAD	LO-17	*	TA-17	PEAD	LA-17	*					TS-17	*
TO-18	PEAD	LO-18	*	TA-18	PEAD	LA-18	*					TS-18	*
TO-19	PEAD	LO-19	*	TA-19	PEAD	LA-19	*						
TO-20	PEAD	LO-20	PEAD	TA-20	PEAD	LA-20	PEAD						
TO-21	PEAD	LO-21	*	TA-21	PEAD	LA-21	*						
TO-22	PEAD	LO-22	*	TA-22	PEAD	LA-22	*						
TO-23	PEAD	LO-23	PEAD	TA-23	PEAD	LA-23	PEAD						
TO-24	PEAD	LO-24	*	TA-24	PEAD	LA-24	*						

TO = tampa original; TA = tampa aquecida; TC = tampa comprada; TS = tampa suspeita; LO = lacre original; LA = lacre aquecido; LC = lacre comprado; *inconclusivo.

Cont. TABELA 10 – IDENTIFICAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS INVESTIGADAS NO ESTUDO

Originais		Aquecidas	
Tampa	Lacre	Tampa	Lacre
TO-25	PEAD	TA-25	PEAD
TO-26	PEAD	TA-26	PEAD
TO-27	PEAD	TA-27	PEAD
TO-28	PEAD	TA-28	PEAD
TO-29	PP	TA-29	PP
TO-30	PEAD	TA-30	PEAD
TO-31	PEAD	TA-31	PEAD
TO-32	PEAD	TA-32	PEAD
TO-33	PEAD	TA-33	PEAD
TO-34	PEAD	TA-34	PEAD
TO-35	PEAD	TA-35	PEAD
TO-36	PEAD	TA-36	PEAD
TO-37	PEAD	TA-37	PEAD
TO-38	PEAD	TA-38	PEAD
TO-39	PEAD	TA-39	PEAD
TO-40	PEAD	TA-40	PEAD

TO = tampa original; TA = tampa aquecida; LO = lacre original; LA = lacre aquecido; *inconclusivo.

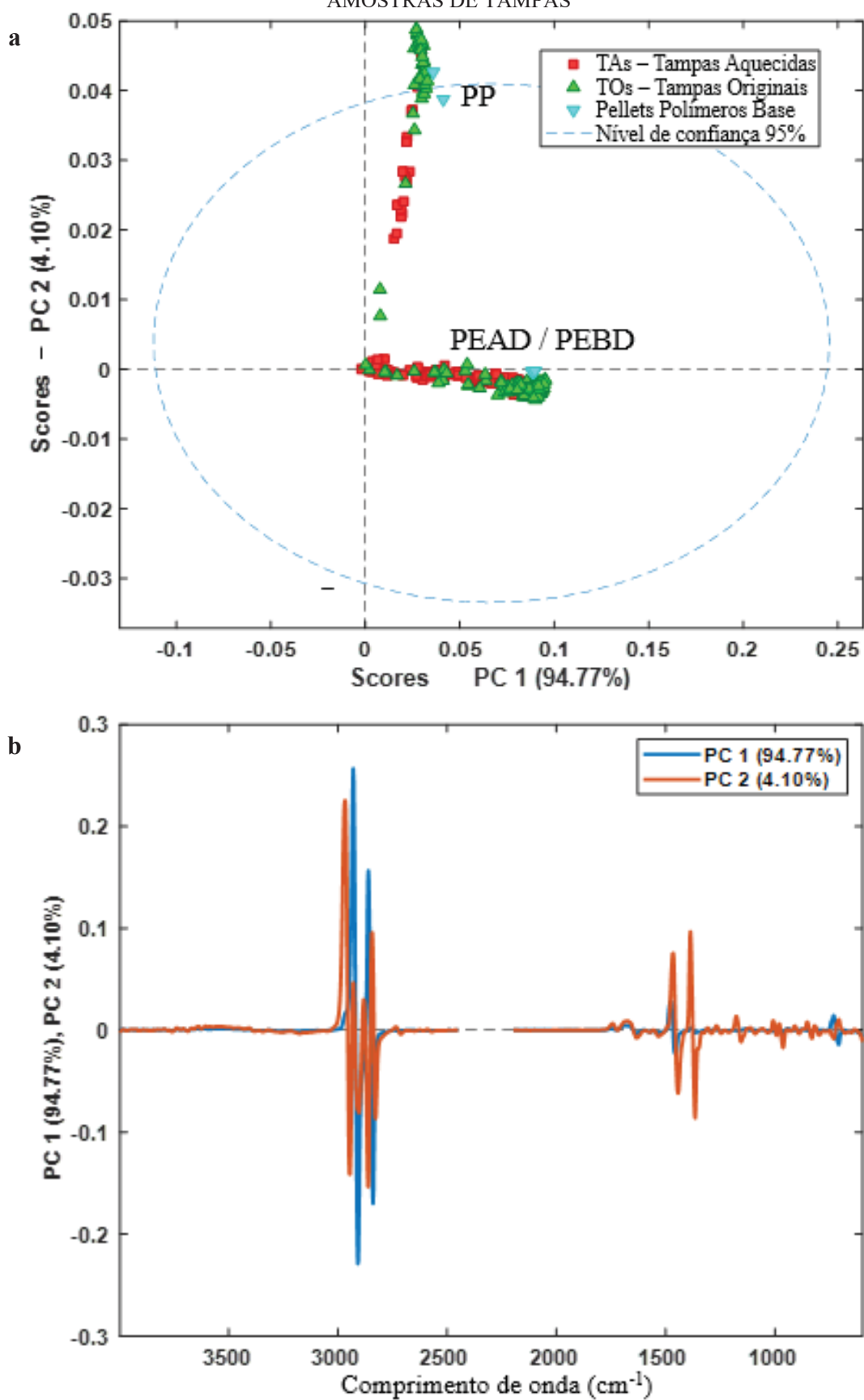
FONTE: A autora (2022).

O acessório ATR foi utilizado por possibilitar a análise de sólidos, ser muito prático e rápido, não destruir a amostra e, ainda, dispensar a preparação prévia desta. A análise dos espectros adquiridos por meio desta técnica possibilitou uma identificação relativamente fácil dos materiais analisados, possibilitando a distinção das tampas produzidas a partir de polipropileno das produzidas a partir de polietileno e, destas, ainda a distinção entre o PEAD e o PEBD. Alguns lacres também tiveram sua composição identificada. Em ambos os casos, porém, uma discriminação entre amostras originais e aquecidas não se mostrou conclusiva, uma vez que não há variação significativa quanto à forma ou região das bandas, sendo observado apenas variações em suas intensidades. Esta variação, entretanto, não pode servir de controle, visto que as tampas aquecidas podem apresentar intensidade bem maior ou bem menor do que as originais ou, ainda, não apresentar variação significativa, como no caso da tampa TO-23 e na maioria dos lacres analisados.

Os dados obtidos por MIR foram, então, submetidos à análise por meio de PCA, objetivando-se verificar se as amostras semelhantes (quanto ao aquecimento ou não com soprador térmico) gerariam agrupamentos, fato que poderia evidenciar regiões espectrais que estariam mais correlacionadas com cada um dos grupos, dentre originais e aquecidos.

Assim, os dados adquiridos para as tampas originais e aquecidas, assim como para os polímeros base, foram submetidos à esta ferramenta quimiométrica. A relação entre os escores das duas primeiras componentes principais (PC1 e PC2) explicam 98,87% da variação das amostras de tampas e os gráficos de escores e de *loadings* da PC1 versus PC2 para essas amostras são apresentados na FIGURA 33.

FIGURA 33 – GRÁFICO DE (a) ESCORES E DE (b) *LOADINGS* DA PC1 VERSUS PC2 PARA AS AMOSTRAS DE TAMPAS



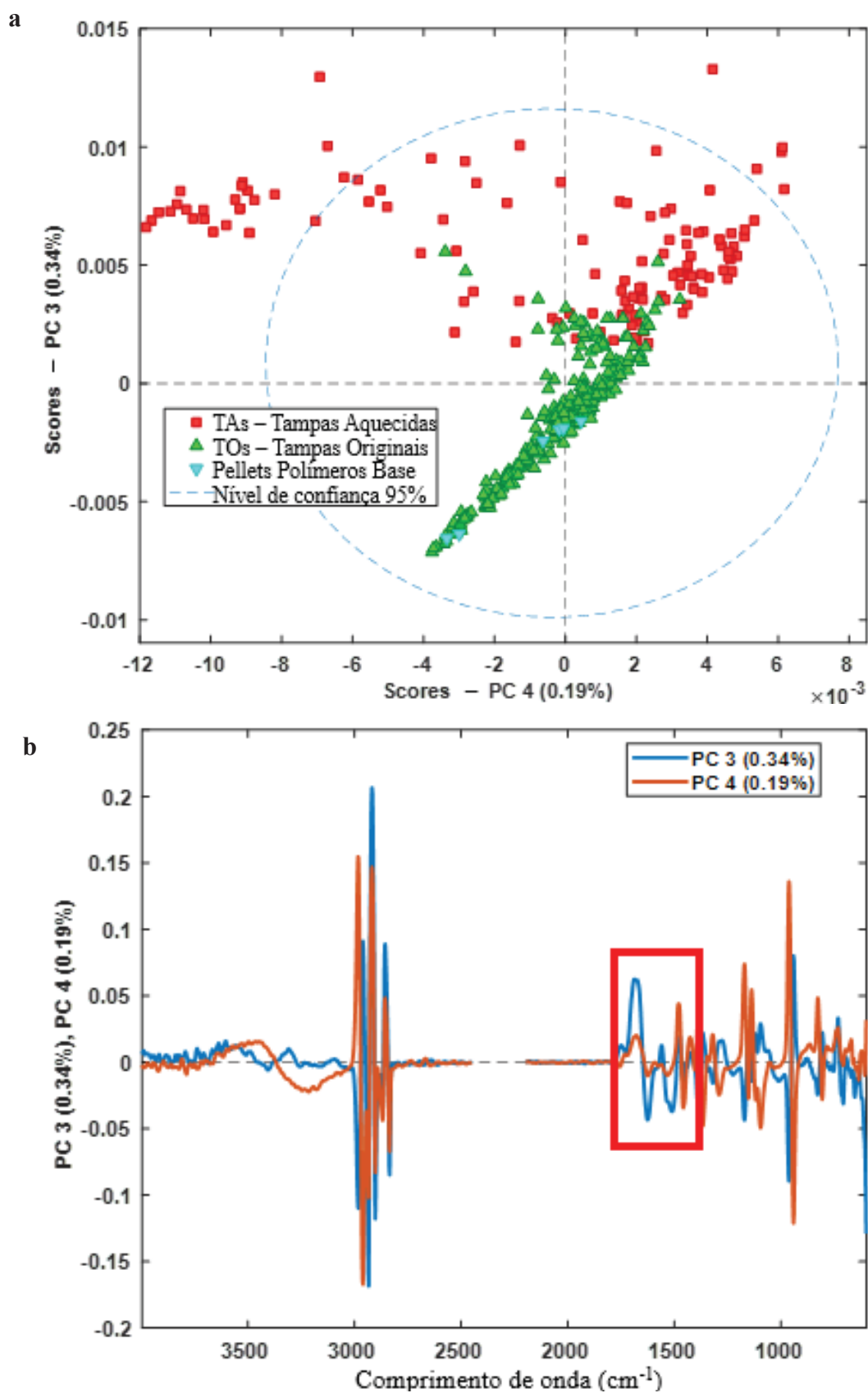
FONTE: A autora (2022).

A partir do gráfico de escores da PC1 versus PC2, pode-se observar a separação das amostras em dois grandes grupos. Essa divisão, porém, não ocorreu entre amostras originais (em verde) e aquecidas (em vermelho), mas sim entre os tipos de polímero que constituem as amostras. Como a principal diferença entre as amostras é justamente o polímero que as constituem, esses resultados já eram esperados.

Pelo gráfico de *loadings*, observa-se que na PC1 (em azul) as bandas positivas (que estão para cima) são relativas aos polietilenos, tanto de alta quanto de baixa densidades. Já as bandas negativas (que estão para baixo) são relativas ao polipropileno. Assim, a avaliação da primeira componente principal permite inferir que, quanto mais positiva se mostrar a amostra, mais o modelo a identifica como constituída de PEAD ou PEBD, bem como, quanto mais negativa, mais o modelo a identifica como constituída de PP. Na PC2 (em vermelho) têm-se o contrário, com as bandas positivas sendo relativas ao polipropileno, as bandas negativas aos polietilenos e, portanto, quanto mais positiva se mostrar a amostra, mais o modelo a identifica como constituída de PP, assim como, quanto mais negativa, mais o modelo a identifica como constituída de PEAD ou PEBD.

Seguiu-se, então, para a análise das próximas componentes principais, a PC3 e a PC4. A relação entre os escores dessas componentes principais explicam 0,53% da variação das amostras de tampas e os gráficos de escores e de *loadings* da PC3 versus PC4 para essas amostras são apresentados na FIGURA 34.

FIGURA 34 – GRÁFICO DE (a) ESCORES E DE (b) *LOADINGS* DA PC3 VERSUS PC4 PARA AS AMOSTRAS DE TAMPAS



FONTE: A autora (2022).

No gráfico de escores da PC3 versus PC4, observa-se uma melhor tendência de distinção entre as amostras originais (em verde) e as aquecidas (em vermelho). Essa separação ocorre apenas na PC3 (eixo y), em que as amostras originais se apresentam mais negativas e as aquecidas mais positivas. Analisando, então, a PC3 (em azul) no gráfico de *loadings*, além das bandas características de polietilenos e polipropileno, vemos que as bandas na região entre 1700 e 1500 cm^{-1} se mostram mais importantes, indicando que o aquecimento provoca mudanças nessa região. Provavelmente, essas mudanças ocorrem por causa de variações, promovidas pelo aquecimento, nas interações intermoleculares entre as cadeias poliméricas.

Portanto, uma tendência de distinção entre amostras de tampas originais e aquecidas só pôde ser observada na PC3. Gráficos de PC1 versus PC2 e de PC3 versus PC4 também foram plotados a partir dos dados adquiridos por MIR para todas as tampas do conjunto amostral (originais, aquecidas, compradas e suspeitas), porém não apresentaram novas tendências de distinção e, portanto, estão incluídos no APÊNDICE I – Figura C (página 134).

Os dados adquiridos por MIR para os lacres também tiveram as suas PCs (de PC1 à PC4) avaliadas. Novamente, é possível identificar tendências de distinção entre amostras originais e aquecidas. Estas distinções, porém, não ficaram melhores que a apresentada pela PC3 obtida pelos dados das tampas e, assim sendo, os gráficos gerados a partir do tratamento destes dados foram incluídos no APÊNDICE I – Figura D (página 134-135).

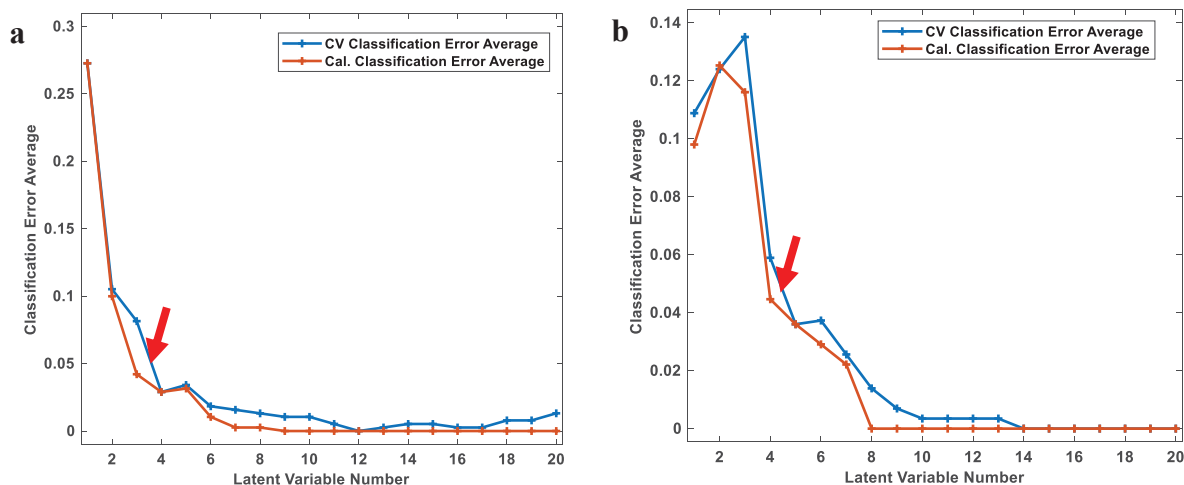
Para ambos os tipos de amostra (tampas e lacres), este tratamento não possibilitou enxergar classes diferentes. Outras fontes de variabilidade apresentaram maior peso, impossibilitando uma distinção entre amostras originais e aquecidas por meio desta ferramenta. Um dos fatores de maior influência foi a composição das amostras, sendo algumas constituídas de polietilenos e outras de polipropileno. Observa-se, porém, tendências de distinção entre amostras originais e aquecidas, apresentam indícios de que um modelo de classificação, como é o caso da PLS-DA, pode conseguir fazer a separação entre estas amostras.

Partiu-se, então, para a construção do modelo de classificação, visando a detecção de fraudes por meio dos dados espectrais das amostras, com base na PLS-DA. Para isso, as amostras originais e as aquecidas foram divididas em dois conjuntos, o de calibração e o de validação. Em ambos, a matriz y foi codificada de acordo com a natureza da amostra, onde as originais foram codificadas como “0” (zero) e aquecidas como “1” (um).

Então, após a realização do pré-processamento, seguiu-se para as etapas de validação cruzada (*cross validation*), utilizando o método *Leave-one-out*, e de validação externa, baseando-se no método Kernnard-Stone. Essas etapas foram realizadas para a seleção do número adequado de variáveis latentes (VLs) para a construção do modelo, tendo sido

encontrados os valores de 4 VLs para as amostras de tampas e 5 VLs para as de lacres, conforme FIGURA 35.

FIGURA 35 – GRÁFICO DO NÚMERO DE VARIÁVEIS LATENTES VERSUS A CLASSIFICAÇÃO DO ERRO MÉDIO PARA AS AMOSTRAS DE (a) TAMPAS E DE (b) LACRES A PARTIR DOS DADOS DE MIR



FONTE: A autora (2022).

Para a etapa de previsão, é necessário estabelecer o limite numérico, que resulta da combinação das funções de densidade de probabilidade e a teoria Bayesiana, para a determinação das classes. O limite encontrado para o modelo gerado para as amostras de tampas foi 0,45 e para as de lacres foi 0,42. Portanto, para a interpretação dos resultados, considerou-se que amostras de tampas com valores preditos inferiores a 0,45 pertencem a classe de amostras originais. Para amostras de lacres, foram consideradas pertencentes a classe de originais as que apresentaram valores preditos inferiores a 0,42. Amostras com valores preditos superiores aos determinados foram consideradas como passíveis de fraude.

A qualidade do modelo construído pela PLS-DA foi avaliada, principalmente, pelos seguintes parâmetros: seletividade, que, para o estudo proposto, é a capacidade de dizer que uma amostra é adulterada quando ela é adulterada, ou seja, passou por processo de aquecimento posterior à sua fabricação; especificidade, que é, então, a capacidade de rejeitar uma amostra quando ela não é adulterada; e acurácia, que é um parâmetro estatístico que mede o desempenho do modelo. As porcentagens obtidas pelo modelo para cada um desses parâmetros estão elencadas na TABELA 11.

TABELA 11 – CLASSES REAIS E CLASSES PREVISTAS PARA O CONJUNTO DE CALIBRAÇÃO E DE VALIDAÇÃO DO MODELO PLS-DA A PARTIR DOS DADOS DE MIR

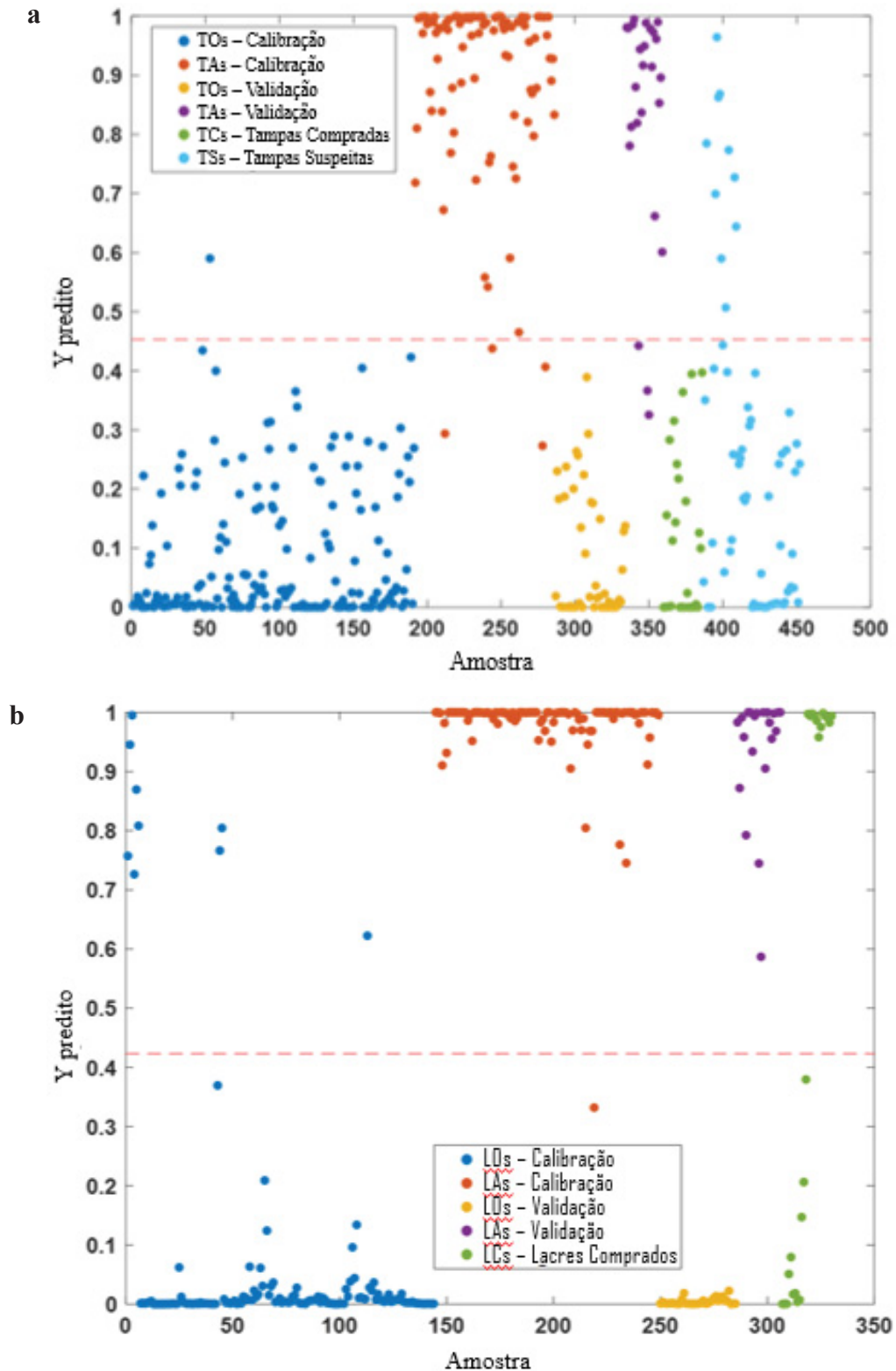
TAMPAS							
		Classe		Conjunto	Seletividade	Especificidade	Acurácia
		Original	Aquecido				
Predito	Original	190	1	Calibração	99%	95%	98%
	Aquecido	5	90				
	Original	27	0	Validação	100%	88%	94%
	Aquecido	3	22				
LACRES							
		Classe		Conjunto	Seletividade	Especificidade	Acurácia
		Original	Aquecido				
Predito	Original	135	9	Calibração	94%	99%	96%
	Aquecido	1	104				
	Original	36	0	Validação	100%	100%	100%
	Aquecido	0	21				

FONTE: A autora (2022).

Destaca-se que os resultados preditos para as amostras do conjunto de calibração apresentaram uma acurácia de 98% para as tampas e de 96% para os lacres. Para as amostras do conjunto de validação, obteve-se acurácias de 94% e 100% para tampas e lacres, respectivamente. Estes excelentes resultados indicam que o modelo pode ser empregado na identificação de fraudes com elevado nível de confiabilidade.

Realizou-se, então, a predição das amostras compradas e das suspeitas por meio do modelo construído e a sua visualização gráfica é apresentada na FIGURA 36. Cabe ressaltar que não havia lacres dentre as amostras suspeitas (apreendidas pela PF).

FIGURA 36 – CLASSIFICAÇÕES PREVISTAS PELO MODELO CONSTRUÍDO A PARTIR DOS DADOS DE MIR DE (a) TAMPAS E (b) LACRES



LEGENDA: **Azul escuro** - amostras originais do conjunto de calibração; **vermelha** - amostras aquecidas do conjunto de calibração; **amarela** - amostras originais do conjunto de validação; **roxa** - amostras aquecidas do conjunto de validação; **verde** - amostras compradas; **azul claro** - amostras suspeitas.

FONTE: A autora (2022).

A partir do modelo, 10 das amostras de tampas suspeitas foram previstas como aquecidas (indicativo de fraude), sendo elas: TS-1, TS-10, TS-11.I, TS-11.II, TS-11.III, TS-12.II, TS-13.I, TS-13.II, TS-15.II e TS-15.III. A nomeação com números romanos foi empregada para indicar a análise em triplicata e, assim sendo, apenas a tampa TS-11 teve todas as suas medições caracterizadas como indicativo de fraude. As amostras TS-13 e TS-15 tiveram duas, das três medidas realizadas para cada uma, apresentando o mesmo indicativo. As outras amostras indicadas, TS-1, TS-10 e TS-12, tiveram apenas uma, de suas três medições caracterizadas, com esse indicativo. Uma comparação entre estes resultados e os obtidos através da RMN-DT será apresentada adiante.

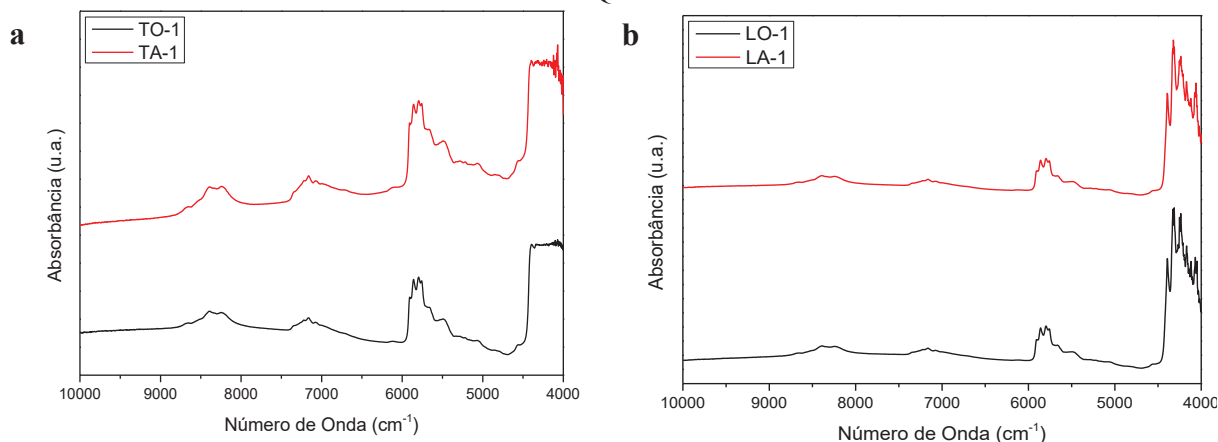
Além dessas, 12 amostras de lacres comprados também foram previstas como aquecidas. Aqui, porém, todas as amostras que apresentaram indicativo de fraude foram caracterizadas assim por suas três medidas (I, II e III), são elas as amostras LC-4, LC-5, LC-6 e LC-7. Embora a seleção de todas as medidas da triplicata seja um forte indicativo de fraude, nenhuma das medições das respectivas tampas destes lacres, as amostras TC-4, TC-5, TC-6 e TC-7, foram previstas da mesma forma. A partir destas informações, formulou-se a hipótese de que os lacres são mais suscetíveis ao processo de aquecimento tanto por serem mais finos quanto por serem a parte que fica presa ao pescoço da garrafa e é, portanto, alvo no processo de aquecimento visando a retirada e recolocação dessa vedação.

Observa-se, ainda, que no modelo construído com os dados relativos aos lacres conseguiu-se uma maior distinção entre as amostras, com as mesmas mais próximas das extremidades (0 e 1) do que do limite entre as classes encontrado (0,42). O mesmo não ocorreu com o modelo proposto a partir dos dados relativos às tampas, com várias amostras próximas do limite estabelecido (0,45).

4.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho próximo

Os experimentos na região do infravermelho próximo não foram realizados para os polímeros base pois essas amostras já haviam sido completamente consumidas nas outras análises quando esta técnica foi inserida ao trabalho. Todas as amostras de tampas e lacres foram submetidas à técnica e resultaram em espectros vibracionais limpos e bem definidos, conforme exemplificado na FIGURA 37.

FIGURA 37 – ESPECTROS VIBRACIONAIS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO OBTIDOS PARA (a) TAMPA ORIGINAL TO-1 E TAMPA AQUECIDA TA-1 E (b) LACRE ORIGINAL LO-1 E LACRE AQUECIDO LA-1



FONTE: A autora (2022).

Pelas triplicatas, que não apresentam variação significativa quanto à forma, região das bandas e suas intensidades, novamente tem-se indício de que as amostras são uniformes. Os espectros vibracionais na região do infravermelho próximo de cada uma das amostras podem ser observados no APÊNDICE I – Figura E (páginas 135-152).

Outra vez, uma discriminação entre amostras originais e aquecidas não se mostrou conclusiva apenas pela análise visual das bandas adquiridas. Neste caso, porém, os tratamentos quimiométricos não puderam ser implementados uma vez que os espectros obtidos por meio desta técnica não ficaram ideais, apresentando muito ruído. Acredita-se que esta dificuldade se deve pelo fato desta técnica ter sido a última empregada na análise das amostras que, portanto, já haviam sido cortadas em tiras finas para a colocação nos tubos de 10 mm utilizados nas análises de RMN-DT. Assim sendo, esta técnica não pôde, por hora, ser utilizada para a detecção de fraudes.

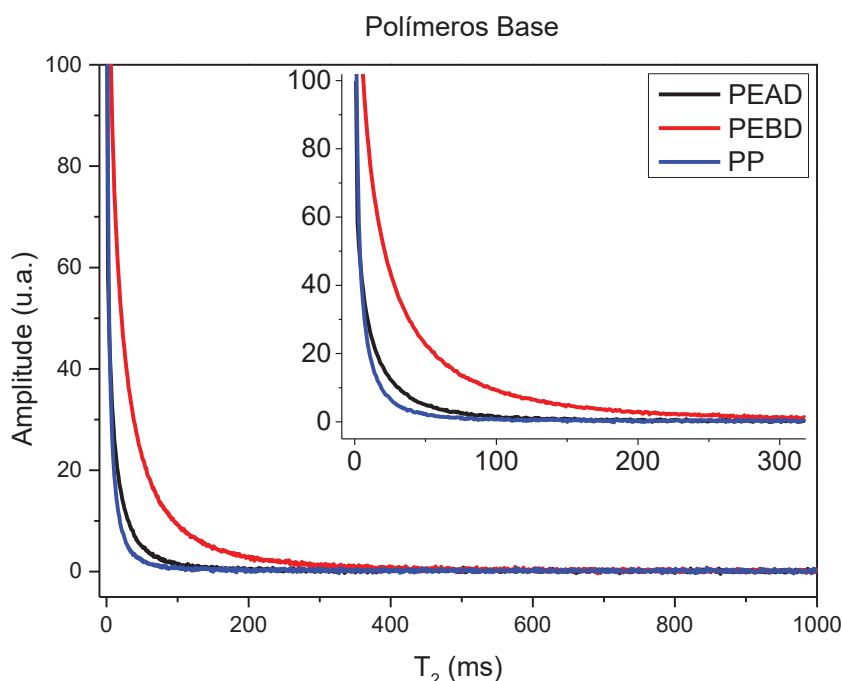
4.4 Ressonância Magnética Nuclear no Domínio do Tempo (RMN-DT)

Como o estudo da mobilidade dos polímeros pode apresentar informações que ajudem a caracterizá-los e a RMN-DT é um excelente método estabelecido para este fim, foram realizadas análises de T_2 de todo o conjunto amostral por meio desta técnica. Para estas aquisições, foi empregada a sequência de pulsos CPMG, sendo cada amostra analisada em triplicata e os dados obtidos tratados com a Transformada Inversa de Laplace (ILT). Uma vez que os sinais adquiridos apresentaram alta razão sinal/ruído, a otimização do parâmetro α foi rapidamente definida, sendo α igual a 1 a melhor regularização obtida nos quesitos largura

e distribuição dos sinais.

Estes procedimentos foram empregados primeiramente nos pellets de polímeros base: o polietileno de alta densidade (PEAD), o polietileno de baixa densidade (PEBD) e o polipropileno (PP). Estes materiais apresentaram tempos de relaxação distintos entre si, sendo o PP o que relaxa mais rapidamente, seguido do PEAD e, por fim, o PEBD, que apresenta o maior tempo de relaxação dentre eles, como pode ser observado na FIGURA 38, em que a curva de relaxação para o polipropileno apresenta um decaimento praticamente vertical até chegar em zero enquanto o polietileno de baixa densidade apresenta uma curva bem menos acentuada.

FIGURA 38 – CURVAS DE RELAXAÇÃO TRANSVERSAL (T_2) OBTIDAS PARA O POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD), POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PEBD) E POLIPROPILENO (PP)



FONTE: A autora (2022).

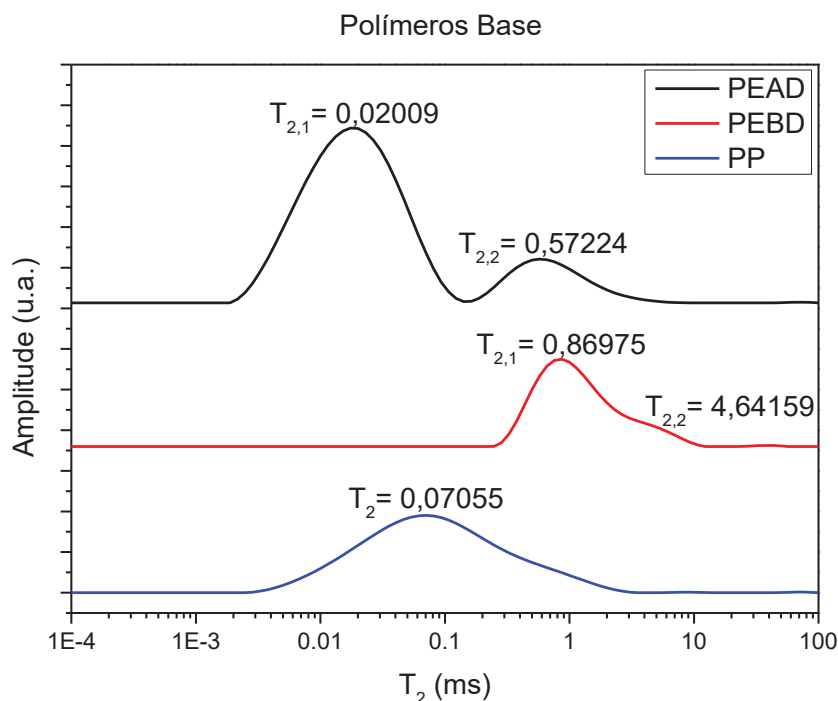
Pelas curvas de relaxação adquiridas em triplicata para o mesmo polímero, tem-se novo indício de que essas amostras são uniformes, não sendo observados valores diferentes de tempos de relaxação para o mesmo material. Quanto às comparações entre os polímeros analisados, os resultados obtidos estão de acordo com o esperado a partir da análise das estruturas moleculares destes. O polietileno de alta densidade (PEAD) apresenta uma quantidade pequena de ramificações, se apresentando de forma mais linear, enquanto as ramificações do polietileno de baixa densidade (PEBD) podem ter diversos comprimentos, sendo algumas relativamente longas (FIGURA 2). O polipropileno (PP) também é um polímero de forma mais linear (FIGURA 5) similar ao PEAD e, por isso, estes polímeros possuem tempos de relaxação mais

baixos, o que pode ser explicado pelas maiores forças intermoleculares entre suas cadeias poliméricas, reduzindo a sua mobilidade molecular.

Já o PEBD apresenta tempos de relaxação maiores pois possui cadeia polimérica com extensas ramificações, tendo as forças intermoleculares reduzidas e, portanto, seus spins dos núcleos de hidrogênio levam mais tempo para perder a coerência de fase. Essa maior mobilidade demonstrada pelo PEBD justifica sua aplicação na fabricação de tampas sem rosca, mais flexíveis, enquanto o PEAD é empregado no modelo com rosca, formando tampas mais rígidas (COUTINHO *et al.*, 2003).

As curvas de relaxação obtidas foram, então, processadas com a transformada inversa de Laplace (ILT), o que possibilitou a obtenção dos espectros de relaxação T_2 . Observou-se que o PEAD apresenta duas componentes de relaxação bem definidas e de diferentes amplitudes, o PEBD também apresenta duas componentes de relaxação de diferentes amplitudes, mas não tão distintas, e o PP apresenta apenas uma componente de relaxação, mais alargada, conforme pode ser observado na FIGURA 39.

FIGURA 39 – ESPECTROS DE DISTRIBUIÇÃO DOS TEMPOS DE RELAXAÇÃO T_2 OBTIDOS PARA O POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD), POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PEBD) E POLIPROPILENO (PP)



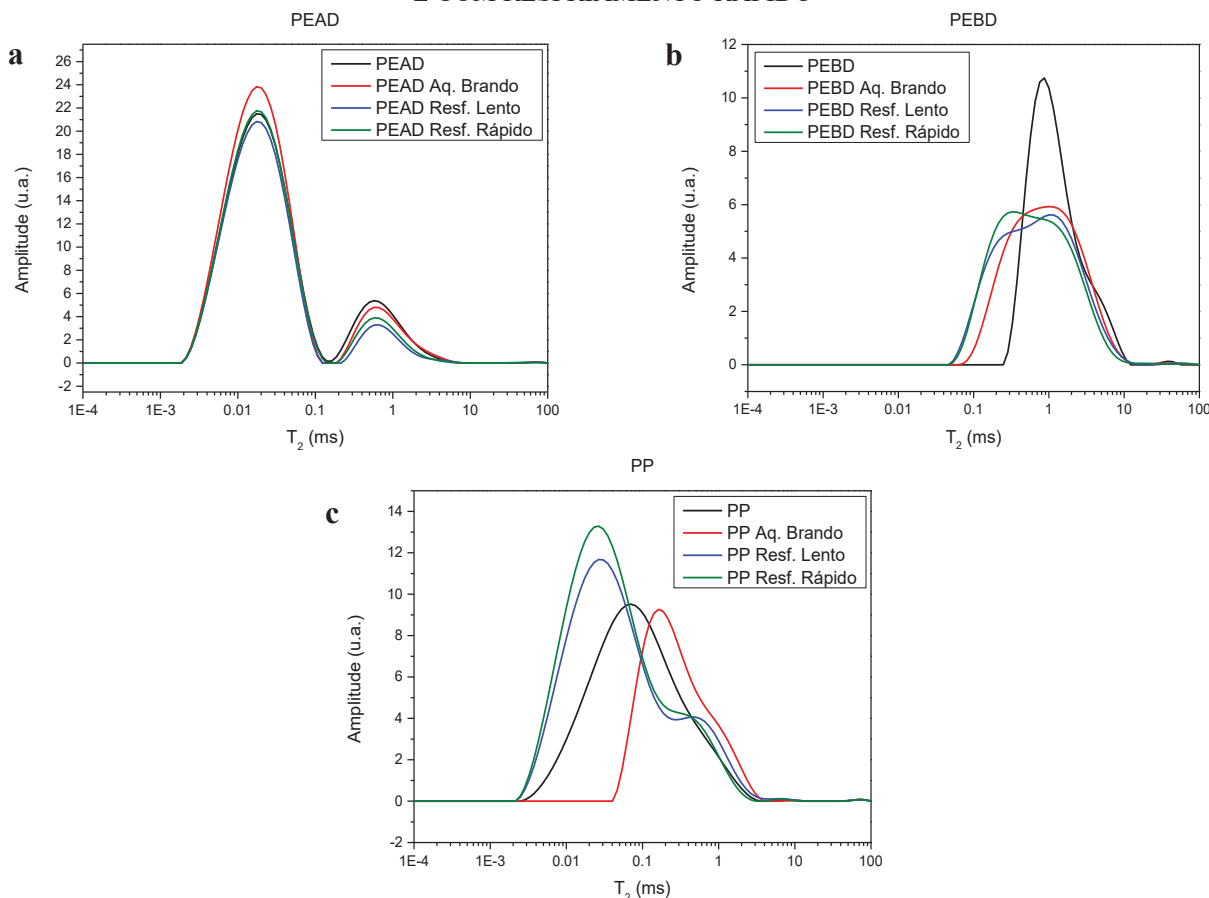
FONTE: A autora (2022).

A partir da análise gráfica de cada um dos espectros de relaxação T_2 obtidos, os valores de T_2 podem ser adquiridos. É possível observar que para os polímeros base que apresentam

duas componentes de relaxação, ou seja, os polietilenos, a área do sinal de $T_{2,1}$ é maior que a área do sinal $T_{2,2}$ e, uma vez que a área dos sinais é proporcional ao número de hidrogênios com esse regime molecular, vemos que a maioria dos hidrogênios dessas amostras apresentam tempos de relaxação T_2 menores. Para o PEAD, tem-se $T_{2,1} = 0,02009 \pm 0,0005$ ms e para o PP $T_2 = 0,07055 \pm 0,0005$ ms, valores próximos devido à já mencionada similaridade de estrutura molecular entre eles. Já o PEBD apresenta $T_{2,1} = 0,86975 \pm 0,005$ ms, mais elevado por causa da maior liberdade molecular que suas ramificações proporcionam.

A fim de avaliar o efeito do aquecimento e do resfriamento sobre as distribuições dos tempos de relaxação T_2 dos polímeros base, porções destes materiais foram submetidas à aquecimento brando, feito em banho maria (60 °C), com resfriamento natural à temperatura ambiente (25 °C) (lento) ou aquecimento feito com soprador térmico e resfriamento ou natural ou com água gelada (3 °C) (rápido). Os espectros obtidos para cada caso são apresentados na FIGURA 40.

FIGURA 40 – ESPECTROS DE DISTRIBUIÇÃO DE TEMPOS DE RELAXAÇÃO T_2 OBTIDOS PARA (a) O POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD), (b) O POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PEBD) E (c) O POLIPROPILENO (PP) PUROS, COM AQUECIMENTO BRANDO, COM RESFRIAMENTO LENTO E COM RESFRIAMENTO RÁPIDO

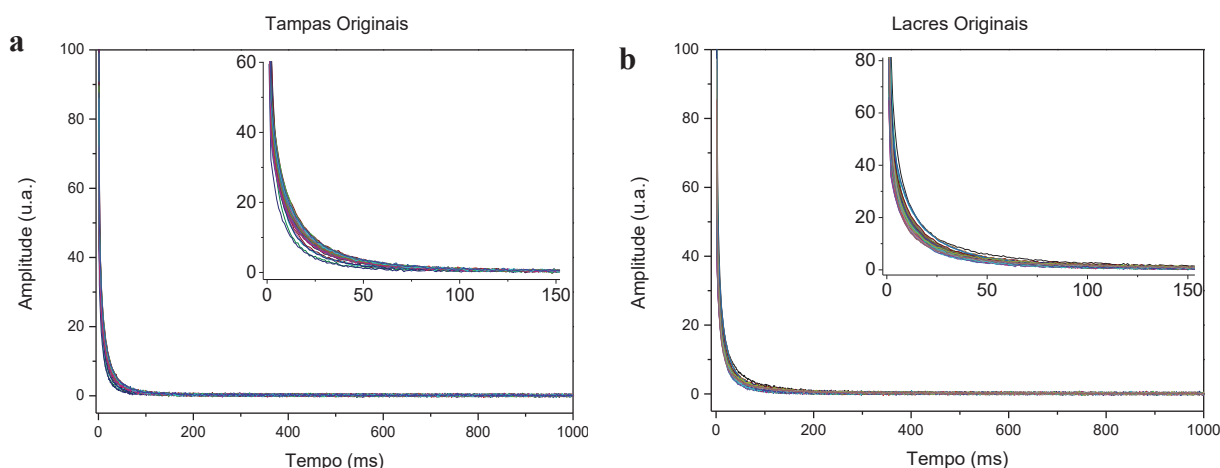


FONTE: A autora (2022).

Observa-se que o PEAD apresenta o mesmo perfil de relaxação, independentemente do processo ao qual foi submetido. Já os perfis de relaxação do PEBD e do PP variaram quando estes foram submetidos ao aquecimento, mas a forma de resfriamento parece não interferir significativamente nestes casos. Destaca-se que o processo de fabricação das tampas e lacres ocorre por meio de extrusão, sendo necessário o derretimento dos polímeros base. Assim, as amostras de tampas e lacres constituídos de PP apresentarão perfis de relaxação similares aos observados ao polímero base aquecido com soprador térmico, apresentando duas componentes de relaxação, com a primeira sendo de maior intensidade.

Uma vez avaliados os polímeros base, amostras originais foram submetidas às análises, sendo obtidas as curvas de relaxação e seus espectros de distribuição de tempos de relaxação T_2 . As curvas de relaxação adquiridas nesta etapa apresentaram mínima variação de tempos de relaxação para a triplicata do mesmo material, reforçando a uniformidade das amostras, e uma análise por coloração foi organizada e pode ser encontrada no APÊNDICE I – Figura F (páginas 153-154), porém, devido ao volume de amostras analisadas e a similaridade das curvas de relaxação adquiridas, os resultados obtidos serão aqui apresentados mais simplesmente em tampas originais e lacres originais, conforme FIGURA 41.

FIGURA 41 – CURVAS DE RELAXAÇÃO T_2 ADQUIRIDAS POR RMN-DT PARA (a) TAMPAS ORIGINAIS (TO) E (b) LACRES ORIGINAIS (LO) DE DIFERENTES COLORAÇÕES

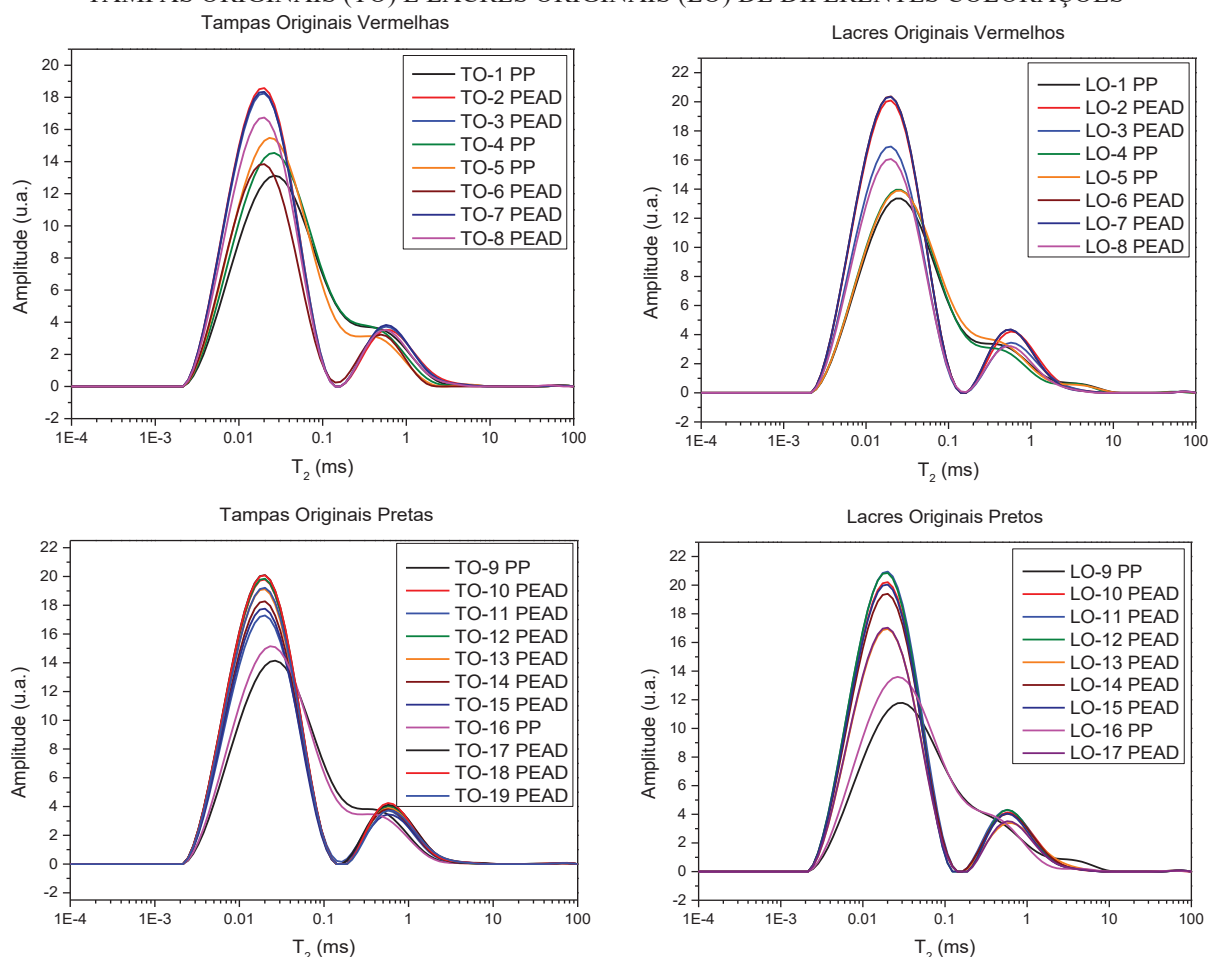


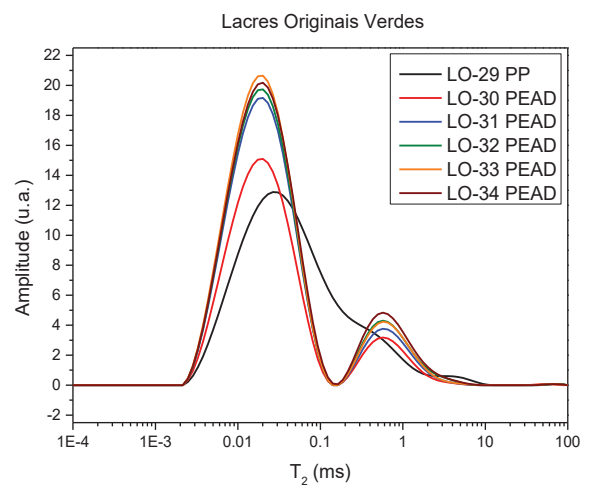
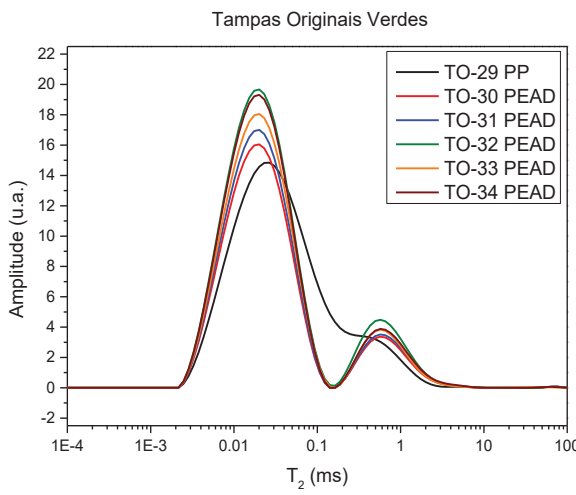
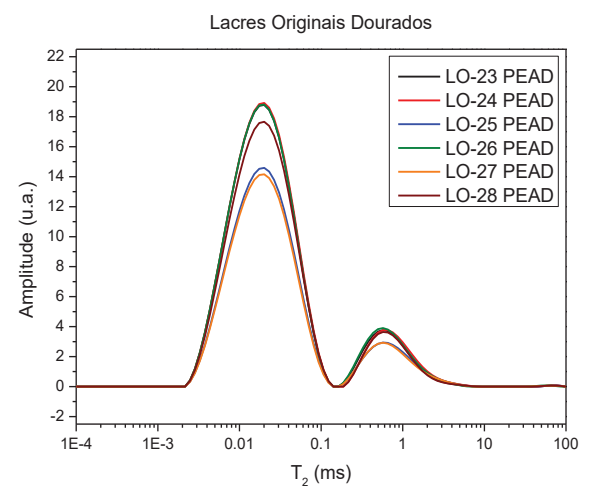
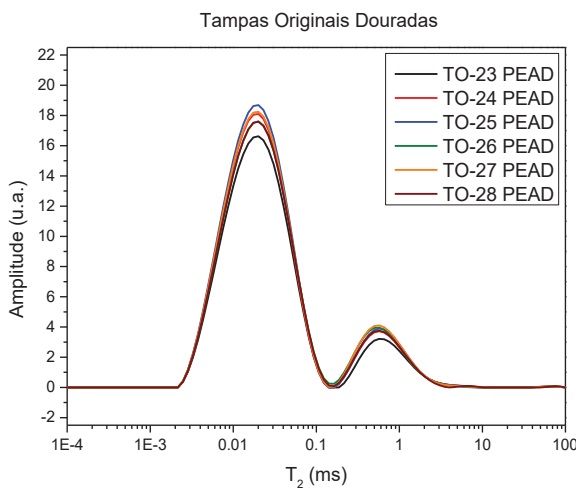
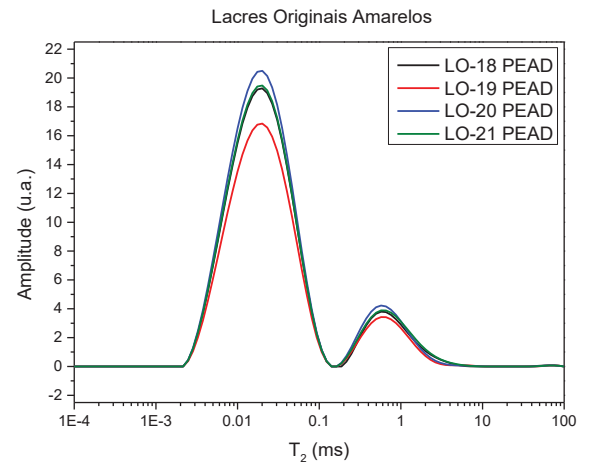
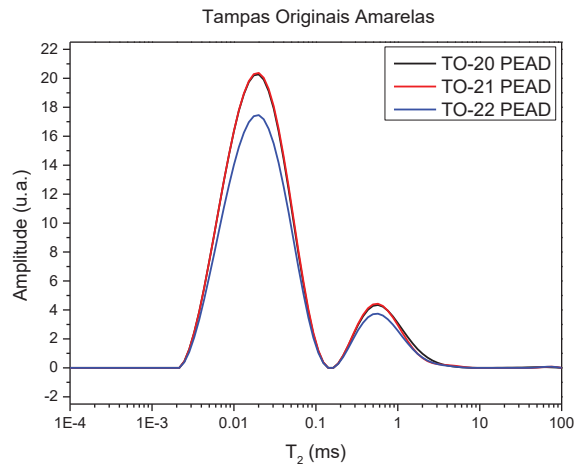
FONTE: A autora (2022).

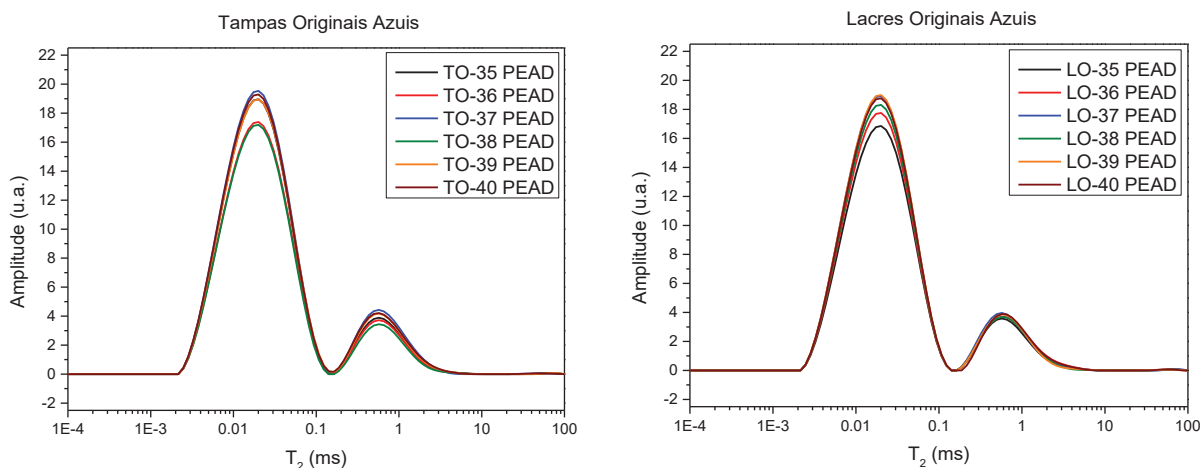
Nos gráficos contendo todas as curvas de relaxação adquiridas, são evidenciados tempos de relaxação T_2 muito próximos para as 40 tampas originais avaliadas, assim como para os 40 lacres originais. Pode-se observar que as amostras relaxam rapidamente, com curvas de relaxação similares ao PEAD ou PP, conforme esperado a partir dos dados obtidos por MIR. Novamente, esse tempo representa um valor-médio do tempo de relaxação de todos os núcleos

de hidrogênio presentes em uma amostra e o processamento com a ILT possibilita a obtenção do espectro de distribuição de tempos de relaxação T_2 . Os espectros de relaxação T_2 , obtidos por meio desse processamento, para tampas originais (TO) e lacres originais (LO) divididas por suas colorações (vermelha, preta, amarela, dourada, verde e azul) são apresentadas na FIGURA 42. É possível identificar perfis de relaxação característicos dos polímeros base empregados para a confecção de cada amostra, confirmando a identificação realizada a partir dos espectros de infravermelho médio para as tampas e proporcionando a identificação para os lacres. Estas identificações estão indicadas nas legendas de cada gráfico.

FIGURA 42 – ESPECTROS DE DISTRIBUIÇÃO DE TEMPOS DE RELAXAÇÃO T_2 OBTIDOS PARA TAMPAS ORIGINAIS (TO) E LACRES ORIGINAIS (LO) DE DIFERENTES COLORAÇÕES





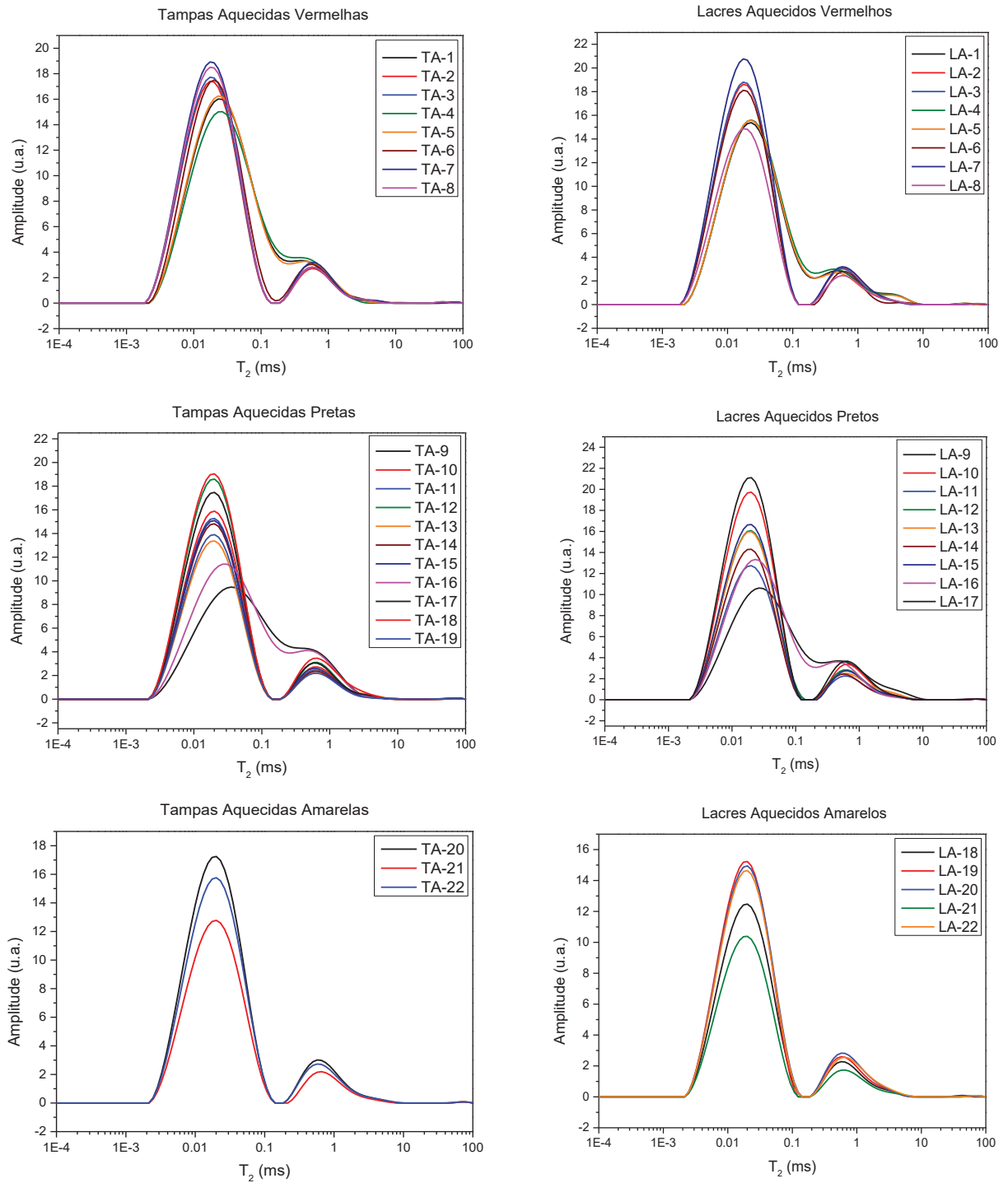


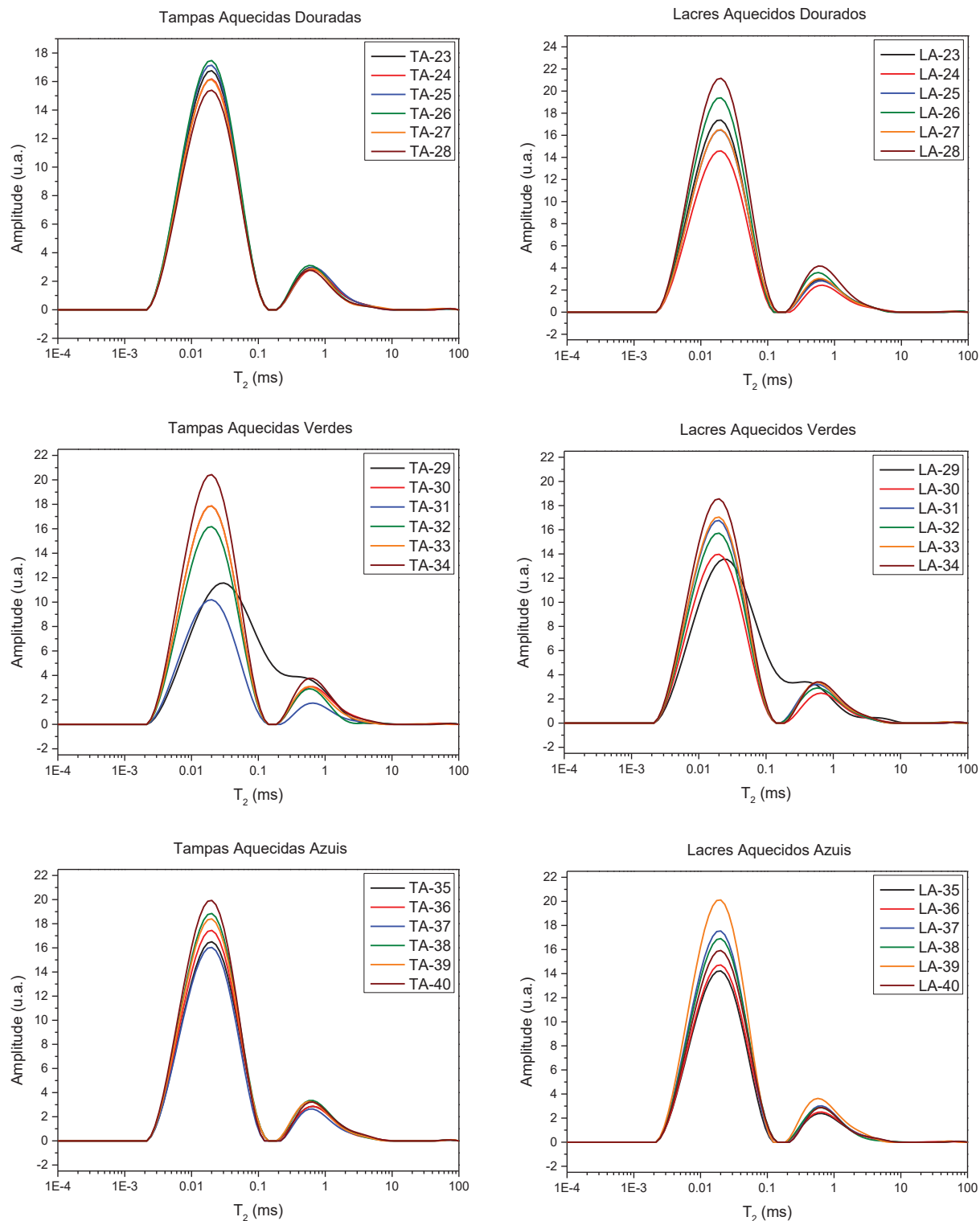
FONTE: A autora (2022).

Por meio dos espectros de relaxação T_2 obtidos pelo processamento com a ILT, pode-se observar que, análogas aos polímeros base, em todas as amostras originais têm-se duas componentes de relaxação de diferentes amplitudes. Os valores de T_2 de cada amostra apontados no APÊNDICE I – Tabela A (páginas 163-164), em que é possível constatar que todas as amostras originais constituídas de PEAD apresentam valores idênticos de $T_{2,1}$ ($0,0200 \pm 0,0005$ ms) e de $T_{2,2}$ ($0,5722 \pm 0,0005$ ms) tanto para as tampas quanto para os lacres. Já as amostras originais constituídas de PP apresentaram pequena distinção, com valores de $T_{2,1}$ variando entre $0,0231 \pm 0,0005$ e $0,0265 \pm 0,0005$ ms e de $T_{2,2}$ entre $0,3764 \pm 0,001$ e $0,4977 \pm 0,001$ ms para as tampas. Os lacres deste material apresentaram variação entre $0,0265 \pm 0,001$ e $0,0305 \pm 0,0005$ ms para $T_{2,1}$ e entre $0,3764 \pm 0,001$ e $0,4328 \pm 0,005$ ms para $T_{2,2}$.

Estes mesmos procedimentos foram aplicados para as demais amostras, com as aquecidas apresentando curvas de relaxação T_2 próximas das encontradas para amostras originais. No APÊNDICE I – Figura G (páginas 155-156) são apresentadas estas curvas, organizadas por coloração. Pelo processamento com a ILT, espectros de relaxação T_2 foram obtidos para essas amostras, conforme FIGURA 43.

FIGURA 43 – ESPECTROS DE DISTRIBUIÇÃO DE TEMPOS DE RELAXAÇÃO T_2 OBTIDOS PARA TAMPAS AQUECIDAS (TA) E LACRES AQUECIDOS (LC) DE DIFERENTES COLORAÇÕES





FONTE: A autora (2022).

Observa-se que os espectros de relaxação T_2 obtidos para as amostras aquecidas são muito similares aos das originais. Em geral, o processo de aquecimento com o soprador térmico não causou diferenças significativas nos perfis de relaxação obtidos. As amostras constituídas de PEAD apresentaram valores de $T_{2,1}$ ($0,0200 \pm 0,0005$ ms) e de $T_{2,2}$ ($0,5722 \pm 0,0005$ ms)

idênticos aos das originais. As amostras constituídas de PP apresentaram valores de $T_{2,1}$ variando entre $0,0231 \pm 0,0001$ e $0,0351 \pm 0,0005$ ms e de $T_{2,2}$ entre $0,3764 \pm 0,001$ e $0,4977 \pm 0,001$ ms para as tampas. Os lacres constituídos deste polímero apresentaram variação entre $0,0231 \pm 0,0005$ e $0,0265 \pm 0,001$ ms para $T_{2,1}$ e entre $0,3764 \pm 0,0005$ e $0,4328 \pm 0,005$ ms para $T_{2,2}$, conforme apresentado no APÊNDICE I – Tabela B (páginas 165-166).

A maioria das amostras originais analisadas são constituídas de PEAD e estas não apresentaram nenhuma variação nos valores de T_2 obtidos após o processo de aquecimento com o soprador térmico. Um gráfico comparativo apresentando os valores mínimos e máximos de T_2 obtidos para as amostras constituídas de PP é apresentado na FIGURA 44, sendo possível observar que o processo de aquecimento empregado também causou pouca variação nas amostras deste material.

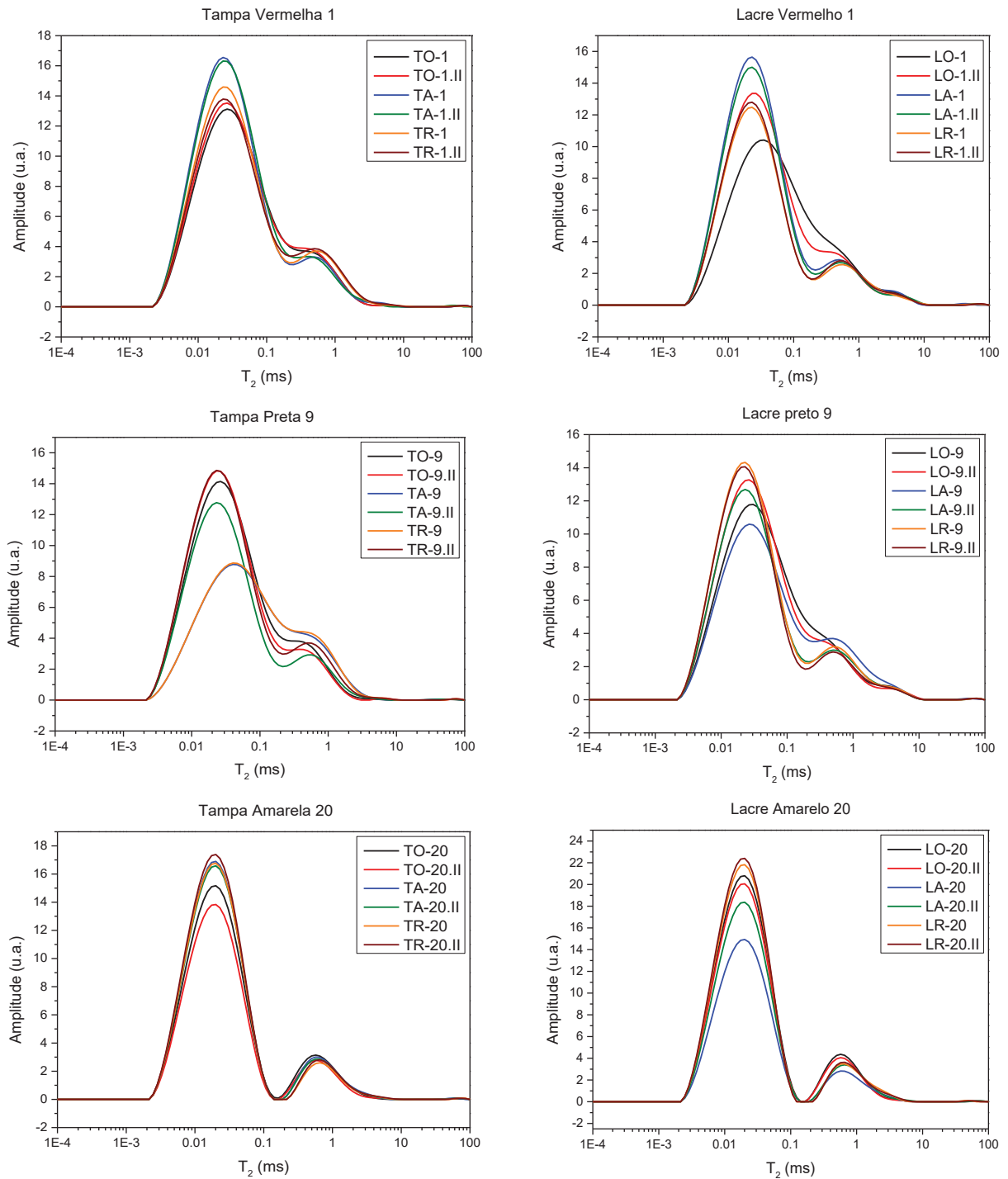
FIGURA 44 – GRÁFICO COMPARATIVO DOS TEMPOS DE RELAXAÇÃO T_2 MÍNIMOS E MÁXIMOS OBTIDOS PARA AMOSTRAS, ORIGINAIS E AQUECIDAS, CONSTITUÍDAS DE PP COM (a) APRESENTANDO OS VALORES DE $T_{2,1}$ E (b) OS VALORES DE $T_{2,2}$

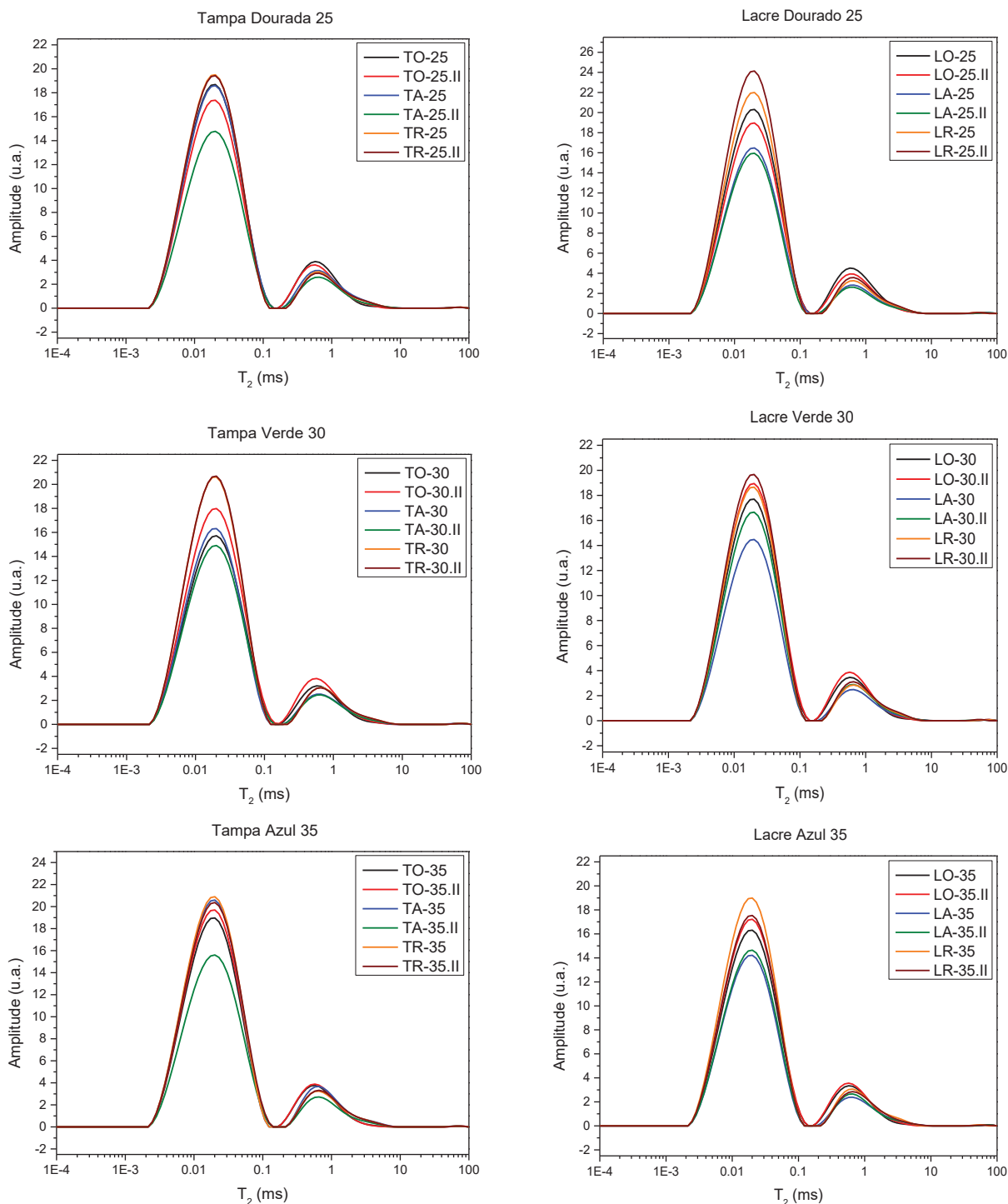


FONTE: A autora (2022).

Ainda, para fim de comparação, uma amostra de tampa e de lacre de cada coloração foi submetida a processo de reaquecimento. As curvas de relaxação transversal (T_2) adquiridas para essas amostras aquecidas que passaram por novo processo de aquecimento são apresentadas no APÊNDICE I – Figura H (página 157). Os espectros de distribuição de tempos de relaxação T_2 obtidos a partir dessas curvas, assim como os das respectivas amostras originais e aquecidas, estão evidenciadas na FIGURA 45, sendo possível identificar que o reaquecimento não gerou mudanças significativas nos tempos de relaxação T_2 .

FIGURA 45 – ESPECTROS DE DISTRIBUIÇÃO DE TEMPOS DE RELAXAÇÃO T_2 OBTIDOS PARA TAMPAS ORIGINAIS (TO), AQUECIDAS (TA) E REAQUECIDAS (TR) E LACRES ORIGINAIS (LO), AQUECIDOS (LA) E REAQUECIDOS (LR) DE DIFERENTES COLORAÇÕES

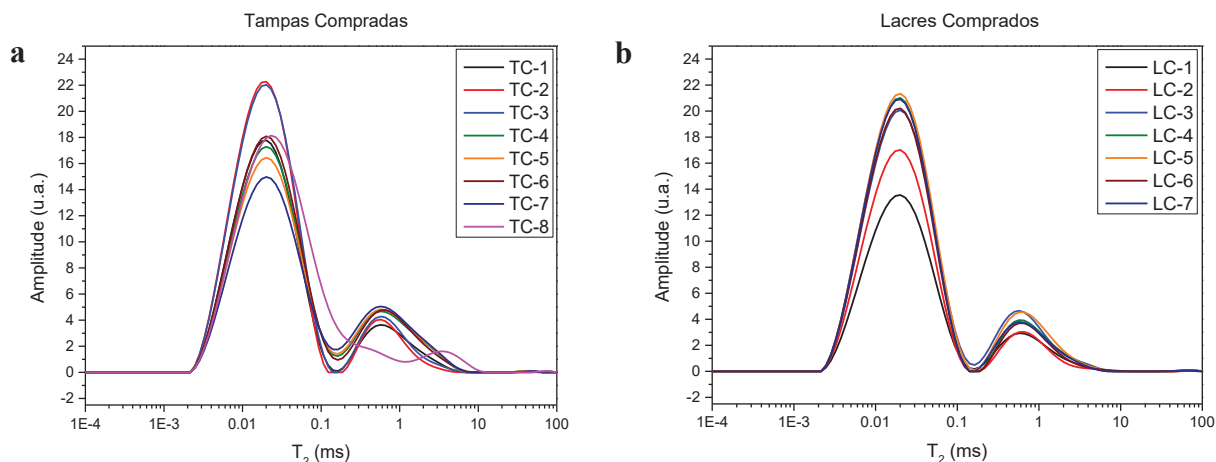




FONTE: A autora (2022).

As amostras compradas também apresentaram curvas de relaxação T₂ (APÊNDICE I – Figura I, página 157) e perfis de relaxação semelhantes aos das amostras originais, conforme FIGURA 46, com os valores de T_{2,1} e de T_{2,2} idênticos aos das amostras originais constituídas de PEAD (T_{2,1} = 0,0200±0,0005 ms e T_{2,2} = 0,5722±0,0005 ms).

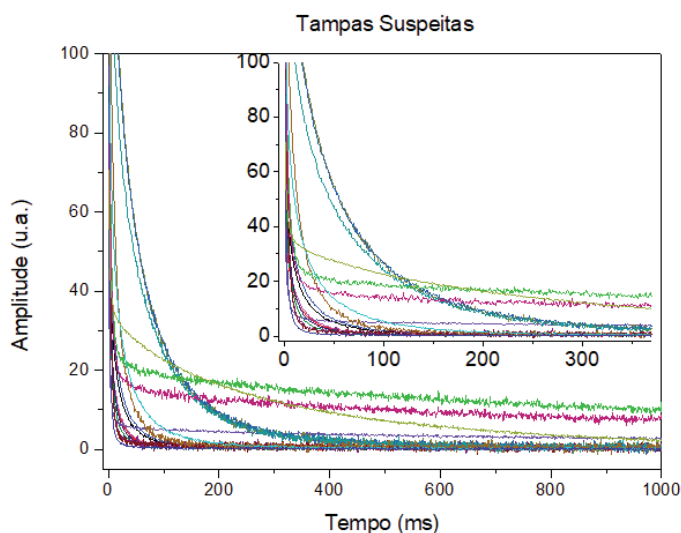
FIGURA 46 – ESPECTROS DE DISTRIBUIÇÃO DE TEMPOS DE RELAXAÇÃO T_2 OBTIDOS PARA (a) TAMPAS COMPRADAS (TC) E (b) LACRES COMPRADOS (LC)



FONTE: A autora (2022).

Já as amostras suspeitas apresentaram curvas de relaxação T_2 com maiores distinções, conforme pode ser observado na FIGURA 47. Uma apresentação destas curvas organizadas por coloração pode ser vista no APÊNDICE I – Figura J (página 158).

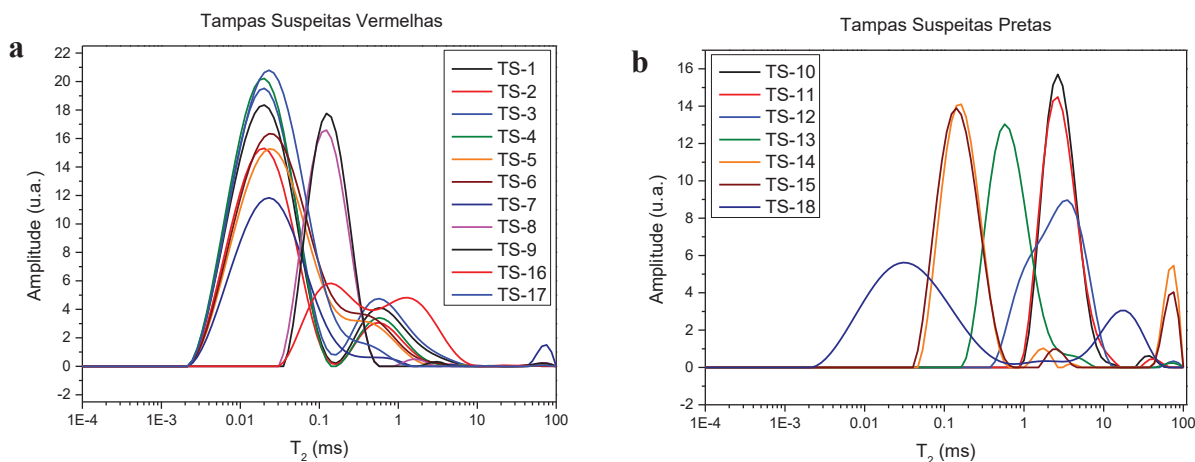
FIGURA 47 – CURVAS DE RELAXAÇÃO T_2 ADQUIRIDAS POR RMN-DT PARA TAMPAS SUSPEITAS (TS) DE DIFERENTES COLORAÇÕES



FONTE: A autora (2022).

As distribuições de tempos de relaxação T_2 obtidas por meio de processamento com a ILT para as amostras suspeitas, FIGURA 48, apresentaram uma variação maior entre si do que as originais, fato que pode ser justificado pela utilização de outros polímeros em sua confecção ou, ainda, por mudanças no processo de aquecimento a que essas amostras podem ter sido submetidas.

FIGURA 48 – ESPECTROS DE DISTRIBUIÇÃO DE TEMPOS DE RELAXAÇÃO T_2 OBTIDOS PARA TAMPAS SUSPEITAS (TS) DE COLORAÇÃO (a) VERMELHA E (b) PRETA



FONTE: A autora (2022).

Os tempos de relaxação de T_2 adquiridos para as amostras suspeitas são apresentados no APÊNDICE I – Tabela C (página 166). Os valores de $T_{2,1}$ (variando de $0,0200 \pm 0,0005$ a $3,5111 \pm 0,005$ ms) estão próximos dos obtidos para as amostras TS-1 à TS-7 e TS-18 aos valores obtidos para as originais, mas o restante das amostras apresenta valores significativamente maiores dos obtidos para as originais. O mesmo pode ser observado analisando os valores de $T_{2,2}$ (que varia de $0,4328 \pm 0,005$ a $75,646 \pm 1$ ms). Isto permite inferir que as amostras originais apresentam distinções em relação às suspeitas e pode indicar uma diferença no polímero empregado para a confecção de algumas destas tampas.

A partir dos dados de RMN-DT, a composição dos lacres pôde ser identificada e uma relação atualizada está apresentada na TABELA 12.

TABELA 12 – IDENTIFICAÇÃO ATUALIZADA DA COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS INVESTIGADAS NO ESTUDO

ORIGINAIS			AQUECIDAS				COMPRADAS				SUSPEITAS		
Tampa	Lacre		Tampa	Lacre		Tampa	Lacre		Tampa	Lacre		Tampa	
TO-1	PP	LO-1	PP*	TA-1	PP	LA-1	PP*	TC-1	PEAD	LC-1	PEAD	TS-1	PEAD
TO-2	PEAD	LO-2	PEAD*	TA-2	PEAD	LA-2	PEAD*	TC-2	PEAD	LC-2	PEAD*	TS-2	PEAD
TO-3	PEAD	LO-3	PEAD*	TA-3	PEAD	LA-3	PEAD*	TC-3	PEAD	LC-3	PEAD*	TS-3	PEAD
TO-4	PP	LO-4	PP*	TA-4	PP	LA-4	PP*	TC-4	PEAD	LC-4	PEAD*	TS-4	PEAD
TO-5	PP	LO-5	PP*	TA-5	PP	LA-5	PP*	TC-5	PEAD	LC-5	PEAD*	TS-5	PP
TO-6	PEAD	LO-6	PEAD*	TA-6	PEAD	LA-6	PEAD*	TC-6	PEAD	LC-6	PEAD*	TS-6	pp*
TO-7	PEAD	LO-7	PEAD*	TA-7	PEAD	LA-7	PEAD*	TC-7	PEAD	LC-7	PEAD*	TS-7	PP
TO-8	PEAD	LO-8	PEAD*	TA-8	PEAD	LA-8	PEAD*	TC-8	PP			TS-8	PP
TO-9	PP	LO-9	PP*	TA-9	PP	LA-9	PP*					TS-9	PP
TO-10	PEAD	LO-10	PEAD*	TA-10	PEAD	LA-10	PEAD*					TS-10	PP
TO-11	PEAD	LO-11	PEAD*	TA-11	PEAD	LA-11	PEAD*					TS-11	PP
TO-12	PEAD	LO-12	PEAD*	TA-12	PEAD	LA-12	PEAD*					TS-12	PP
TO-13	PEAD	LO-13	PEAD*	TA-13	PEAD	LA-13	PEAD*					TS-13	PEAD
TO-14	PEAD	LO-14	PEAD*	TA-14	PEAD	LA-14	PEAD*					TS-14	PP
TO-15	PEAD	LO-15	PEAD*	TA-15	PEAD	LA-15	PEAD*					TS-15	PP
TO-16	PP	LO-16	PP*	TA-16	PP	LA-16	PP*					TS-16	nd
TO-17	PEAD	LO-17	PEAD*	TA-17	PEAD	LA-17	PEAD*					TS-17	nd
TO-18	PEAD	LO-18	PEAD*	TA-18	PEAD	LA-18	PEAD*					TS-18	nd
TO-19	PEAD	LO-19	PEAD*	TA-19	PEAD	LA-19	PEAD*						
TO-20	PEAD	LO-20	PEAD	TA-20	PEAD	LA-20	PEAD						
TO-21	PEAD	LO-21	PEAD*	TA-21	PEAD	LA-21	PEAD*						
TO-22	PEAD	LO-22	PEAD*	TA-22	PEAD	LA-22	PEAD*						
TO-23	PEAD	LO-23	PEAD	TA-23	PEAD	LA-23	PEAD						
TO-24	PEAD	LO-24	PEAD*	TA-24	PEAD	LA-24	PEAD*						

TO = tampa original; TA = tampa aquecida; TC = tampa comprada; TS – tampa suspeita; LO = lacre original; LA = lacre aquecido; LC = lacre comprado; nd: não determinado;
*atualização realizada.

Cont. TABELA 12 – IDENTIFICAÇÃO ATUALIZADA DA COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS INVESTIGADAS NO ESTUDO

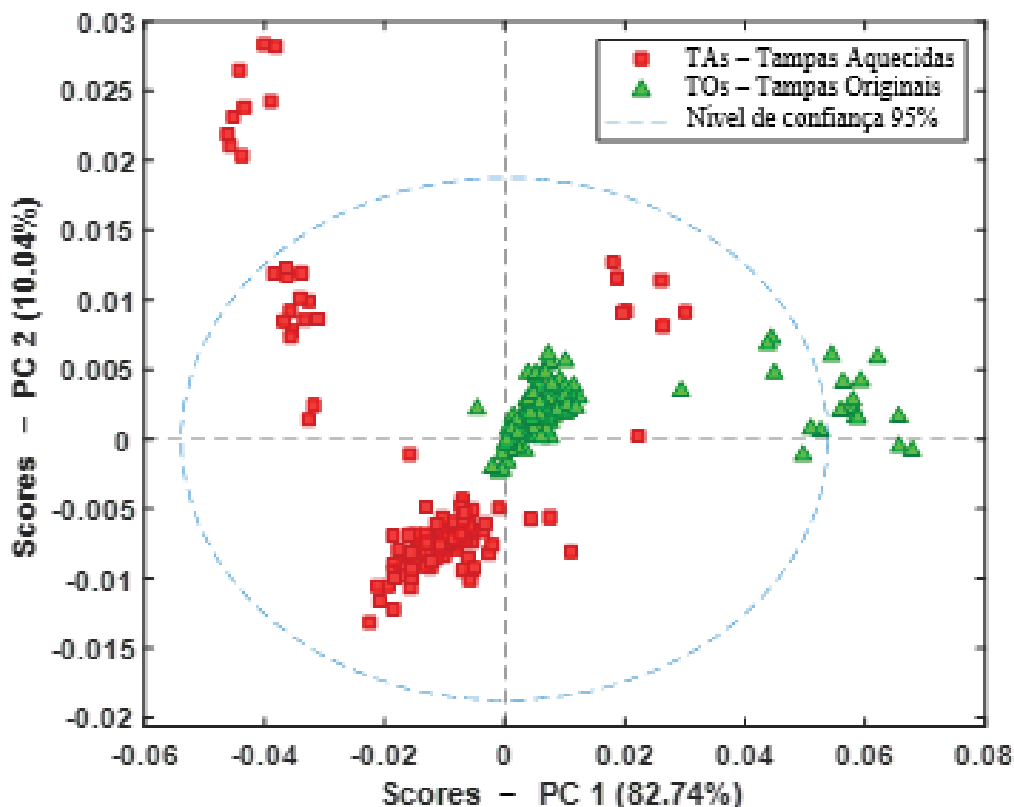
Originais			Aquecidas				
Tampa	Lacre		Tampa	Lacre			
TO-25	PEAD	LO-25	PEAD*	TA-25	PEAD	LA-25	PEAD*
TO-26	PEAD	LO-26	PEAD*	TA-26	PEAD	LA-26	PEAD*
TO-27	PEAD	LO-27	PEAD*	TA-27	PEAD	LA-27	PEAD*
TO-28	PEAD	LO-28	PEAD*	TA-28	PEAD	LA-28	PEAD*
TO-29	PP	LO-29	PP*	TA-29	PP	LA-29	PP*
TO-30	PEAD	LO-30	PEAD*	TA-30	PEAD	LA-30	PEAD*
TO-31	PEAD	LO-31	PEAD	TA-31	PEAD	LA-31	PEAD
TO-32	PEAD	LO-32	PEAD*	TA-32	PEAD	LA-32	PEAD*
TO-33	PEAD	LO-33	PEAD*	TA-33	PEAD	LA-33	PEAD*
TO-34	PEAD	LO-34	PEAD*	TA-34	PEAD	LA-34	PEAD*
TO-35	PEAD	LO-35	PEAD*	TA-35	PEAD	LA-35	PEAD*
TO-36	PEAD	LO-36	PEAD*	TA-36	PEAD	LA-36	PEAD*
TO-37	PEAD	LO-37	PEAD*	TA-37	PEAD	LA-37	PEAD*
TO-38	PEAD	LO-38	PEAD*	TA-38	PEAD	LA-38	PEAD*
TO-39	PEAD	LO-39	PEAD	TA-39	PEAD	LA-39	PEAD
TO-40	PEAD	LO-40	PEAD*	TA-40	PEAD	LA-40	PEAD*

TO = tampa original; TA = tampa aquecida; LO = lacre original; LA = lacre aquecido; *atualização realizada.

FONTE: A autora (2022).

Então, assim como os dados espectroscópicos anteriores, esses espectros foram submetidos à análise por meio de PCA. A relação entre os escores das duas primeiras componentes principais (PC1 e PC2) explicam 92,78% da variação das amostras de tampas e o gráfico de escores da PC1 versus PC2 para essas amostras é apresentado na FIGURA 49.

FIGURA 49 – GRÁFICO DE ESCORES DA PC1 VERSUS PC2 PARA AS AMOSTRAS DE TAMPAS

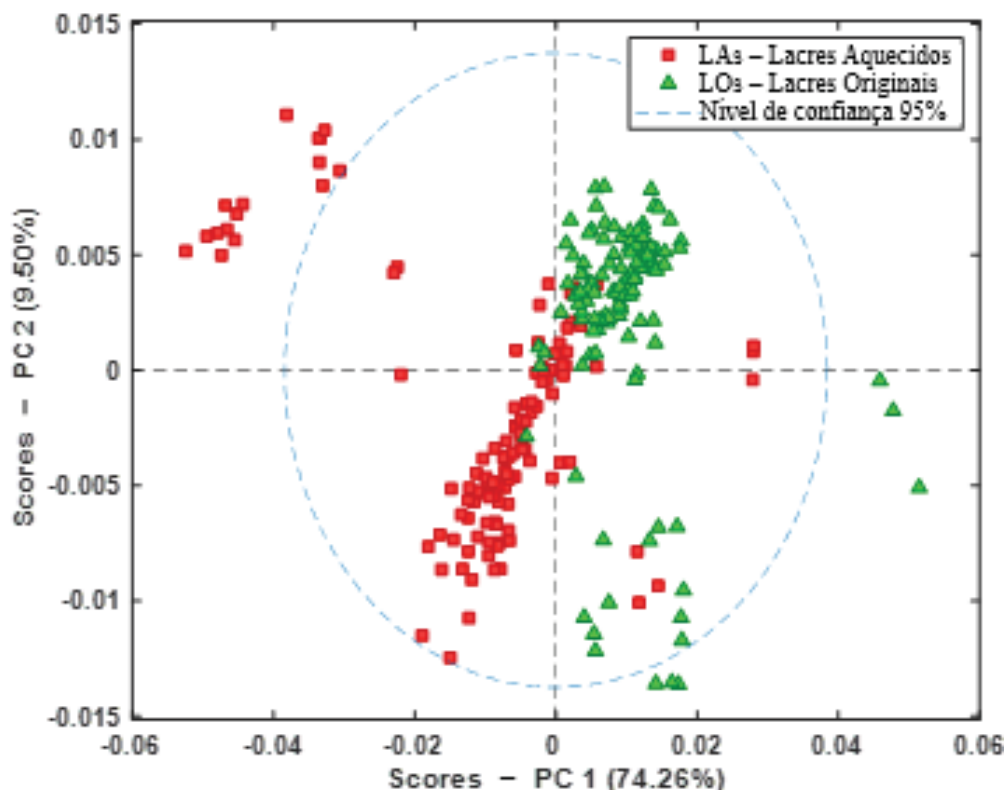


FONTE: A autora (2022).

É possível observar que, embora as amostras originais (em verde) e as aquecidas (em vermelho) não possam ser linearmente separáveis, elas se organizam em grupos distintos. Entretanto, esta distinção não é suficiente para que, a partir da análise da PC1 versus PC2, possa ser estabelecido um modelo de classificação entre originais e aquecidas. Gráficos de outras PCs desses dados também não se mostraram promissores nesta classificação.

Partiu-se, então, para o tratamento dos dados dos lacres. A relação entre os escores das duas primeiras componentes principais das amostras de lacres explicam 83,76% da variação dessas amostras. O gráfico de escores da PC1 versus PC2 é apresentado na FIGURA 50.

FIGURA 50 – GRÁFICO DE ESCORES DA PC1 VERSUS PC2 PARA AS AMOSTRAS DE LACRES

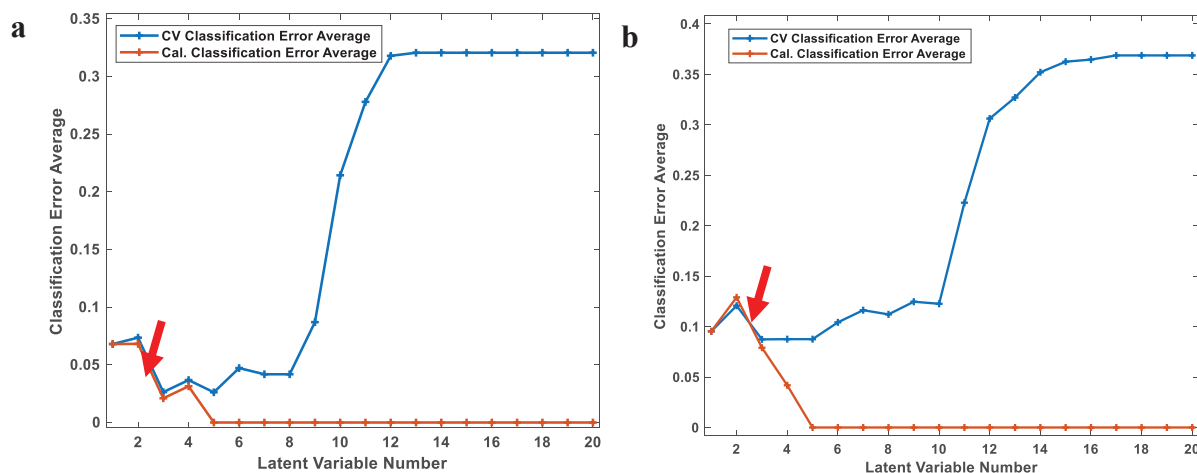


FONTE: A autora (2022).

A distinção obtida pela PC1 versus PC2 para os dados de lacs ficou pior do que a obtida para os dados de tampas, apresentando regiões em que as amostras originais e as aquecidas estão sobrepostas. Além disso, para os lacs, assim como para as tampas, os gráficos de outras PCs não apresentaram melhoria nesta distinção. Sendo assim, novamente, este tratamento não possibilitou enxergar classes diferentes devido à outras fontes de variabilidade que apresentaram maior peso, mas apresenta indícios de que a PLS-DA pode conseguir fazer a separação entre estas amostras. Outros gráficos, contemplando todo o conjunto amostral, também foram gerados por PCA mas não serão aqui elencados por não se mostrarem relevantes para o objetivo do estudo, podendo ser observados no APÊNDICE I – Figura K (páginas 158-159) os obtidos a partir dos dados de tampas e no APÊNDICE I – Figura L (páginas 160-161) os obtidos a partir dos dados de lacs.

Para a construção do modelo de classificação a partir da PLS-DA, empregou-se a mesma metodologia utilizada para os dados de MIR – amostras originais e aquecidas divididas em dois conjuntos, o de calibração e o de validação, e a codificação da matriz y empregando “0” (zero) para as amostras originais e “1” (um) para as suspeitas. Seguiu-se, então, para a seleção do número adequado de variáveis latentes, conforme FIGURA 51.

FIGURA 51 – GRÁFICO DO NÚMERO DE VARIÁVEIS LATENTES VERSUS A CLASSIFICAÇÃO DO ERRO MÉDIO PARA AS AMOSTRAS DE (a) TAMPAS E DE (b) LACRES



FONTE: A autora (2022).

Embora o erro de classificação diminua constantemente com o aumento do número de variáveis latentes para o conjunto de calibração, o mesmo comportamento não é observado para o conjunto de validação externa. Assim, para evitar um ajuste excessivo no conjunto de calibração e manter a robustez do modelo, foram escolhidas 3 VLs, tanto para as amostras de tampas quanto para as de lacre, para a construção do modelo.

Os limites encontrados foram de 0,4 para as amostras de tampas e de 0,5 para as de lacres. Assim, para a interpretação dos resultados, considerou-se pertencente à classe de originais as amostras de tampas e lacres que apresentaram valores preditos inferiores a 0,4 e 0,5, respectivamente e as com valores preditos superiores a estes determinados foram consideradas como passíveis de fraude.

Os resultados preditos, tanto para as amostras do conjunto de calibração quanto para as do conjunto de validação, estão elencados na TABELA 13.

TABELA 13 – CLASSES REAIS E CLASSES PREVISTAS PARA O CONJUNTO DE CALIBRAÇÃO E DE VALIDAÇÃO DO MODELO PLS-DA A PARTIR DOS DADOS DE RMN-DT

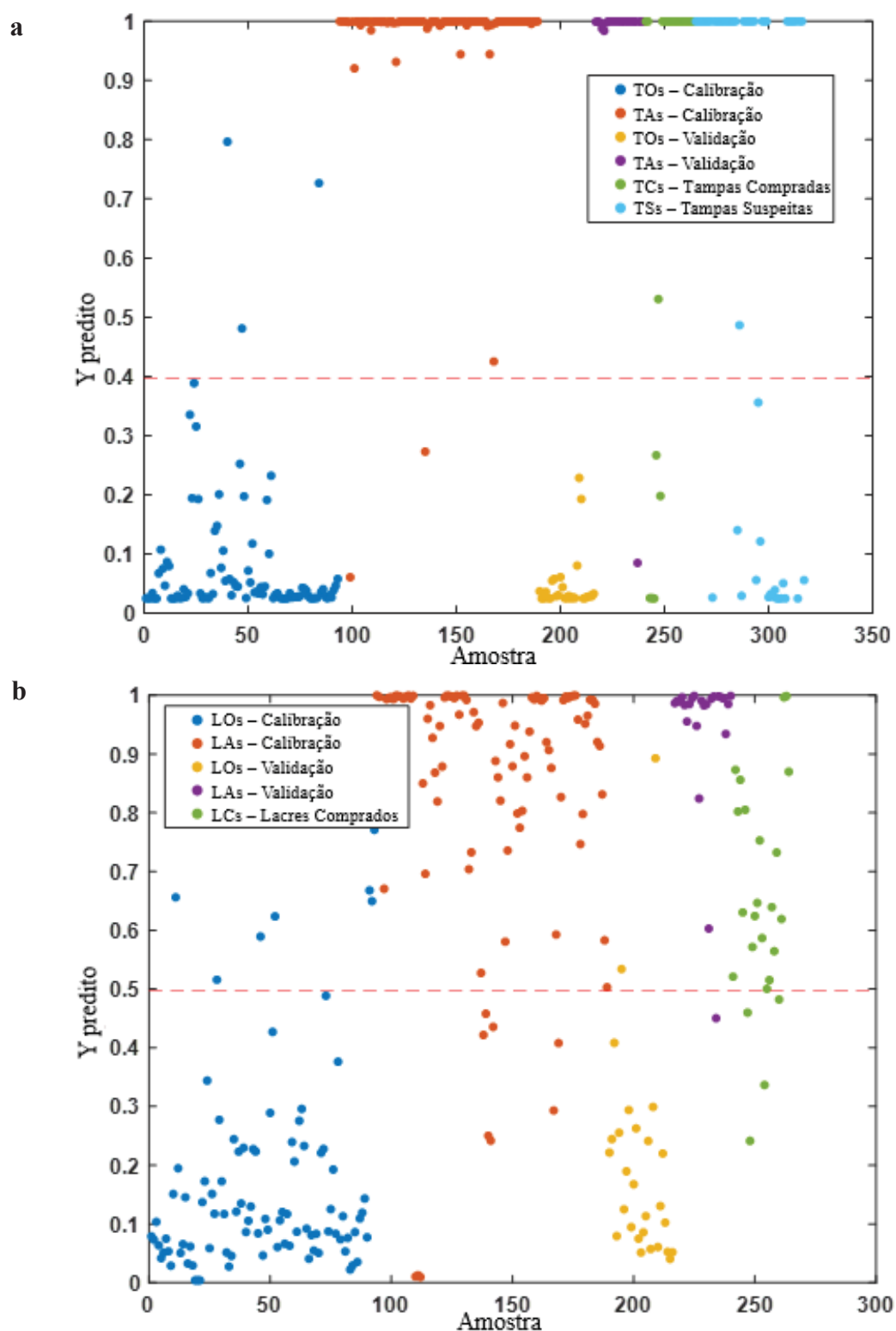
TAMPAS							
		Classe		Conjunto	Seletividade	Especificidade	Acurácia
		Original	Aquecido				
Predito	Original	91	2	Calibração	98%	97%	97%
	Aquecido	3	93				
	Original	27	0	Validação	100%	96%	98%
	Aquecido	1	23				

LACRES							
		Classe		Conjunto	Seletividade	Especificidade	Acurácia
		Original	Aquecido				
Predito	Original	86	7	Calibração	92%	90%	91%
	Aquecido	10	86				
	Original	25	2	Validação	93%	96%	94%
	Aquecido	1	23				

FONTE: A autora (2022).

Realizou-se, então, a predição das amostras compradas e das suspeitas por meio do modelo construído e a sua visualização gráfica esta apresentada na FIGURA 52.

FIGURA 52 – CLASSIFICAÇÕES PREVISTAS PELO MODELO CONSTRUÍDO A PARTIR DOS DADOS DE RMN-DT DE (a) TAMPAS E (b) LACRES



LEGENDA: **Azul escuro** - amostras originais do conjunto de calibração; **vermelha** - amostras aquecidas do conjunto de calibração; **amarela** - amostras originais do conjunto de validação; **roxa** - amostras aquecidas do conjunto de validação; **verde** - amostras compradas; **azul claro** - amostras suspeitas.

FONTE: A autora (2022).

Diferentemente do que se observa a partir dos modelos construídos com os dados de MIR, aqui conseguiu-se uma maior distinção (mais próximas das extremidades 0 e 1 do que do limite entre as classes) para as amostras de tampas, com o modelo proposto a partir dos dados relativos aos lacres apresentando várias amostras próximas do limite estabelecido (0,5). Uma comparação quanto à seletividade, especificidade e acurácia dos modelos construídos para cada técnica (RMN-DT e MIR) é apresentada na TABELA 14.

TABELA 14 – COMPARAÇÃO, QUANTO À SELETIVIDADE, ESPECIFICIDADE E ACURÁCIA, ENTRE OS MODELOS CONSTRUÍDOS A PARTIR DE DADOS DE RMN-DT E DE MIR

	Conjunto	RMN-DT			MIR		
		Seletividade	Especificidade	Acurácia	Seletividade	Especificidade	Acurácia
TAMPAS	Calibração	98%	97%	97%	99%	95%	98%
	Validação	100%	96%	98%	100%	88%	94%
LACRES	Calibração	92%	90%	91%	94%	99%	96%
	Validação	93%	96%	94%	100%	100%	100%

FONTE: A autora (2022).

A partir do modelo construído para as tampas, 23 amostras compradas e 36 suspeitas foram previstas como aquecidas (indicativo de fraude). As que tiveram todas as suas medições caracterizadas como indicativo de fraude foram: TC-2, TC-4, TC-6, TC-8, TS-1, TS-3, TS-7, TS-11, TS-12, TS-14, TS-15, TS-16 e TS-18. As que tiveram duas, das três medidas realizadas para cada, apresentando o mesmo indicativo foram: TC-1, TC-5, TC-7, TS-8, TS-9, TS-10 e TS-13. Por fim, as amostras TC-3 e TS-17 tiveram apenas uma de suas três medições caracterizadas com esse indicativo.

Do modelo construído para os lacres, todas as amostras compradas foram previstas como aquecidas em todas as medições. A TABELA 15 apresenta as amostras previstas como aquecidas a partir das técnicas de RMN-DT e MIR.

TABELA 15 – COMPARAÇÃO ENTRE OS MODELOS CONSTRUÍDOS A PARTIR DE DADOS DE RMN-DT E DE MIR: AMOSTRAS PREVISTAS COMO AQUECIDAS PARA CADA TÉCNICA

		RMN-DT			MIR		
		Indicada 1x	Indicada 2x	Indicada 3x	Indicada 1x	Indicada 2x	Indicada 3x
TAMPAS	Suspeitas	TS-17	TS-8 TS-9 TS-10 TS-13	TS-1 TS-3 TS-7 TS-11 TS-12 TS-14 TS-15 TS-16 TS-18	TS-1 TS-10 TS-12	TS-13 TS-15	TS-11
	Compradas	TC-3	TC-1 TC-5 TC-7	TC-2 TC-4 TC-6 TC-8	-	-	-
LACRES	Comprados	-	-	LC-1 LC-2 LC-3 LC-4 LC-5 LC-6 LC-7	-	-	LC-4 LC-5 LC-6 LC-7

FONTE: A autora (2022).

É possível observar que todas as tampas suspeitas indicadas como aquecidas por MIR foram, também, assim indicadas por RMN-DT, embora o contrário não seja verdadeiro. O mesmo ocorreu no caso dos lacres comprados. Além disso, nenhuma amostra de tampa comprada foi indicada como aquecida por MIR, porém todo esse conjunto de amostras foi indicado, pelo menos em uma medição, por RMN-DT. Salienta-se que todas as medições dos lacres comprados obtidas por RMN-DT também sugerem que estas amostras passaram por processo de aquecimento posteriormente à sua fabricação, indicando fraude.

Para ambas as técnicas, a triplicata foi realizada por meio de medições em diferentes pontos das amostras. O fato de que algumas amostras foram indicadas como fraude em apenas uma ou duas medições talvez tenha ocorrido devido à falta de homogeneidade no processo de aquecimento durante o desenvolvimento da fraude. Sugere-se, portanto, a medição de mais de um ponto da tampa e/ou do lacre durante a análise destes materiais.

A partir dos resultados obtidos neste estudo, pode-se concluir que o processo de

aquecimento, comumente utilizado para a realização de adulterações/falsificações, causa modificações na organização das cadeias poliméricas que constituem as amostras, influenciando em suas interações intermoleculares. Essas modificações podem ser identificadas pelas espectroscopias de RMN-DT e MIR, com a primeira permitindo a identificação desta variação com elevada sensibilidade. Estas técnicas são robustas, simples, de custo relativamente baixo e podem ser facilmente empregadas em regiões de fronteira. Devido à possibilidade de aplicação de forma descomplicada e a não necessidade de violar a embalagem da bebida analisada, ambas apresentam elevado potencial de facilitar uma análise preliminar e de identificação de fraudes, promovendo maior celeridade na investigação forense.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Visando os objetivos propostos neste trabalho, um conjunto de materiais plásticos – tampas e lacres – tiveram suas propriedades físico-químicas avaliadas. O conjunto amostral foi dividido entre amostras originais, aquecidas (grupo composto por materiais originais submetidos a processos de aquecimento e resfriamento em laboratório), compradas (adquiridas no comércio local) e suspeitas (apreendidas pela PF por suspeita de fraude).

As análises de DSC demonstraram que as amostras originais apresentaram temperaturas de fusão e/ou cristalização diferentes, indicando que nem todas as amostras originais são constituídas do mesmo polímero. Além disso, como as temperaturas obtidas estão próximas, mas não dentro da faixa encontrada na literatura para o polietileno e para o polipropileno, considerou-se que o processo de extrusão empregado para a fabricação das amostras, ou ainda, que o pigmento utilizado pode estar afetando as curvas de DSC das mesmas. Uma comparação entre amostras originais e aquecidas com base na variação de entalpia também foi realizada, porém, em ambos os casos, as diferenças encontradas não foram expressivas o suficiente para que pudessem ser consideradas como fatores de identificação de fraudes.

Com base nos espectros obtidos pela espectroscopia na região do infravermelho médio, foi possível identificar a composição de cada tampa, sendo a diferenciação dos materiais (constituídos de PEAD, PEBD ou PP) simples de ser realizada por meio desta técnica. Uma análise visual das bandas, tanto na região do infravermelho médio quanto do infravermelho próximo, não permitiu a identificação de distinções significativas entre o conjunto de amostras originais e as demais. Porém, o tratamento destes dados com a PLS-DA possibilitou a identificação de amostras que passaram por processo de aquecimento, indicando fraude, com elevada seletividade (94% – 100%), especificidade (88% – 100%) e acurácia (94% – 100%).

A Ressonância Magnética Nuclear no Domínio do Tempo (RMN-DT) permitiu a caracterização das amostras analisadas, possibilitando a identificação do material constituinte das tampas e, inclusive, a indicação de que os lacres são do mesmo material que suas respectivas tampas, algo que pelo MIR não foi possível. Embora as distribuições dos tempos de relaxação T_2 não tenham apresentado variações que pudessem servir de parâmetro para a identificação de fraudes, permitiram essas identificações. Além disso, por meio do tratamento com a PLS-DA das curvas de relaxação T_2 obtidas, amostras originais e aquecidas puderam ser identificadas, indicando que eventos térmicos rotineiramente empregados em processos de falsificação/adulteração podem modificar a organização estrutural polimérica e influenciar na mobilidade dos polímeros, podendo essas alterações, ser identificadas pela RMN-DT com uma

sensibilidade ainda maior que a demonstrada por MIR, tendo o modelo construído apresentado seletividade entre 92% e 100%, especificidade entre 90% e 97% e acurácia entre 91% e 98%.

Por fim, tampas e lacres plásticos foram estudados como modelos para identificação de falsificações ou adulterações em bebidas, em um estudo inédito na literatura. Os resultados obtidos sugerem que estes materiais podem ser usados para distinguir materiais originais e suspeitos de fraude tanto por MIR quanto por RMN-DT, com excelente grau de confiabilidade, indicando a viabilidade do uso destas técnicas como alternativas rápidas, simples e de baixo custo, facilitando uma análise preliminar de bebidas suspeitas de adulteração na rotina forense.

REFERÊNCIAS

- ACidadeON. Homem é preso por falsificação de vodcas e uísques em Campinas. Campinas: out. 2021. Disponível em: <<https://www.acidadeon.com/campinas/cotidiano/cidades/NOT,0,0,1684991,homem-e-presopor-falsificacao-de-bebidas-em-chacara-de-campinas.aspx>> Acesso em: 20 de dezembro de 2021.
- ALMEIDA, Á. M., BRANCIFORTI, M. C., BRETAS, R. E. S., “Avaliação da orientação molecular de moldados de polipropileno utilizando figuras de pólo obtidas por difração raios-X”, Revista **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 1, pp. 28-35, 2007.
- ASHRAF, A. Thermal Analysis of Polymers (LDPE, HDPE) by Differential Scanning Calorimetry Technique. Qatar University, dez. de 2014. DOI: 10.13140/2.1.1558.0963.
- BARBOSA, L. C. A. Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos. Viçosa: Ed. UFV, 2007.
- BESGHINI, D.; MAURI, M.; SIMONUTTI, R. Time Domain NMR in Polymer Science: From the Laboratory to the Industry. **Appl. Sci.** 2019, 9, 1801. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/app9091801>> Acesso em: 23 de julho de 2021.
- BERNAL, C.; COUTO, A. B.; BREVIGLIERI, S. T.; CAVALHEIRO, E. T. G. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais – DSC. **Quim. Nova**, v. 25, n. 5, p. 849-855, 2002.
- BLINDER, F.; VOGES, E.; LAUGE, P. The problem of metanol concentration admissible in distilled fruit spirits. **Food Additives Contam.**, v. 5, n. 3, p. 343-351, 1988.
- BRASIL. Decreto n. 2314, de 04 de setembro de 1997. Regulamenta a Lei nº 8.918, de 14 de julho de 1994, que dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas. **Lex: Diário Oficial da União**, Brasília, 05 de setembro de 1997.
- BRASIL. Decreto n. 6.871, de 4 de junho de 2009. Regulamenta a Lei nº 8.918, de 14 de julho de 1994, que dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas. **Lex: Diário Oficial da União**, Brasília, 4 de junho de 2009.
- BRERETON, R. Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd, 2003.
- BRUICE, P. Y. **Organic Chemistry**, 2ª ed., Prentice Hall, New Jersey, 1998, cap. 25.
- BRUKER. **Relaxation time (T₁ and T₂) measurements**: Bruker Minispec relaxation time manual. The Applications Group, Bruker Spectrospin Ltda. 1989.
- BRUKER, **Analysis of Polymers and Plastics**. Quality Control & Failure Analysis. Bruker Optics BOPT-4000732-07, 2019. Disponível em: <<https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy.html>> Acesso em: 21 de julho de 2021.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros**: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2ª ed. rev. e amp. São Paulo: Artliber Editora, 2006.

CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2004.

CARDOSO, T. M. G.; CHANNON, R. B.; ADKINS, J. A.; TALHAVINI, M.; COLTRO, W. K. T.; HENRY, C. S. A paper-based colorimetric spot test for the identification of adulterated whiskeys. **Chem Commun**, 2017, 53, 7957–7960. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7CC02271A>.

CARTER, R. L. Vibrational selection rules in solids. **J. Chem. Educ.** 48(5), 297, 1971. DOI: 10.1021/ed048p297.

CLARIDGE, T. D. W. **High-resolution NMR techniques in organic chemistry**. 2ª ed. Amsterdam: Elsevier, 2009.

CEBRID - Centro Brasileiro de Informações sobre Drogas Psicotrópicas. Boletim N°73 Jan/Fev/Mar – 2015. Disponível em: <<https://www.cebrid.com.br/wp-content/uploads/2014/10/Boletim-CEBRID-73-Janeiro-Fevereiro-Mar%C3%A7o-2015.pdf>> Acesso em: 28 de maio de 2021.

CISA - Centro de Informações sobre Saúde e Álcool. Álcool e a Saúde dos Brasileiros: Panorama 2020. São Paulo, 2020.

COATES, J. P. Infrared Spectroscopy for Process Analytical Applications. In: BAKEEV, K. A. **Process Analytical Technology**: Spectroscopic Tools and Implementation Strategies for the Chemical and Pharmaceutical Industries. 2ª ed. Oxford: Blackwell Publishing Ltd, 2010. p. 91–132.

COLNAGO, L. A.; ANDRADE, F. D. RMN no domínio do tempo: fundamentos e aplicações offline e inline. Biotecnologia aplicada à agroindústria. São Paulo: Blucher, 2017, v.12, p. 439-470.

COLNAGO, L. A.; WIESMAN, Z.; PAGES, G.; MUSSE, M.; MONARETTO, T.; WINDT, C. W.; RONDEAU-MOURO, C. Low field, time domain NMR in the agriculture and agrifood sectors: An overview of applications in plants, foods and biofuels, **Journal of Magnetic Resonance**, v. 323, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmr.2020.106899>> Acesso em: 22 de julho de 2021.

CONTRERAS, M. M.; NASCIMENTO, C. R.; NETO, R. P. C.; TEIXEIRA, S.; BERRY, N.; COSTA, M. F.; COSTA, C. A. TD-NMR analysis of structural evolution in PVDF induced by stress relaxation. **Polymer Testing** v. 68, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.03.051>> Acesso em: 24 de julho de 2021.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; MARIA, L. C. S. Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 13, nº 1, São Carlos ene./mar. 2003.

COUTINHO, F. M. B.; OLIVEIRA, C. M. F. Reações de polimerização em Cadeia: Mecanismo e Cinética. Rio de Janeiro: Interciência, 2006.

EBRAHIMI, P.; VIERECK, N.; BRO, R.; ENGELSEN, S. B. Chemometric analysis of NMR spectra. In: WEBB, G. A. Modern Magnetic Resonance. Springer, 2017, p. 1-20.

ECTORS, D.; GOETZ-NEUNHOEFFER, F.; HERGETH, W.; DIETRICH, U.; NEUBAUER, J. In situ ^1H -TD-NMR: Quantification and microstructure development during the early hydration of alite and OPC. **Cement and Concrete Research**, v.79, jan 2016, p. 366-372.

ELLIS, D. I.; MUHAMADALI, H.; XU, Y.; ECCLES, R.; GOODALL, I.; GOODACRE, R. Rapid through-container detection of fake spirits and methanol quantification with handheld Raman spectroscopy. **Analyst**, v. 144, p. 324–330, 2019.

EMPRESAS. Consumo de bebidas ilegais cresce 10% na pandemia, estima Euromonitor. São Paulo: out. 2020. Disponível em: <<https://valor.globo.com/empresas/noticia/2020/10/16/consumo-de-bebidas-ilegais-cresce-10percent-na-pandemia-estima-euromonitor.ghtml>> Acesso em: 20 de dezembro de 2021.

ESKILDSSEN, C. E. A. Prediction of milk quality parameters using vibrational spectroscopy and chemometrics – opportunities and challenges in milk phenotyping. [s.l.] University of Copenhagen, 2016.

EXAME. Rodrigo Maia afirma que sistema tributário gera muitas distorções em evento sobre mercado ilegal de bebidas alcoólicas. Brasília: dez. 2019. Disponível em: <<https://exame.com/negocios/releases/rodrigo-maia-afirma-que-sistema-tributario-gera-muitas-distorcoes-em-evento-sobre-mercado-ilegal-de-bebidas-alcoolicas/>> Acesso em: 25 de junho de 2021.

FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria: Conceitos, Métodos e Aplicações**, 1ª ed., Editora da Unicamp: Campinas, 2015.

FLYNN, J. H.; Thermal Analysis. In: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Suplemento. John Wiley & Sons, Nova York, 1985.

GARCIA, R. H. S. Desenvolvimento da sequência de pulso RK-ROSE e aplicações em RMN-DT para análise de componentes sólidos. São Carlos, 2019.

G1. Operação de combate a adulteração de bebidas alcoólicas é deflagrada em Ubá. Zona da Mata: abr. 2020. Disponível em: <<https://g1.globo.com/mg/zona-da-mata/noticia/2020/04/17/operacao-de-combate-a-adulteracao-de-bebidas-alcoolicas-e-deflagrada-em-uba.ghtml>> Acesso em: 21 de março de 2022.

G1. Polícia fecha fábrica clandestina de bebidas alcoólicas em Piracicaba; homem é detido por falsificação. Piracicaba: set. 2021. Disponível em: <<https://g1.globo.com/sp/piracicaba-regiao/noticia/2021/09/23/policia-fecha-fabrica-clandestina-de-bebidas-alcoolicas-em-piracicaba-homem-e-detido-por-falsificacao.ghtml>> Acesso em: 20 de dezembro de 2021.

G1. Vodka e uísque são principais alvos de falsificação, diz especialista; veja como descobrir. Distrito Federal: jun. 2018. Disponível em: < <https://g1.globo.com/df/distrito->

federal/noticia/vodka-e-uisque-sao-principais-alvos-de-falsificacao-diz-especialista-veja-como-descobrir.ghml> Acesso em: 21 de março de 2022.

GUITIÁN, R. Os polietilenos. **Plástico Moderno**, São Paulo, n° 257, agosto, p. 45-48, 1995.

HAINES, P. J. **Principles os Thermal Analysis and Calorimetry**. RSC Paperbacks, 2002.

HARPER, C. A.; PETRIE, E. M. **Plastics Materials and Processes: A Concise Encyclopedia**. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2003.

JORNAL DA UNICAMP, Metodologia identifica adulteração de bebidas. Edição 282 - 4 a 10 de abril de 2005. Disponível em: <https://www.unicamp.br/unicamp/unicamp_hoje/ju/abril2005/ju282pag8b.html> Acesso em: 21 de março de 2022.

JUSBRASIL. Jurisprudência: Falsificação de bebida alcoólica. Busca: dez. 2021. Disponível em:

<<https://www.jusbrasil.com.br/jurisprudencia/busca?q=FALSIFICA%C3%87%C3%83O+DE+BEBIDA+ALCO%C3%93LICA>> Acesso em: 20 de dezembro de 2021.

KENNARD, R. W.; STONE, L. A. Computer aided design of experiments, **Technometrics**, 11:137, 1969.

LACOMBRE, C. V.; Trinh, D.; Bouvet, G.; Feaugas, X.; Mallarino, S.; Touzain S. Influence of pigment on the degradation of anticorrosion Polymer coatings using a thermodynamic analysis of electrochemical impedance spectroscopy data. **Electrochimica Acta**, 234, p. 7-15, 2017.

LIEBERMAN, R. B., BARBE, P. C. – “Propylene polymers” - In: Mark, H. F. *et al.* Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. 2^a ed., John Wiley and Sons, New York, 13, 464-531, (1989).

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica. Rio de Janeiro: E-papers, p. 250-256, 2001.

MANRICH, S. **Processamento de Termoplásticos**: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e molde, 1^a ed. São Paulo: Artiliber Editora, 2005.

MAURI, M.; MAURI, L.; CAUSIN, V.; SIMONUTTI, R. A method based on time domain nuclear magnetic resonance for the forensic differentiation of latex gloves, **Analytical Methods**, 3, 1802, 2011.

METRÓPOLES. Comércio de bebidas ilegais ultrapassa 40% do mercado nacional. Janela Indiscreta: ago. 2021. Disponível em: <<https://www.metropoles.com/colunas/janela-indiscreta/comercio-de-bebidas-ilegais-ultrapassa-40-do-mercado-nacional>> Acesso em: 20 de dezembro de 2021.

MILLER, J. M.; MILLER, J. C. Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry, 6^a ed. New York: Prentice Hall, 2010.

MOFOKENG, J.P.; LUYT, A.S.; TÁBI, T.; KOVÁCS, J. Comparison of injection moulded, natural fibre-reinforced composites with PP and PLA as matrices. **J. Thermoplast. Compos. Mater.** 2012, 25, 927–948

MØLLER, Jens K. S.; CATHARINO, Rodrigo R.; EBERLIN, Marcos N. Electrospray ionization mass spectrometry fingerprinting of whisky: immediate proof of origin and authenticity. **Analyst**, v. 130, p. 890–897, 2005.

MORAES, T. B.; Transformada Inversa de Laplace para análise de sinais de Ressonância Magnética Nuclear de Baixo Campo. **Química Nova**, vol. 44, n. 8, p. 1020-1027, 2021.

MOTHÉ, C.G.; AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais**. São Paulo: Artliber Editora, 2009.

NAGATO, L. A. F.; DURAN, M. C.; CARUSO, M. S. F.; BARSOTTI, R. C. F.; BADOLATO, E. S. G. Monitoramento da autenticidade de bebidas alcoólicas enviadas ao Instituto Adolfo Lutz em São Paulo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 21, n. 1, p. 39-42, 2001.

NÚCLEO PELA RESPONSABILIDADE NO COMÉRCIO E CONSUMO DE BEBIDAS ALCOÓLICAS NO BRASIL. Novo estudo aponta que mercado ilegal de bebidas destiladas cresce e já representa quase 40% do todo. Conteúdo: out. 2020. Disponível em: <<https://nucleobrasilbebidas.com.br/conteudo/novo-estudo-aponta-que-mercado-ilegal-de-bebidas-destiladas-cresce/>> Acesso em: 20 de dezembro de 2021.

OHIMAIN, E. I. Methanol contamination in traditionally fermented alcoholic beverages: The microbial dimension. Springer Plus, 2016, 5, 1607, 1-10. DOI: <https://doi.org/10.1186/s40064-016-3303-1>.

OMS - Organização Mundial da Saúde. Global Status Report on Alcohol and Health 2018. Geneva, 2018.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introduction to spectroscopy**. Fifth Edition, Stamford, USA: Cengage Learning, 2015.

PEREIRA, T. M. C.; DOMINGOS, E.; CASTRO, E. V. R. DE; ROMÃO, W.; SENA, G. L. DE. Efeito dos Solventes Orgânicos sobre o Comportamento Físico-Químico do Polietileno de Alta Densidade (PEAD) e Polipropileno (PP). **Polímeros**, vol. 24, n. 3, p. 300-306, 2014.

PERKINELMER, Inc. Polymer Identification Using Mid Infrared Spectroscopy. Application Note: Infrared Spectroscopy, 2011. Disponível em: <https://resources.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/APP_PolymerIdentificationMidInfraredSpectroscopy.pdf> Acesso em: 25 de julho de 2021.

PONTES, M. J. C.; SANTOS, S. R. B.; ARAÚJO, M. C. U.; ALMEIDA, L. F.; LIMA, R. A. C.; GAIÃO, E. N.; SOUTO, U. T. C. P. Classification of distilled alcoholic beverages and verification of adulteration by near infrared spectrometry. **Food Research International**, v. 39, p. 182-186, 2006.

PRNewswire. COVID, regulamentação e o ônus das bebidas alcoólicas ilegais. São Paulo: jul. 2021. Disponível em: <<http://www.broadcast.com.br/cadernos/pr-newswire->

economia/?id=VXppQmRVc0xDTEpQMXdhWkh1VGROdz09> Acesso em: 21 de dezembro de 2021.

R7. Polícia fecha fábrica que produzia mil garrafas de bebidas falsificadas por dia no interior paulista. JR na TV: ago. 2021. Disponível em: <<https://noticias.r7.com/jr-na-tv/videos/policia-fecha-fabrica-que-produzia-mil-garrafas-de-bebidas-falsificadas-por-dia-no-interior-paulista-05082021>> Acesso em: 20 de dezembro de 2021.

SILVA, C. S. Espectroscopia no Infravermelho para Aplicações Forenses: documentoscopia e identificação de sêmen em tecidos. Recife, 2017.

SILVA, J. F. Discriminação forense de sacos de plástico: aplicação de métodos térmicos, espectroscópicos e de análise estatística multivariada. Universidade de Coimbra, 2017.

SHERWOOD, P. M. A. Vibrational Spectroscopy of Solids, Chap. 4, Cambridge Univ. Press, London/New York, 1972.

SKOOG, D. A.; WEST, D.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. **Fundamentos de Química Analítica**. 8ª ed. [S.l.]: Thomson, 2006, p. 670-674.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

SOUZA, F. L. N.; GUINHOS, F. C.; OLIVEIRA, R. A. P.; SANTOS, IGNEZ R.; SEGADÃES, A. M. Solubilidade de polímeros: uma revisão prática dos parâmetros termodinâmicos. JEPEX; UFRPE, 2013

.

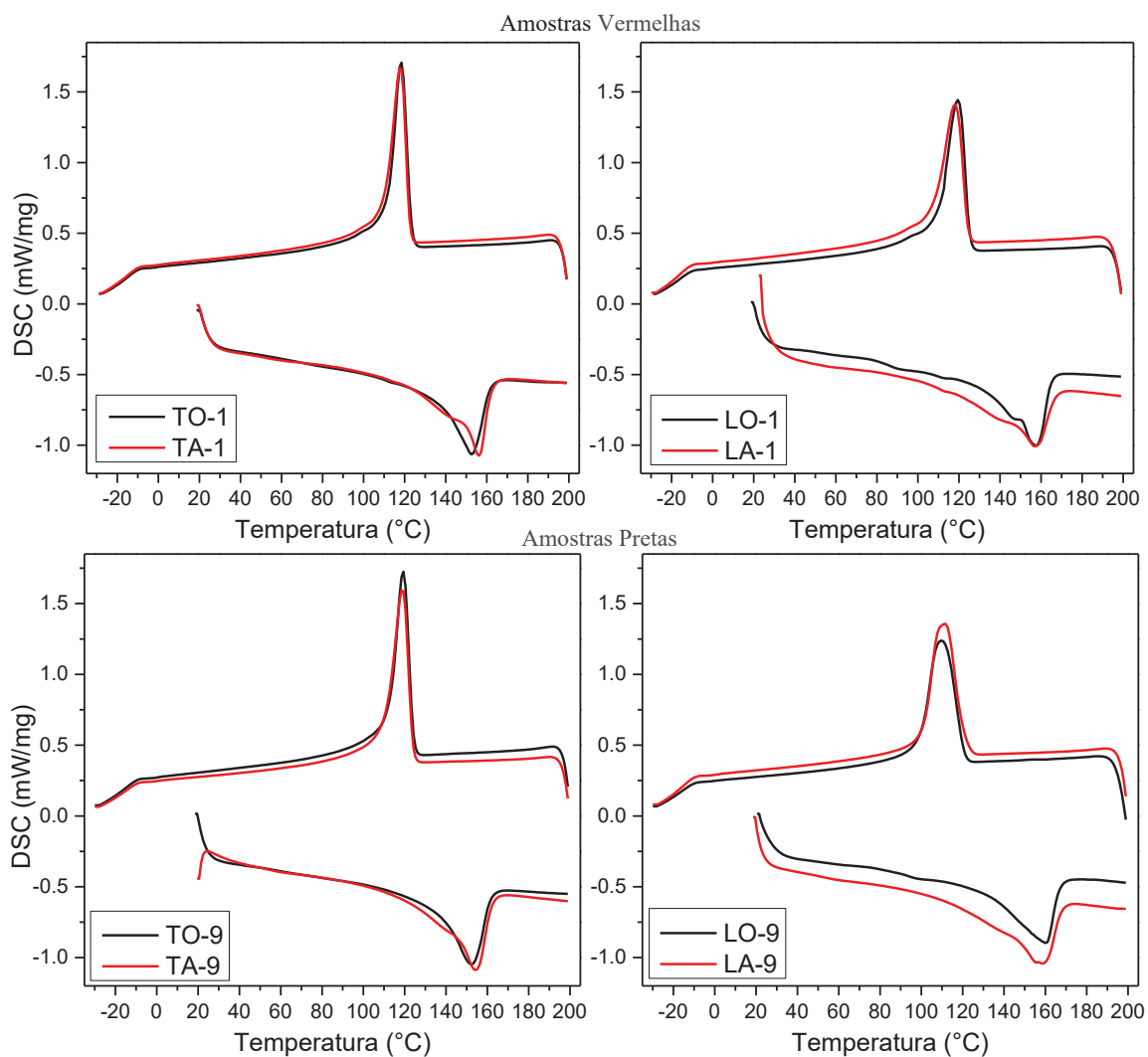
APÊNDICE I – MATERIAL SUPLEMENTAR

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	115
Espectroscopia na região do Infravermelho médio	119
Tratamentos quimiométricos de dados obtidos por MIR	133
Espectroscopia na região do Infravermelho próximo.....	135
Ressonância Magnética Nuclear no Domínio do Tempo (RMN-DT).....	152
Tratamentos quimiométricos de dados obtidos por RMN-DT	158
Tabelas de dados obtidos por RMN-DT	162

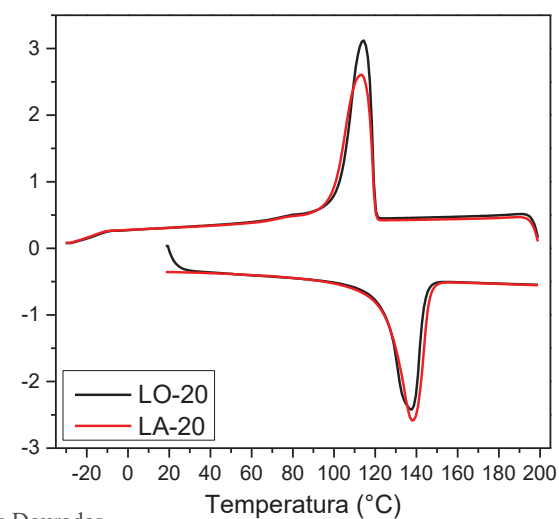
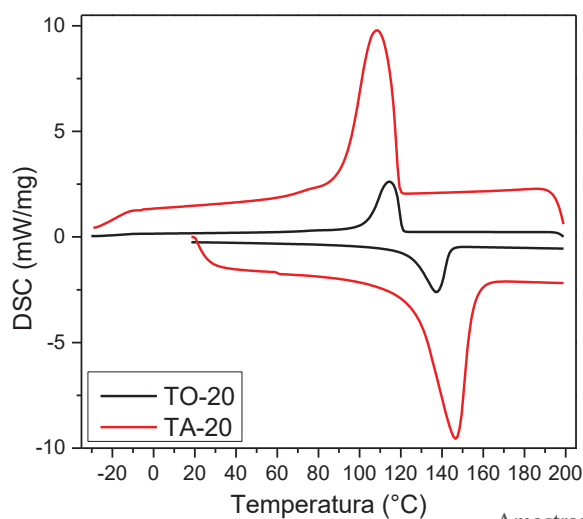
Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas de DSC obtidas para tampas originais (TO), tampas aquecidas (TA), tampas compradas (TC), tampas suspeitas (TS), lacres originais (LO), lacres aquecidos (LA), lacres comprados (LC) de diferentes colorações podem ser observadas na FIGURA A.

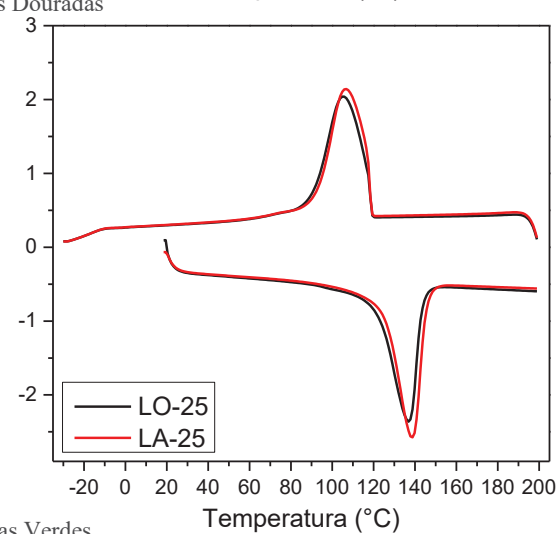
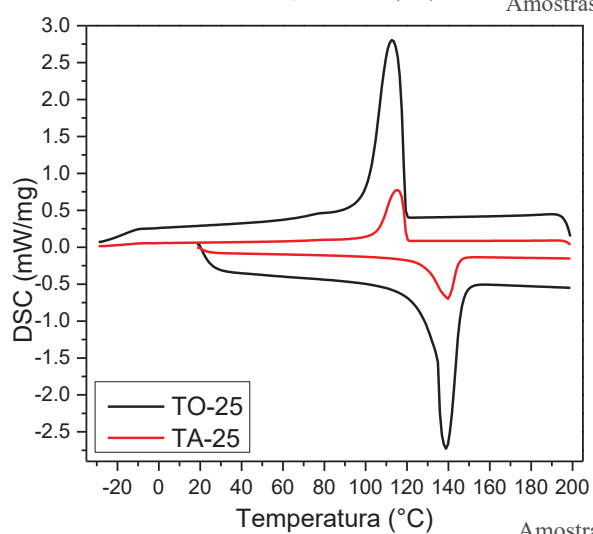
FIGURA A – CURVAS DE DSC PARA TAMPAS ORIGINAIS (TO), TAMPAS AQUECIDAS (TA), TAMPAS COMPRADAS (TC), TAMPAS SUSPEITAS (TS), LACRES ORIGINAIS (LO), LACRES AQUECIDOS (LA), LACRES COMPRADOS (LC) DE DIFERENTES COLORAÇÕES



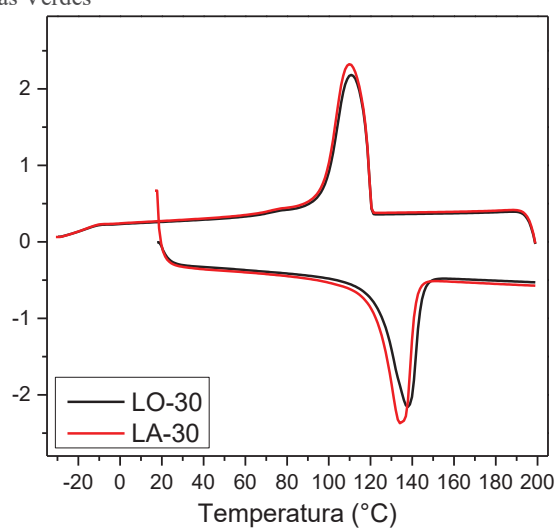
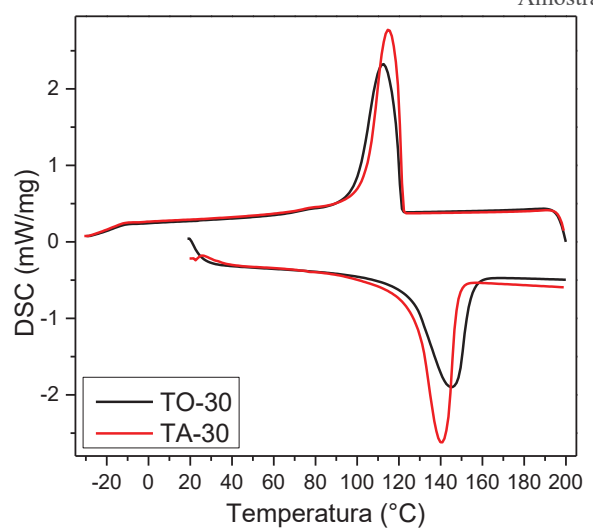
Amostras Amarelas



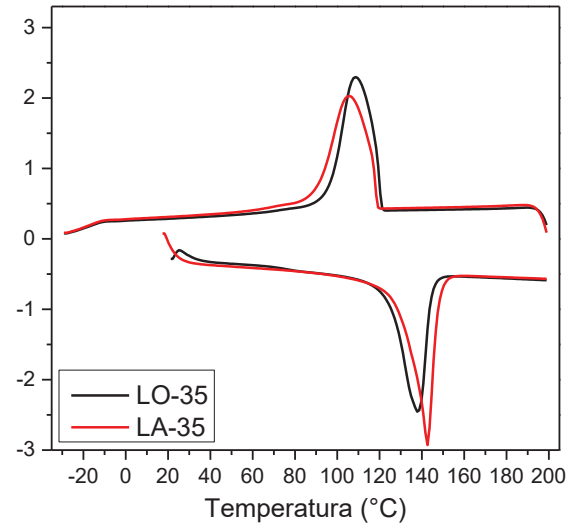
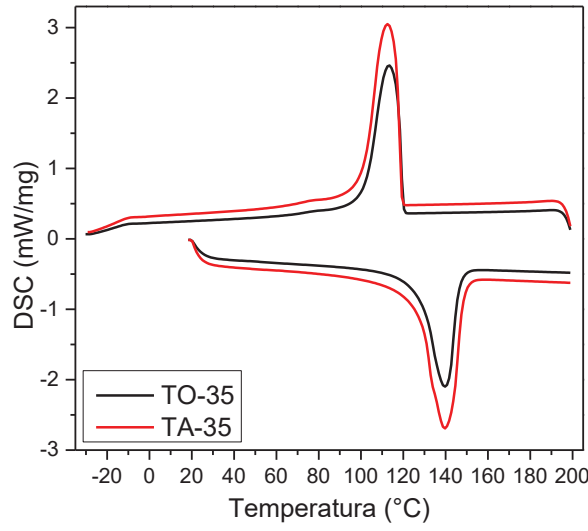
Amostras Douradas



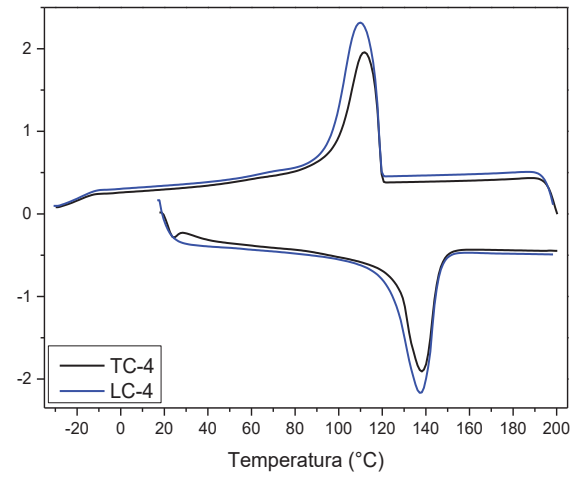
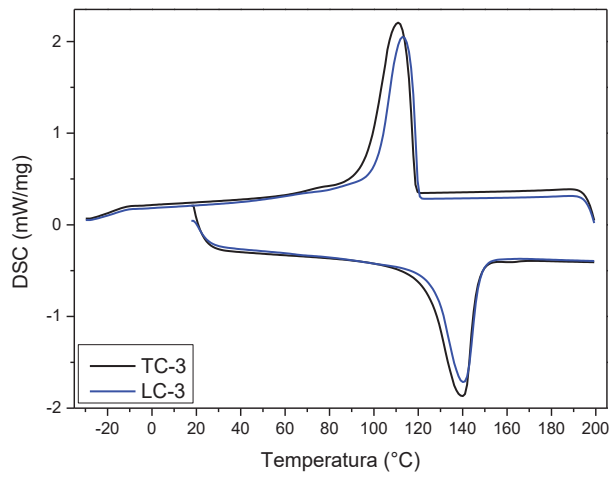
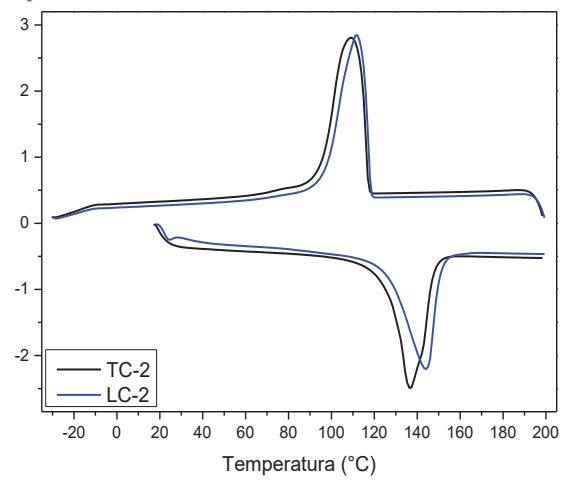
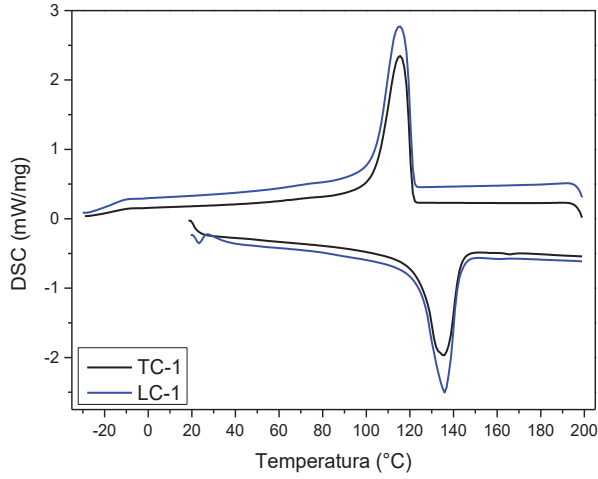
Amostras Verdes



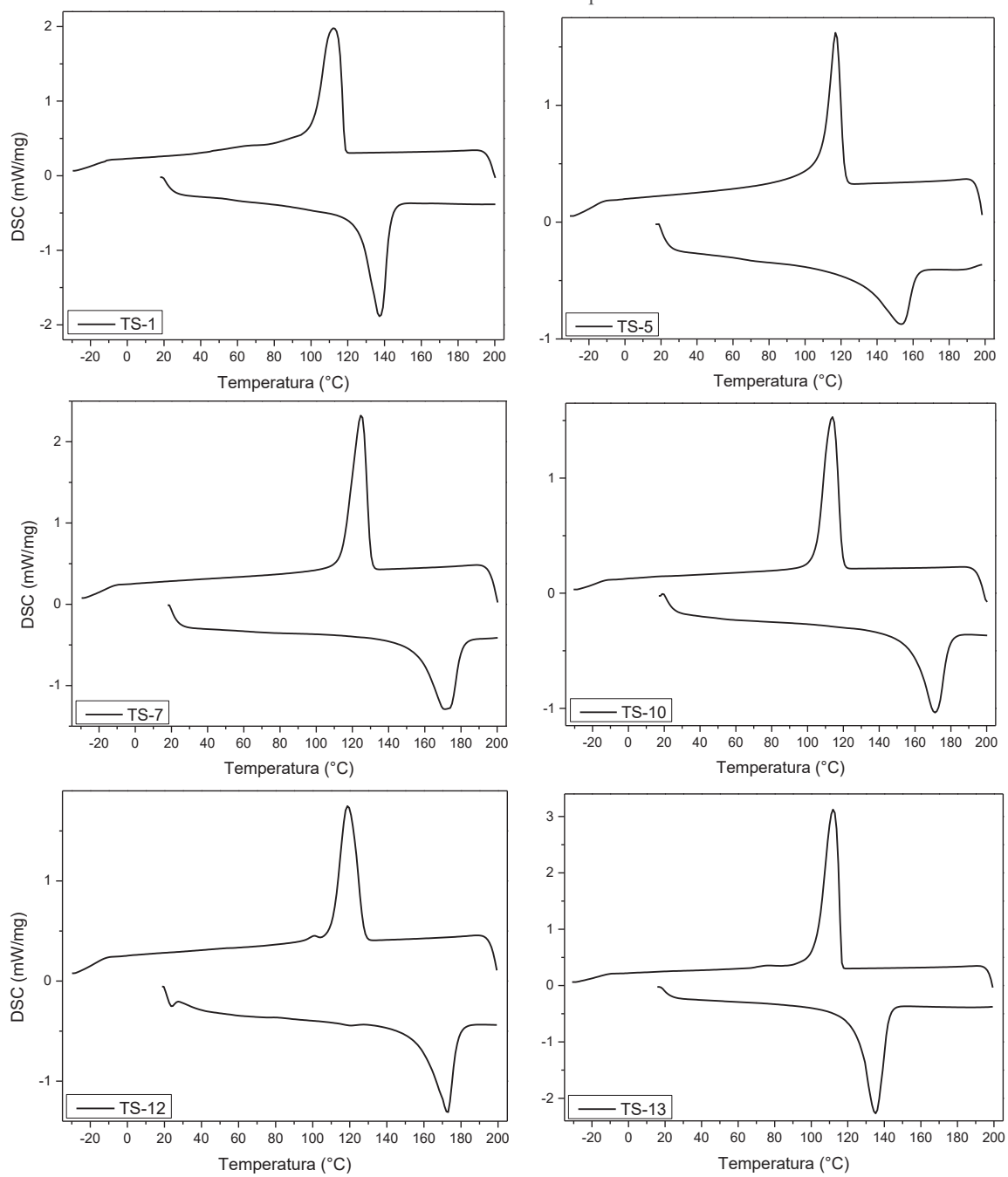
Amostras Azuis

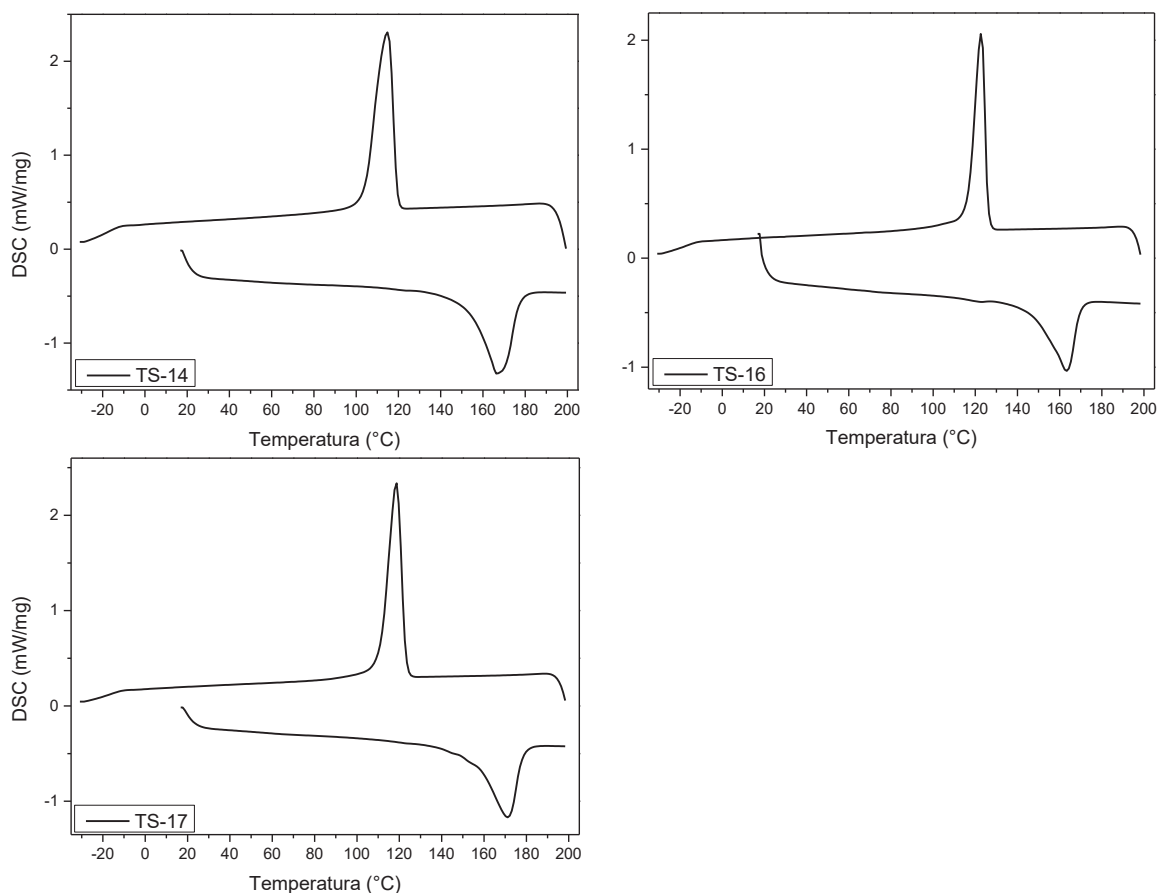


Amostras Compradas



Amostras Suspeitas



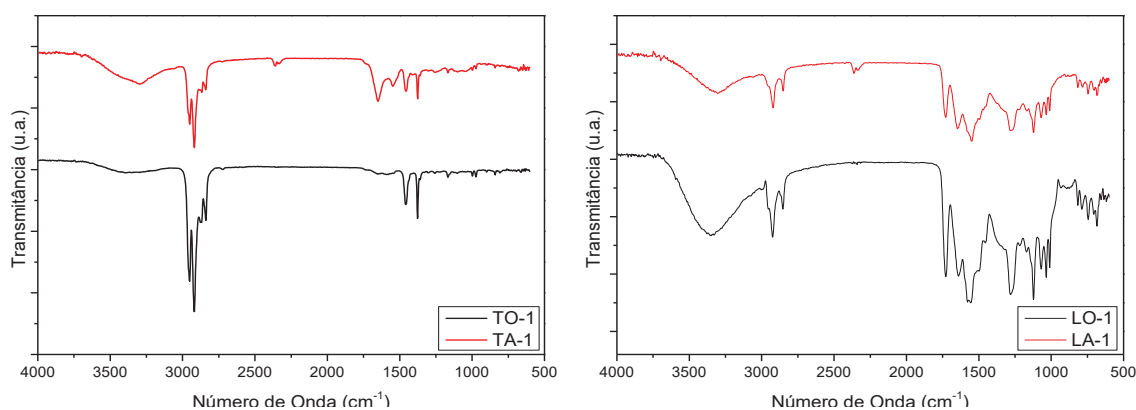


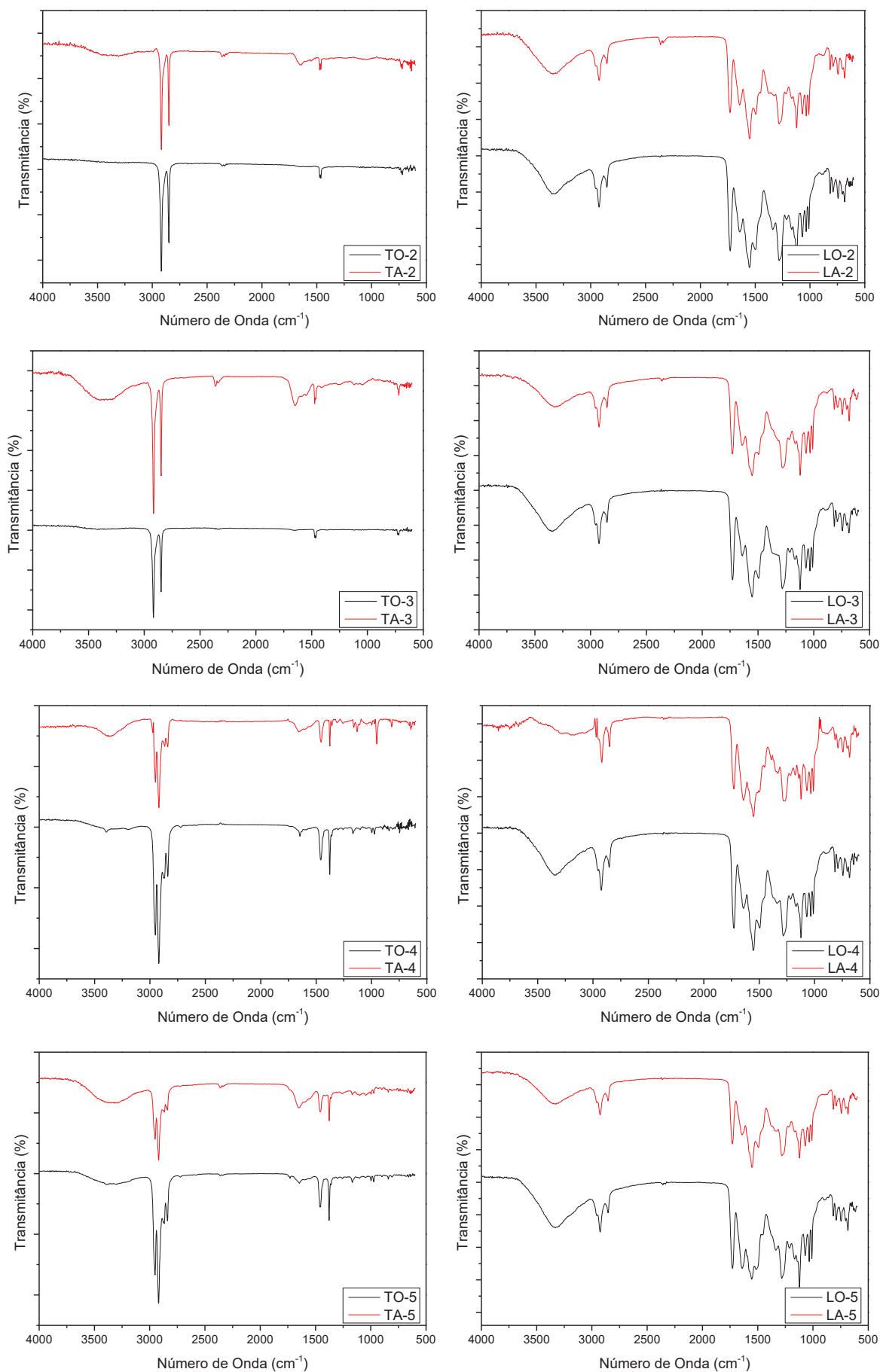
FONTE: A autora (2022).

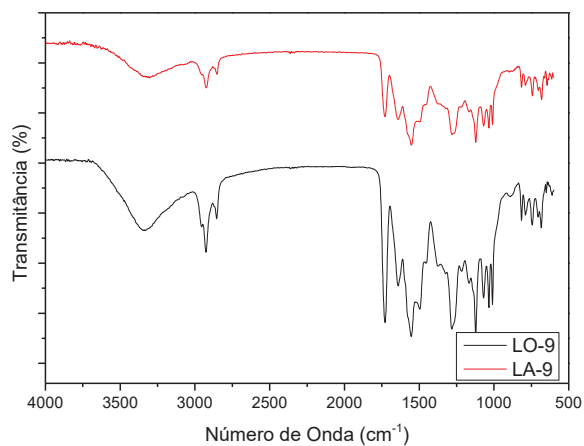
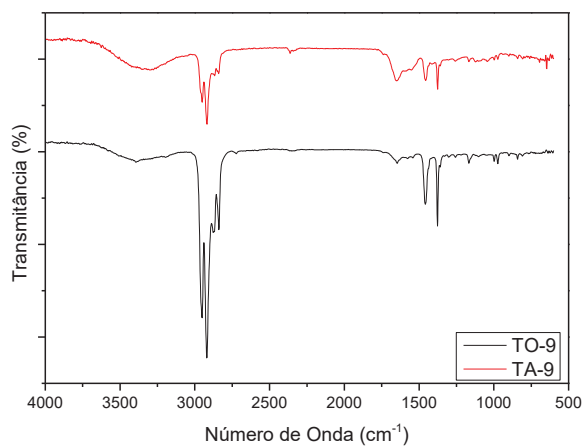
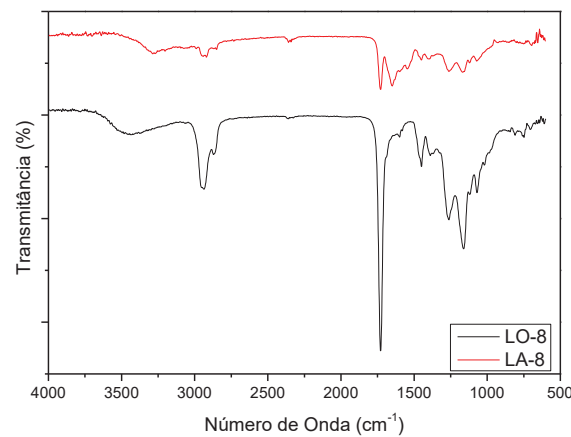
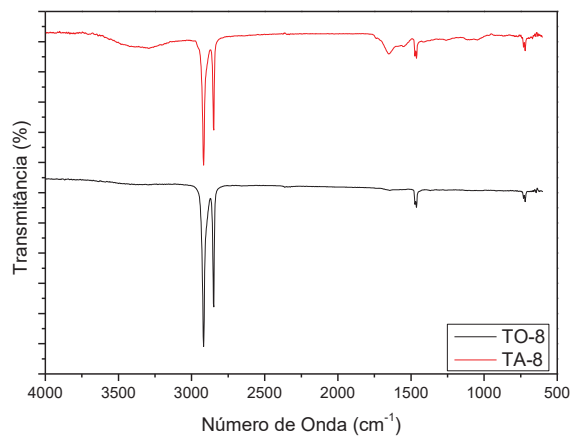
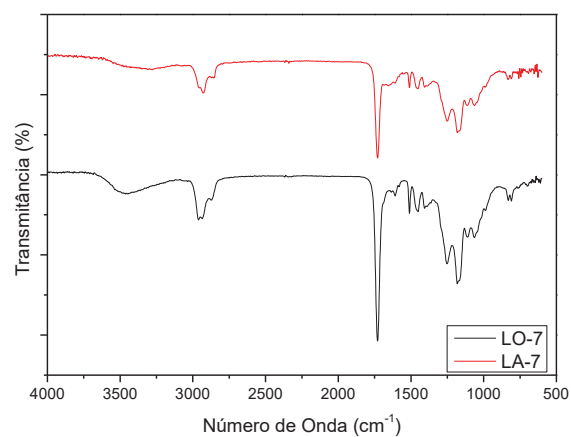
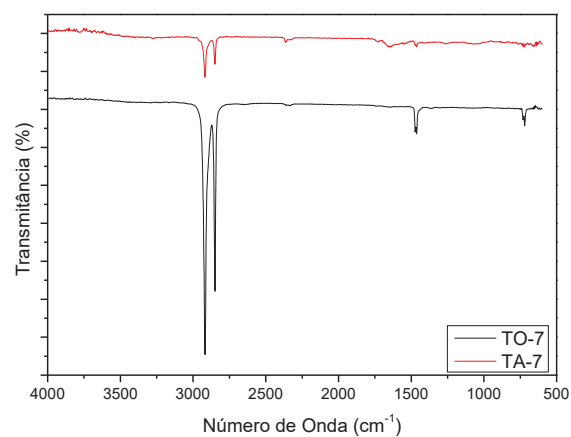
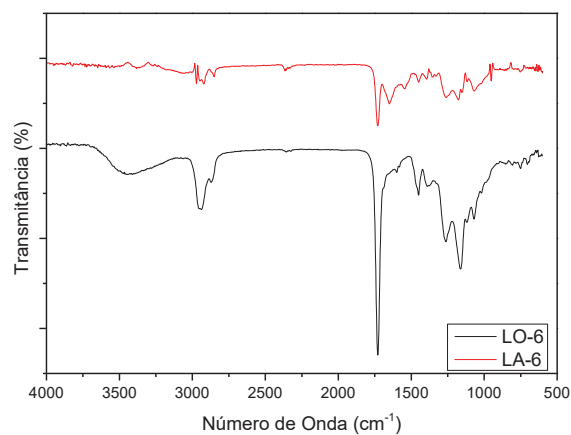
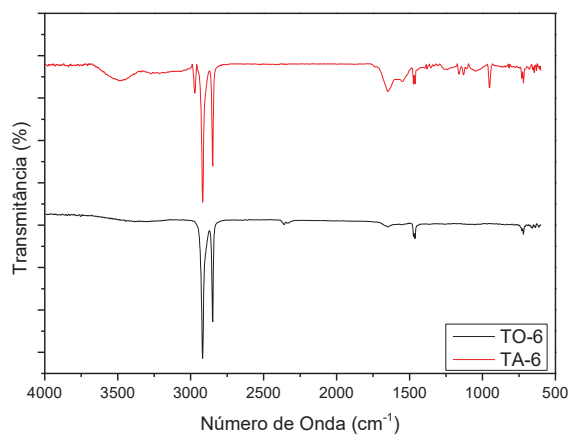
Espectroscopia na região do Infravermelho médio

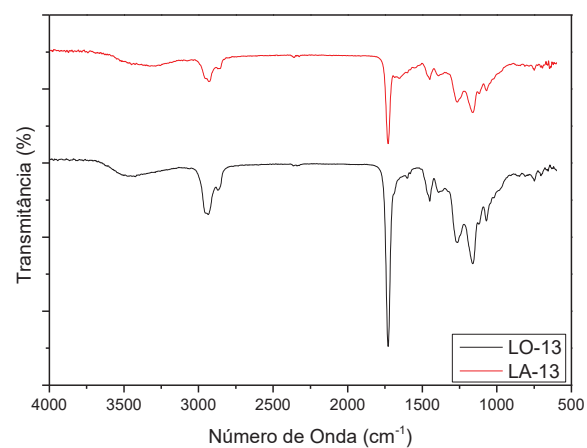
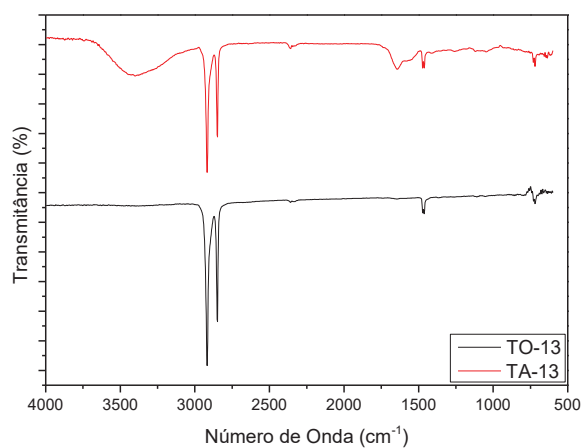
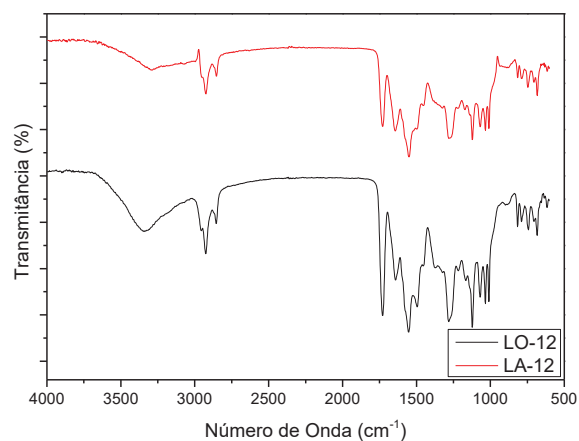
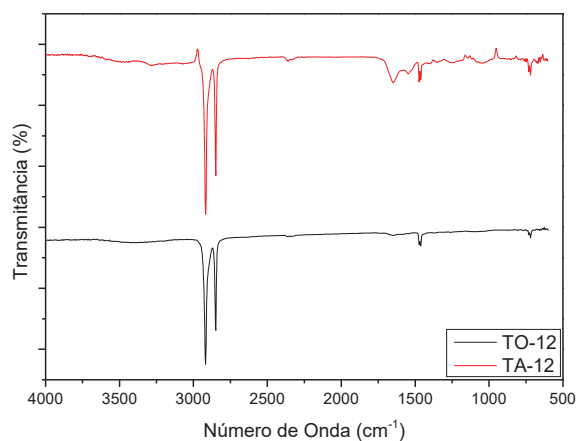
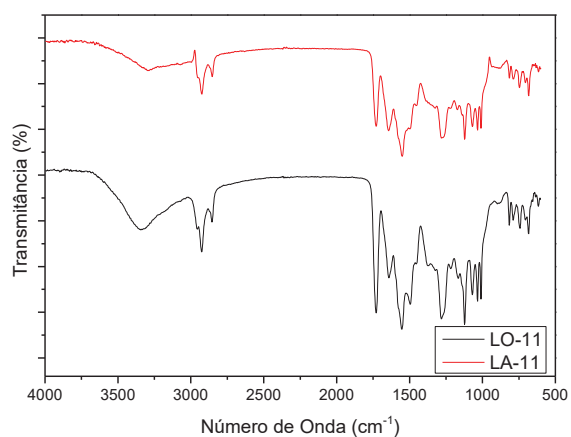
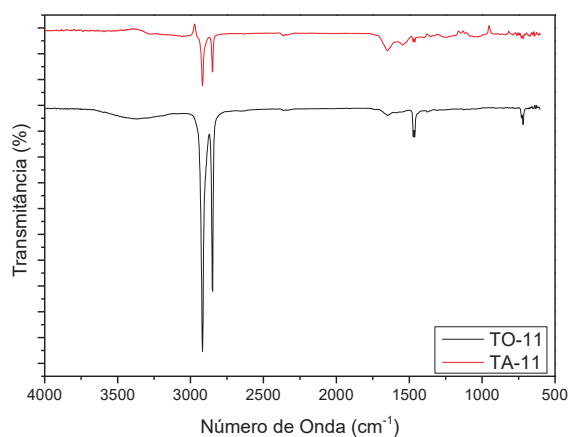
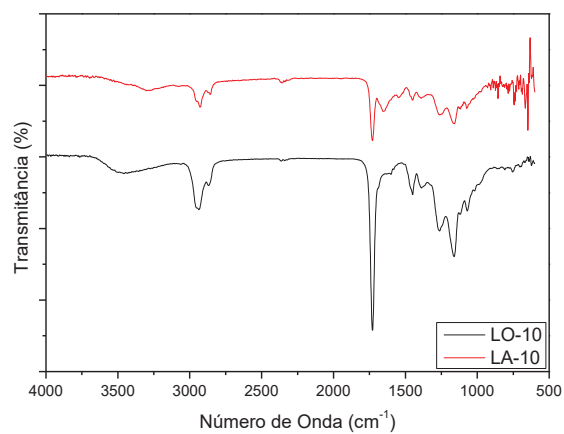
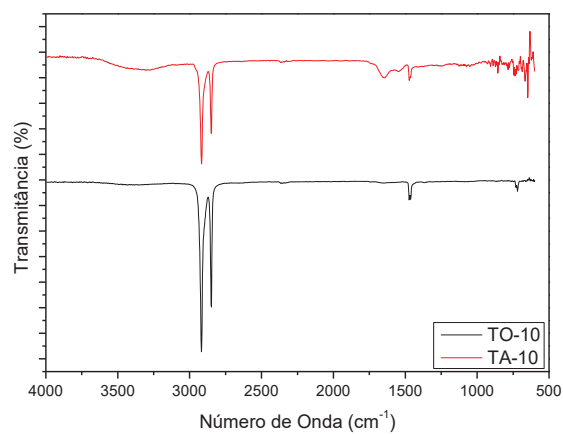
Os espectros vibracionais na região do Infravermelho médio obtidos para todo o conjunto amostral analisado (TO – tampas originais, TA – tampas aquecidas, TC – tampas compradas, TS – tampas suspeitas, LO – lacres originais, LA – lacres aquecidos, LC – lacres comprados) são apresentados na FIGURA B.

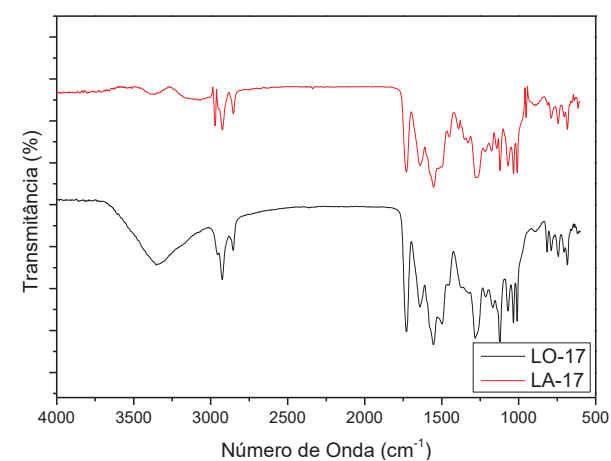
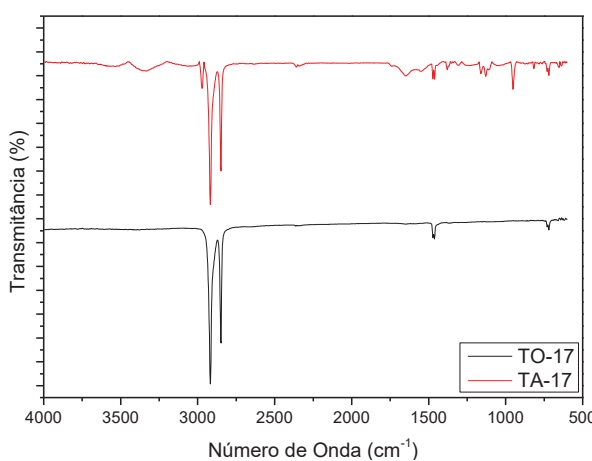
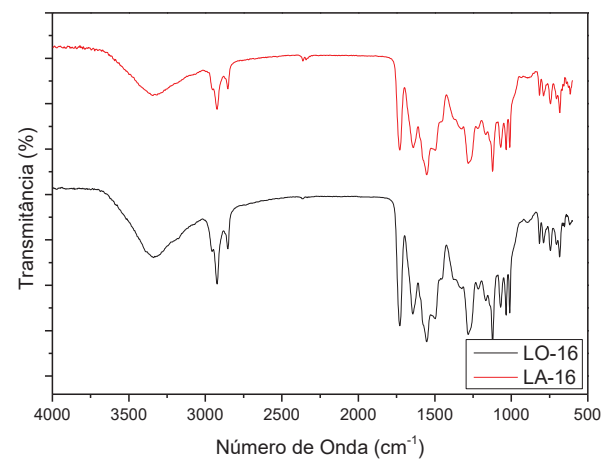
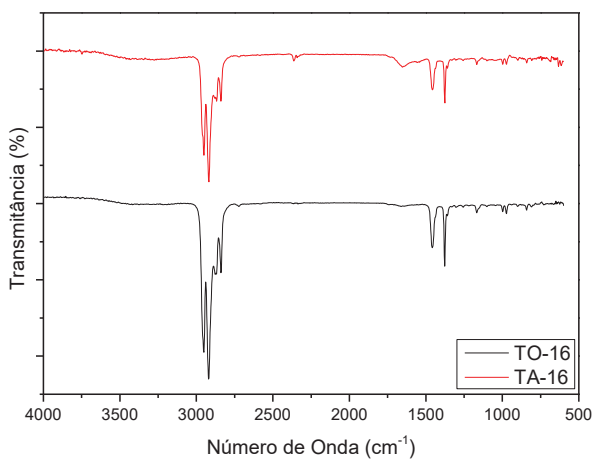
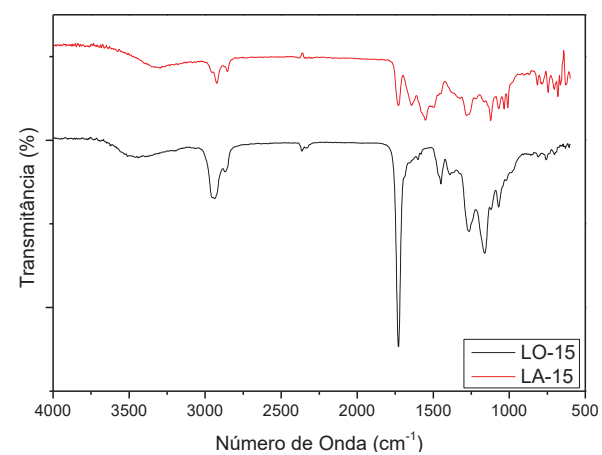
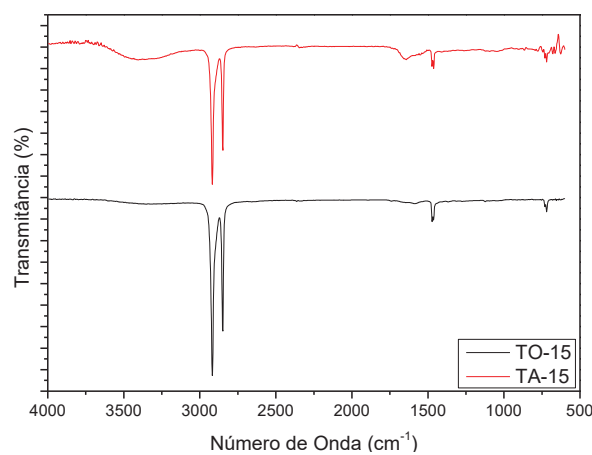
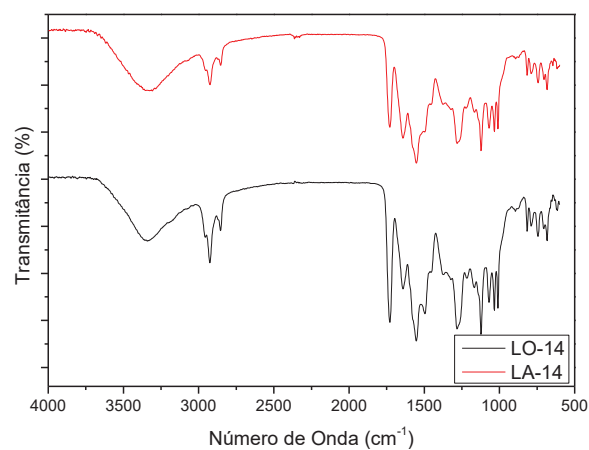
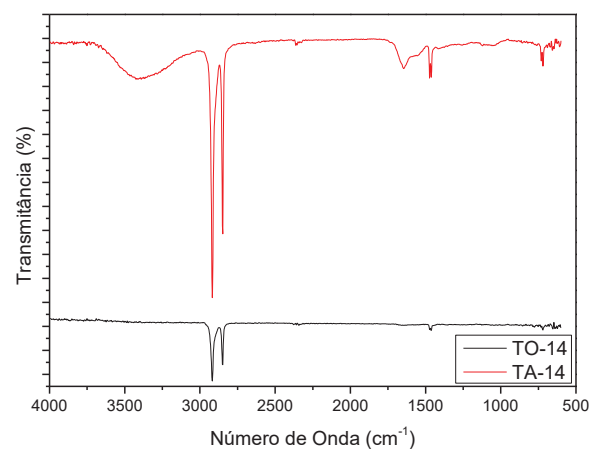
FIGURA B – ESPECTROS VIBRACIONAIS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO OBTIDOS PARA TODO O CONJUNTO AMOSTRAL ANALISADO

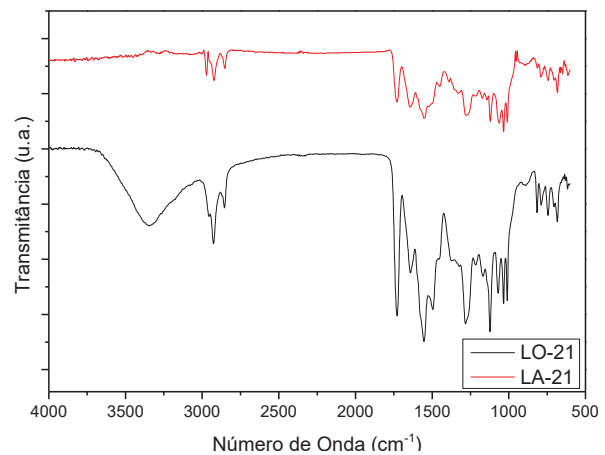
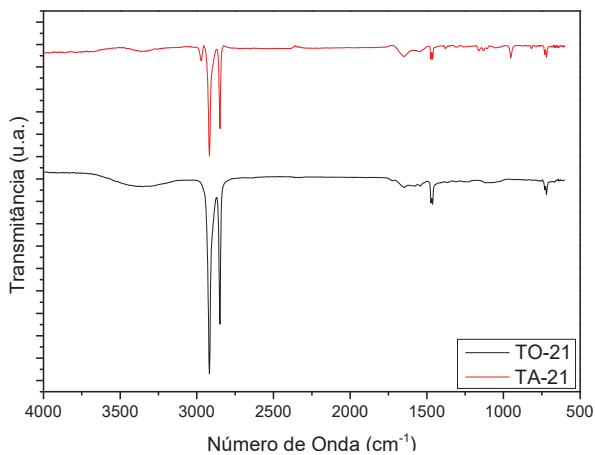
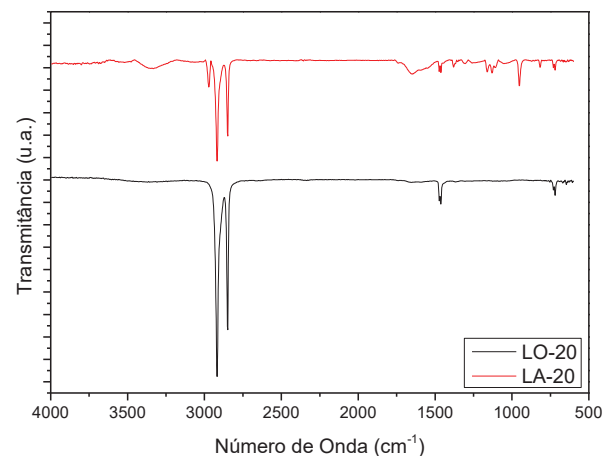
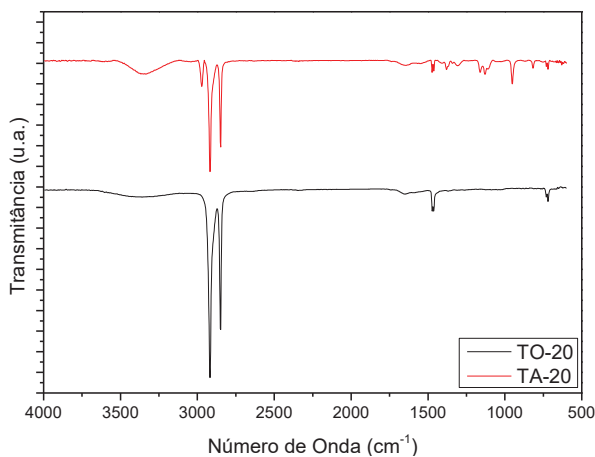
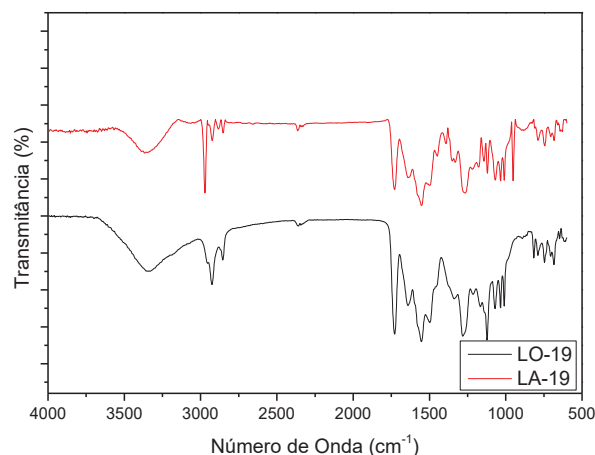
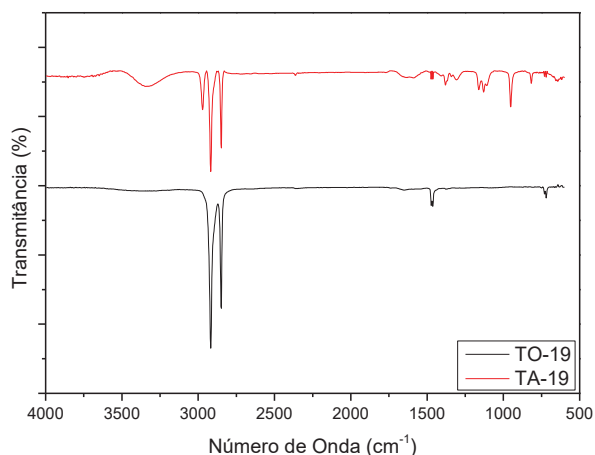
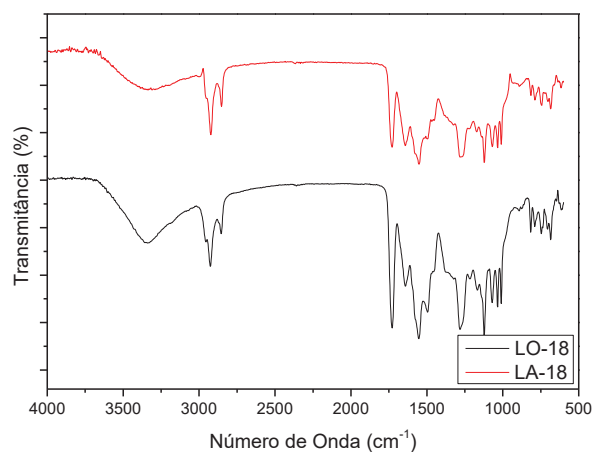
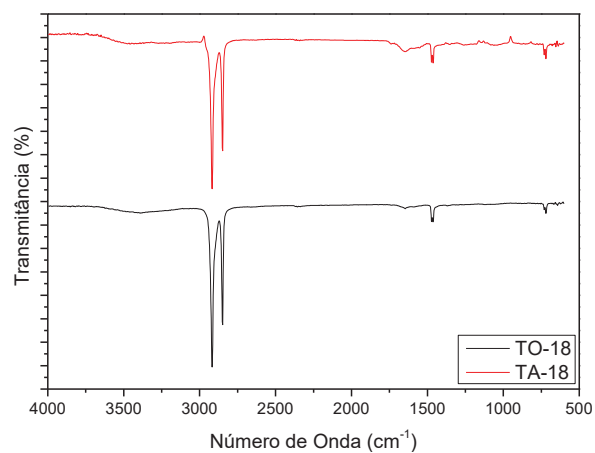


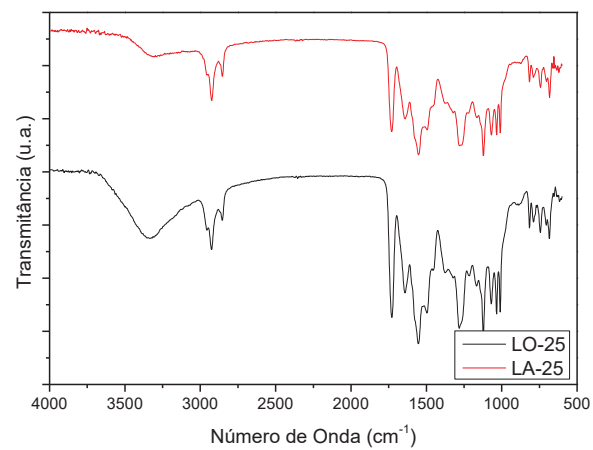
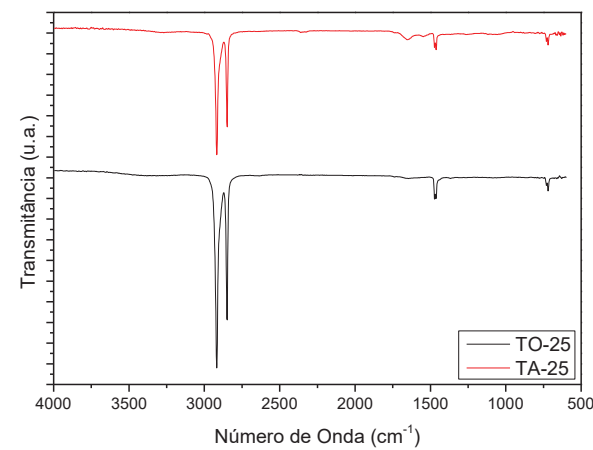
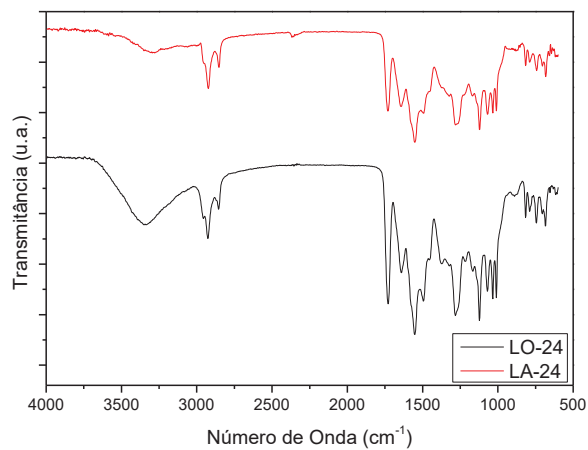
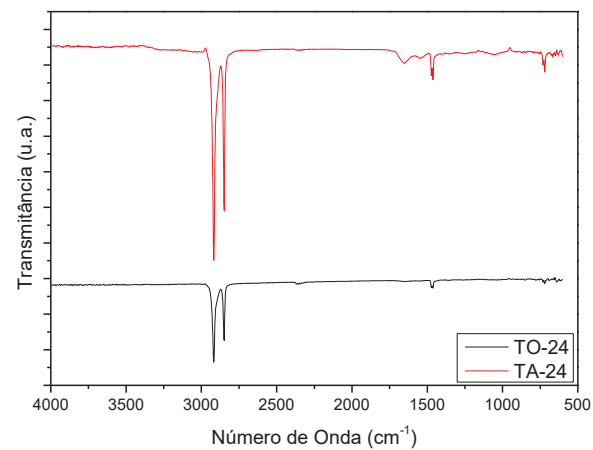
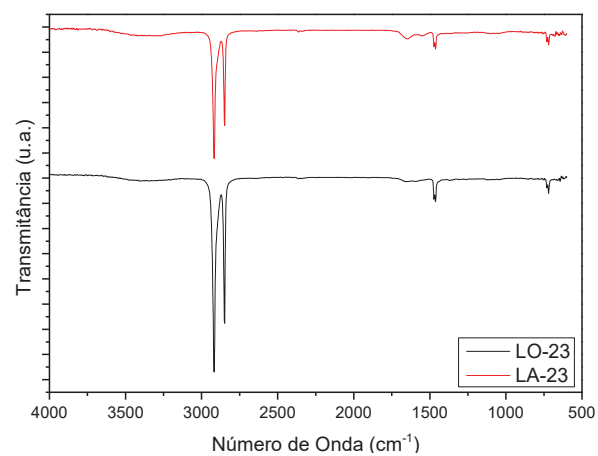
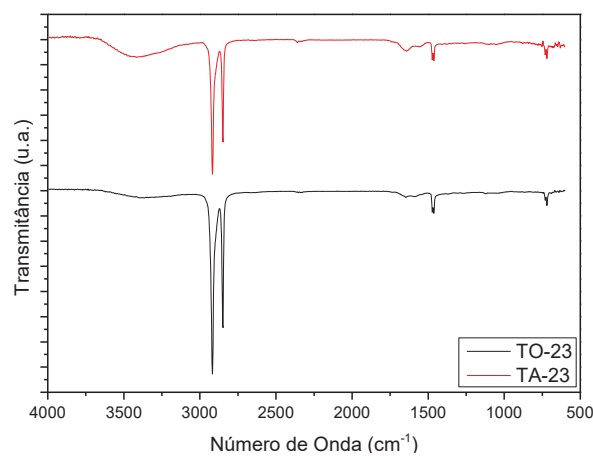
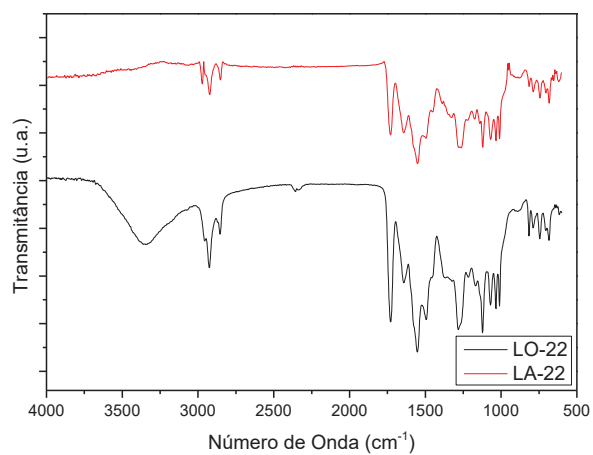
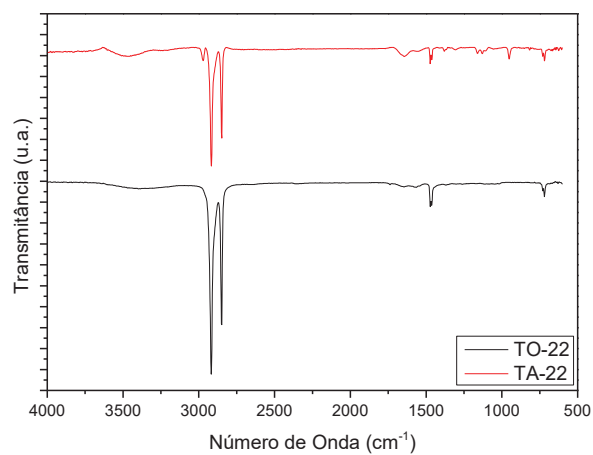


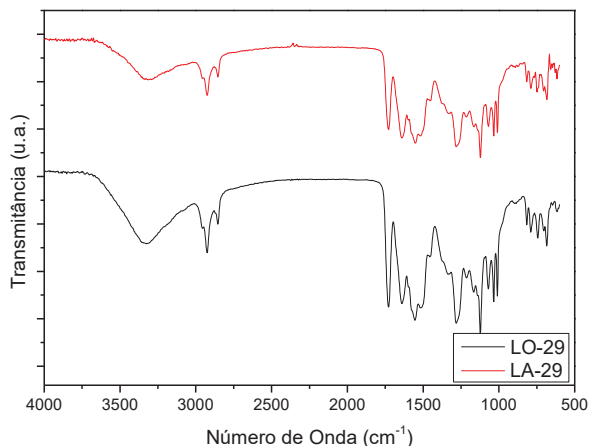
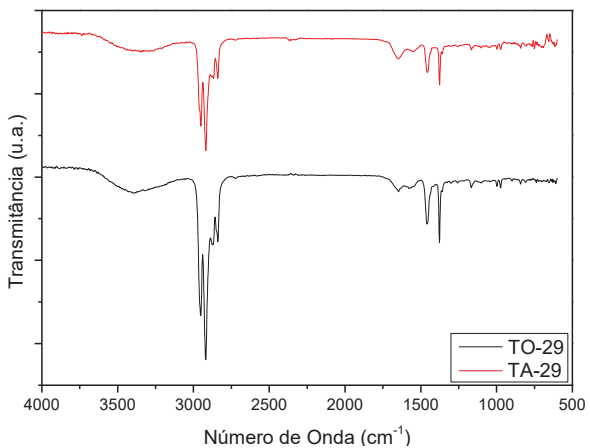
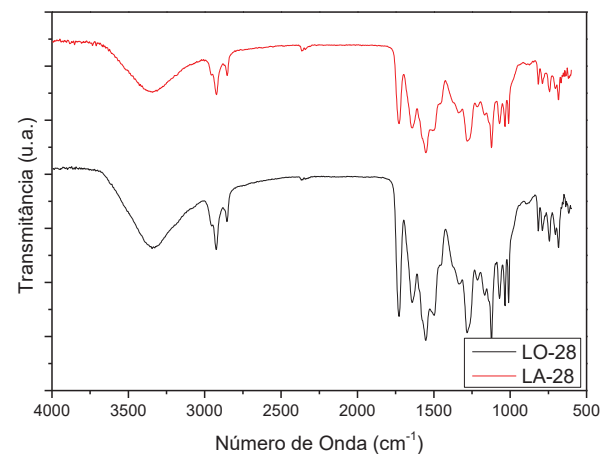
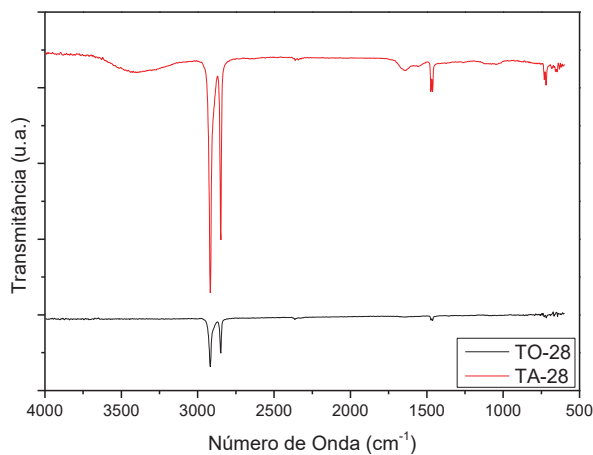
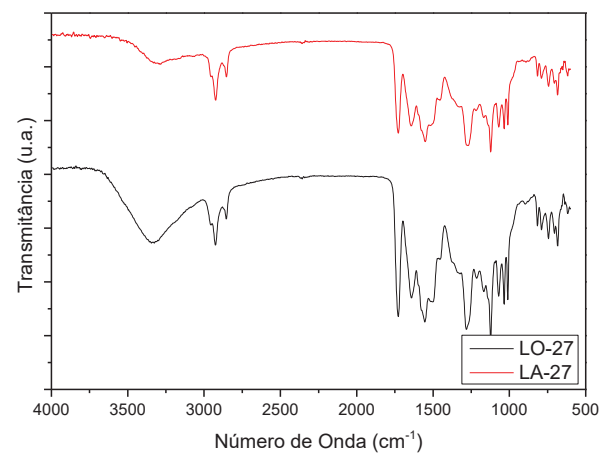
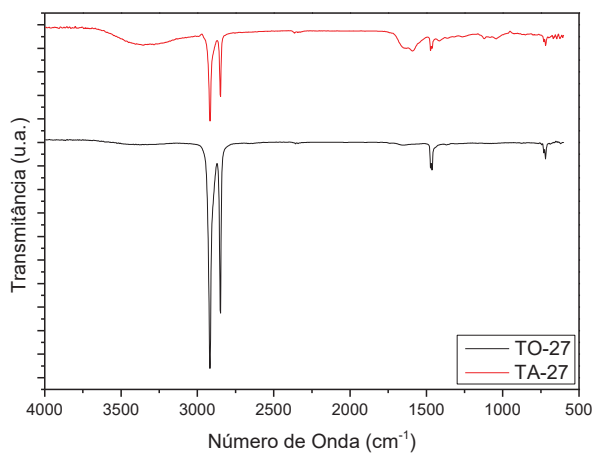
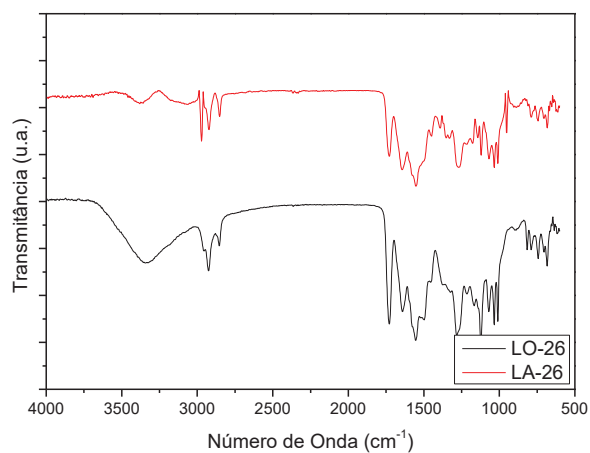
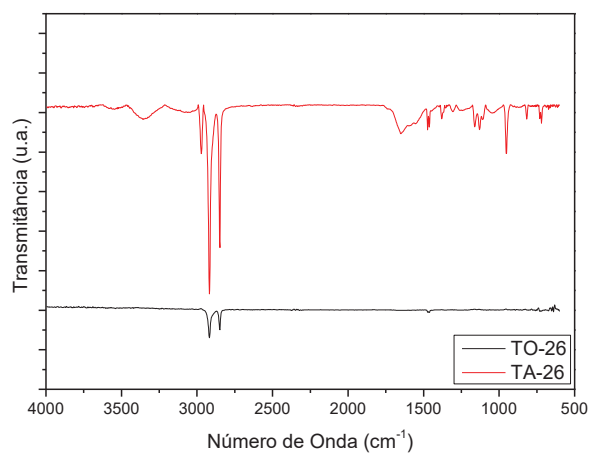


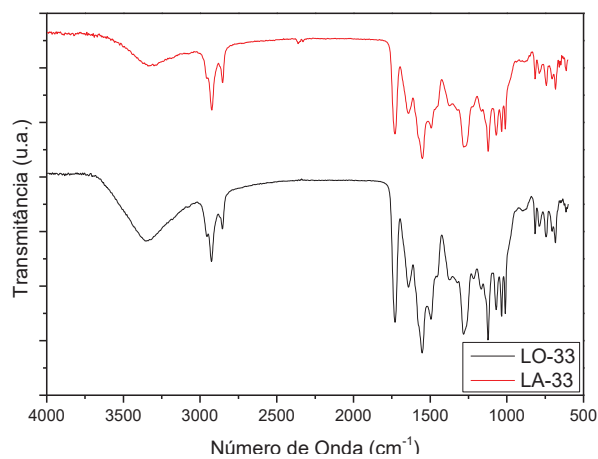
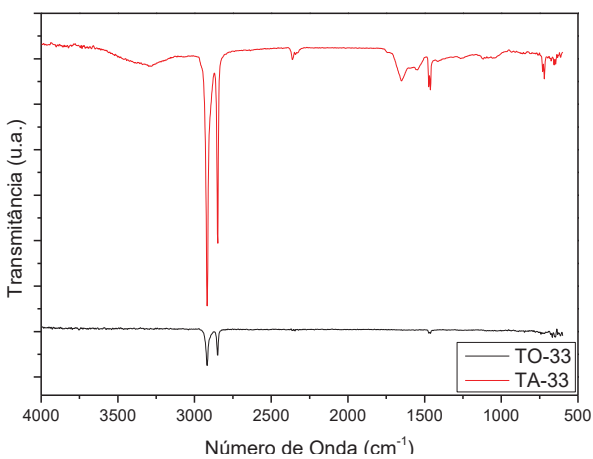
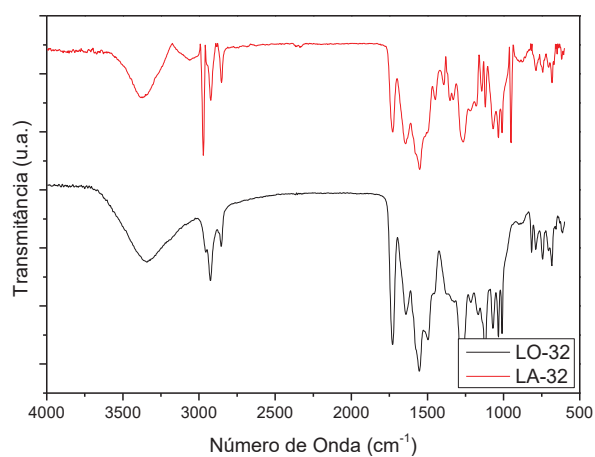
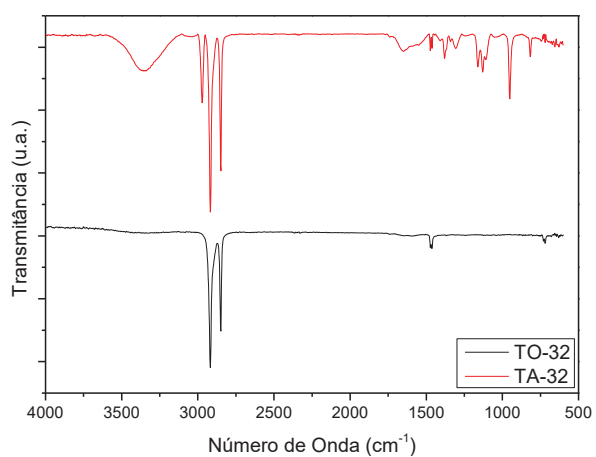
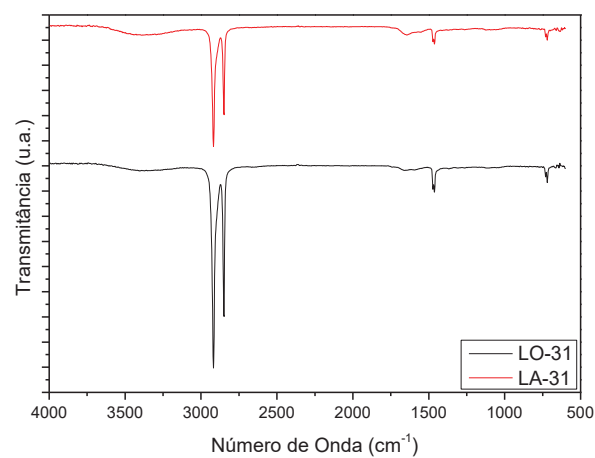
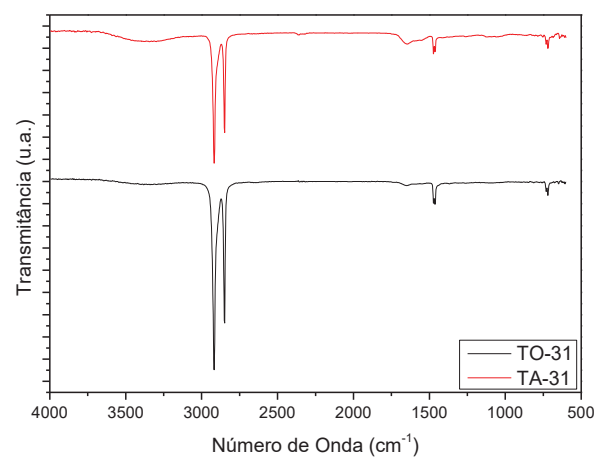
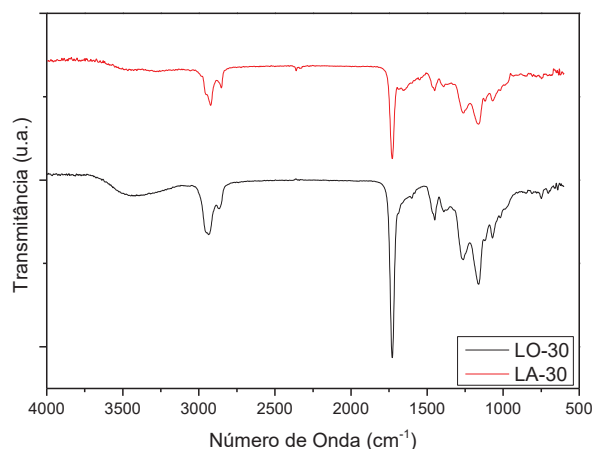
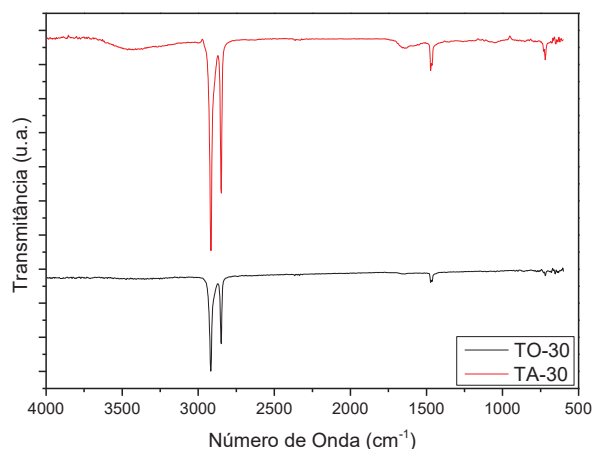


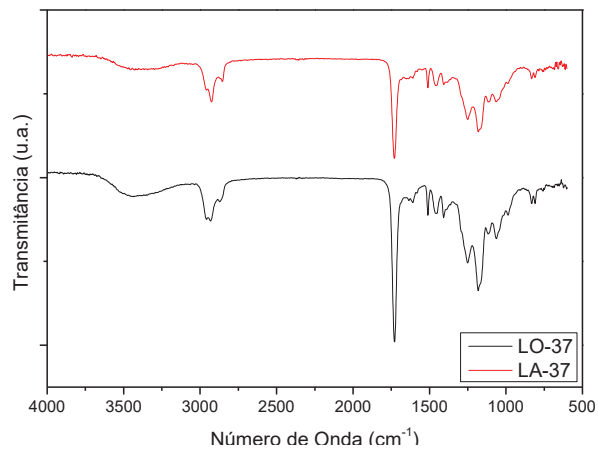
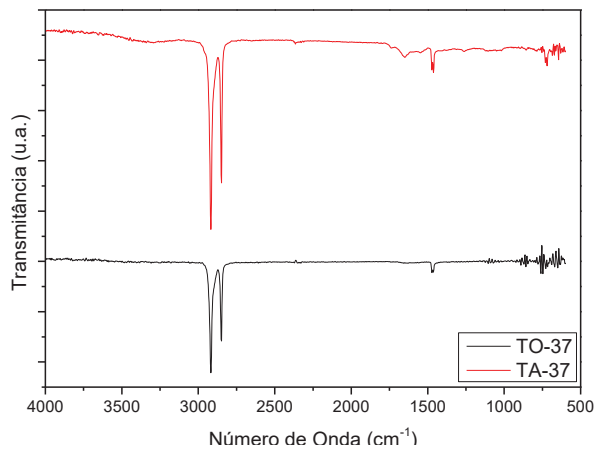
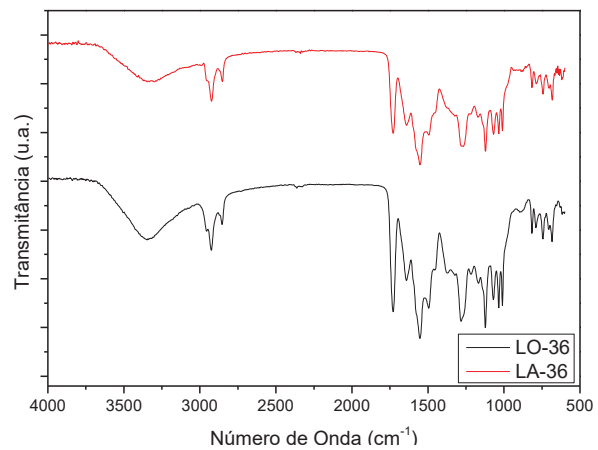
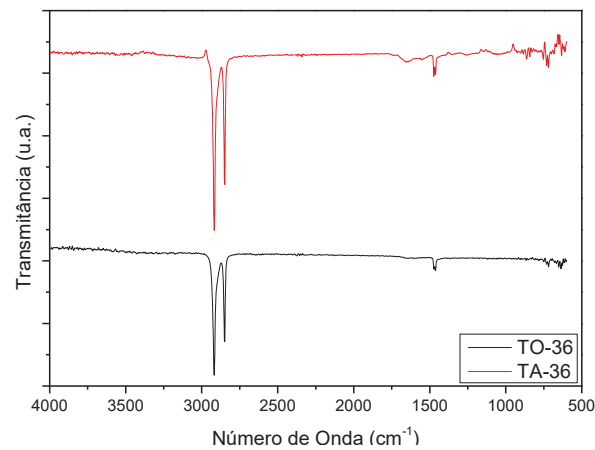
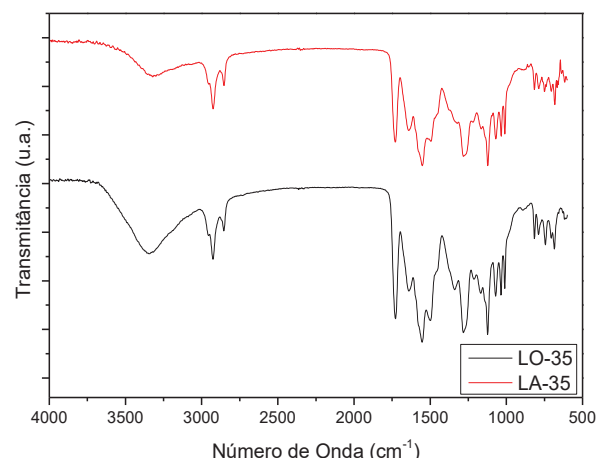
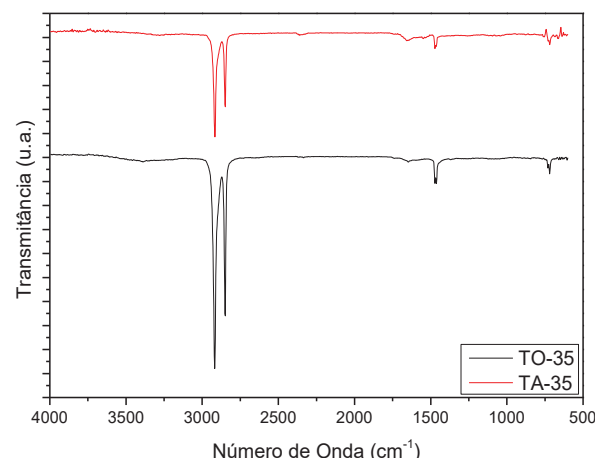
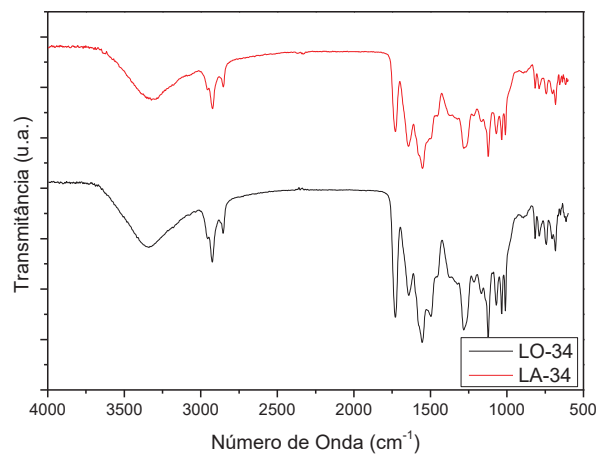
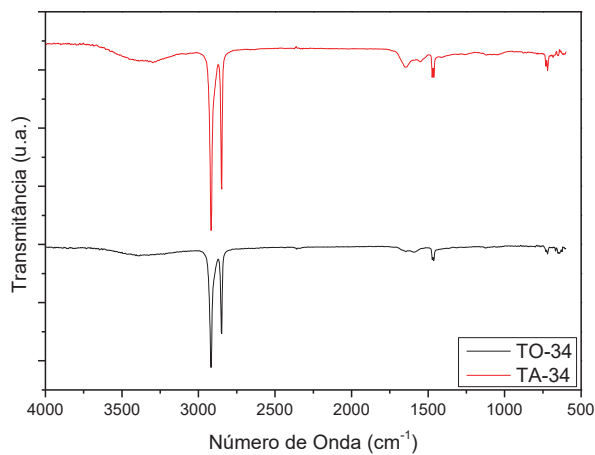


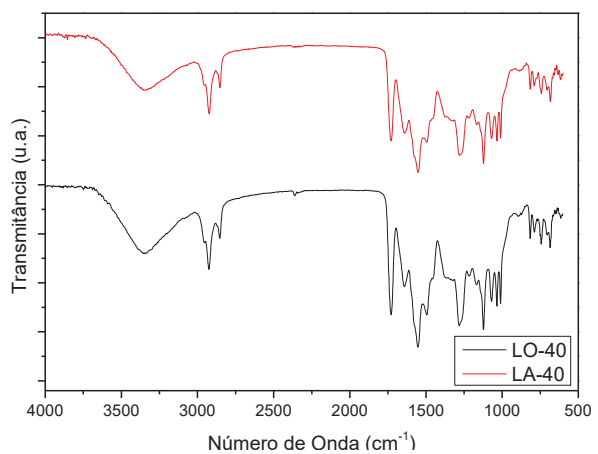
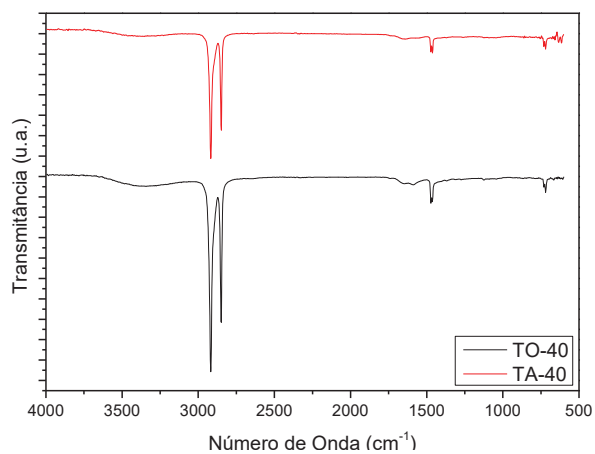
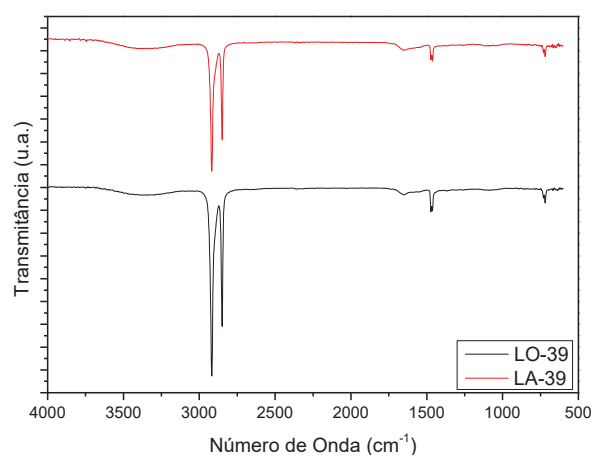
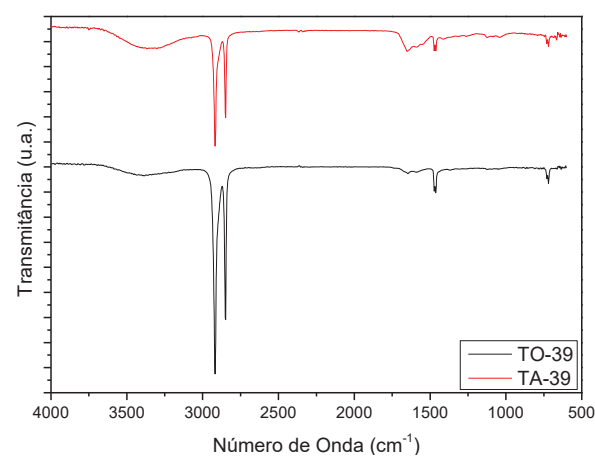
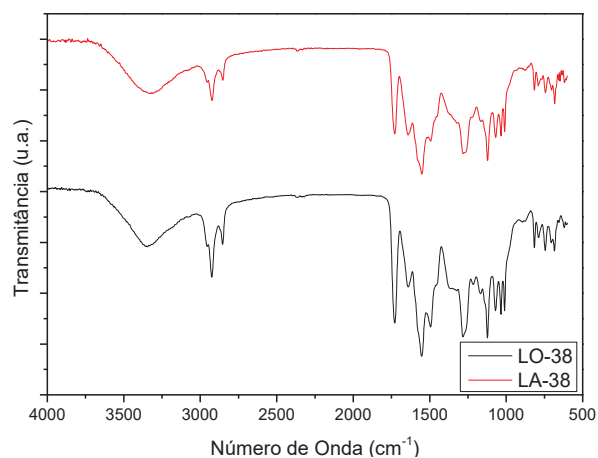
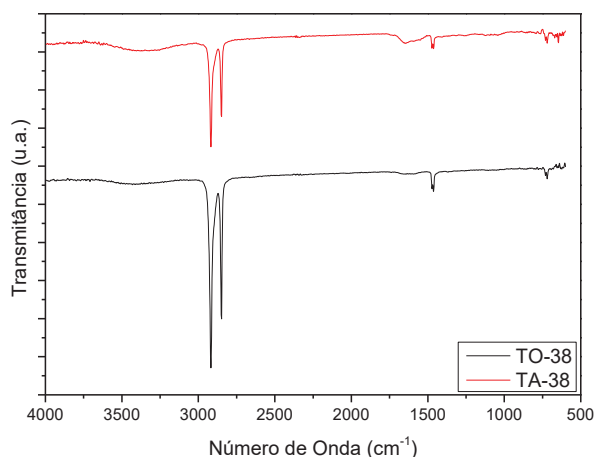




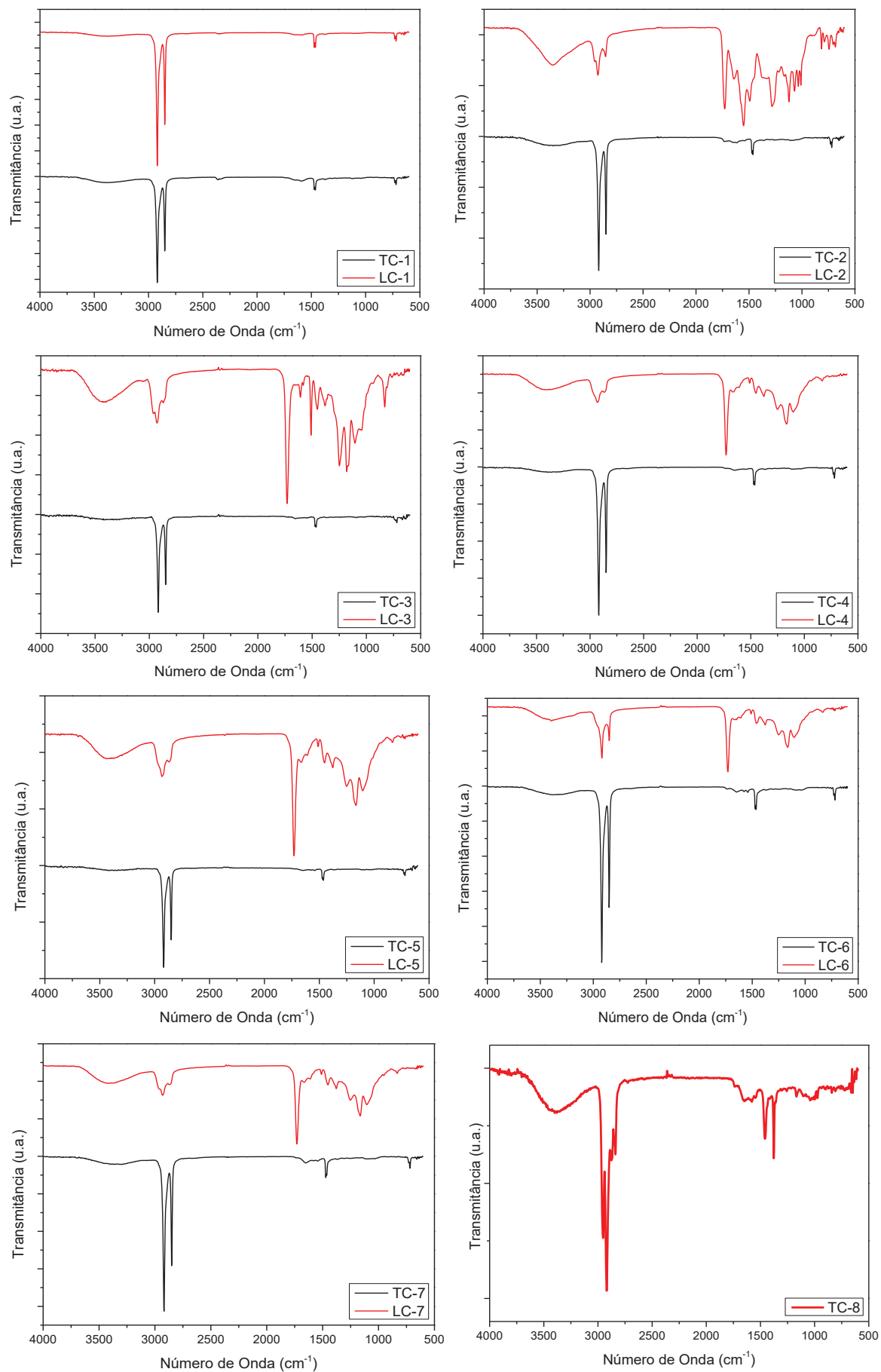




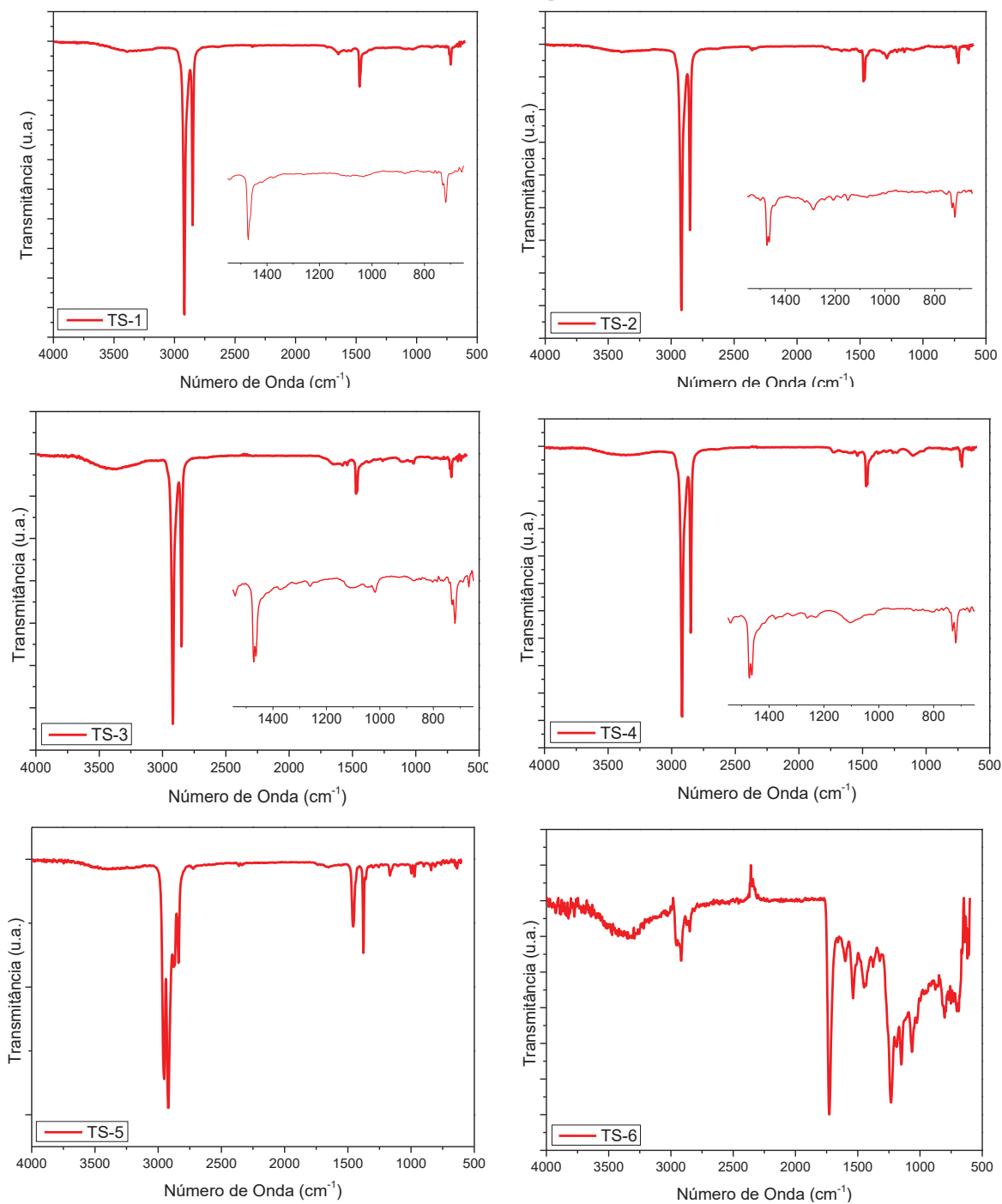


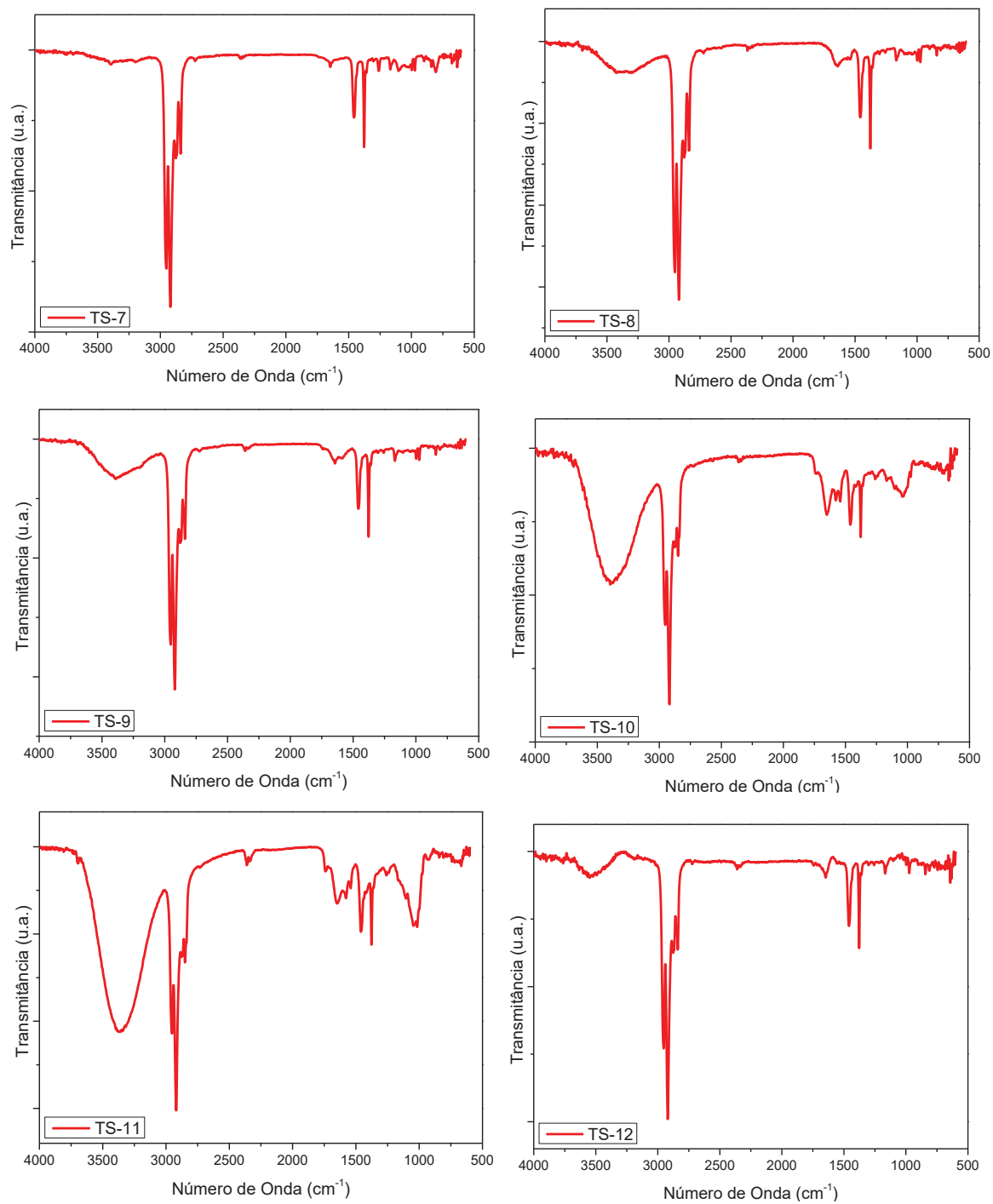


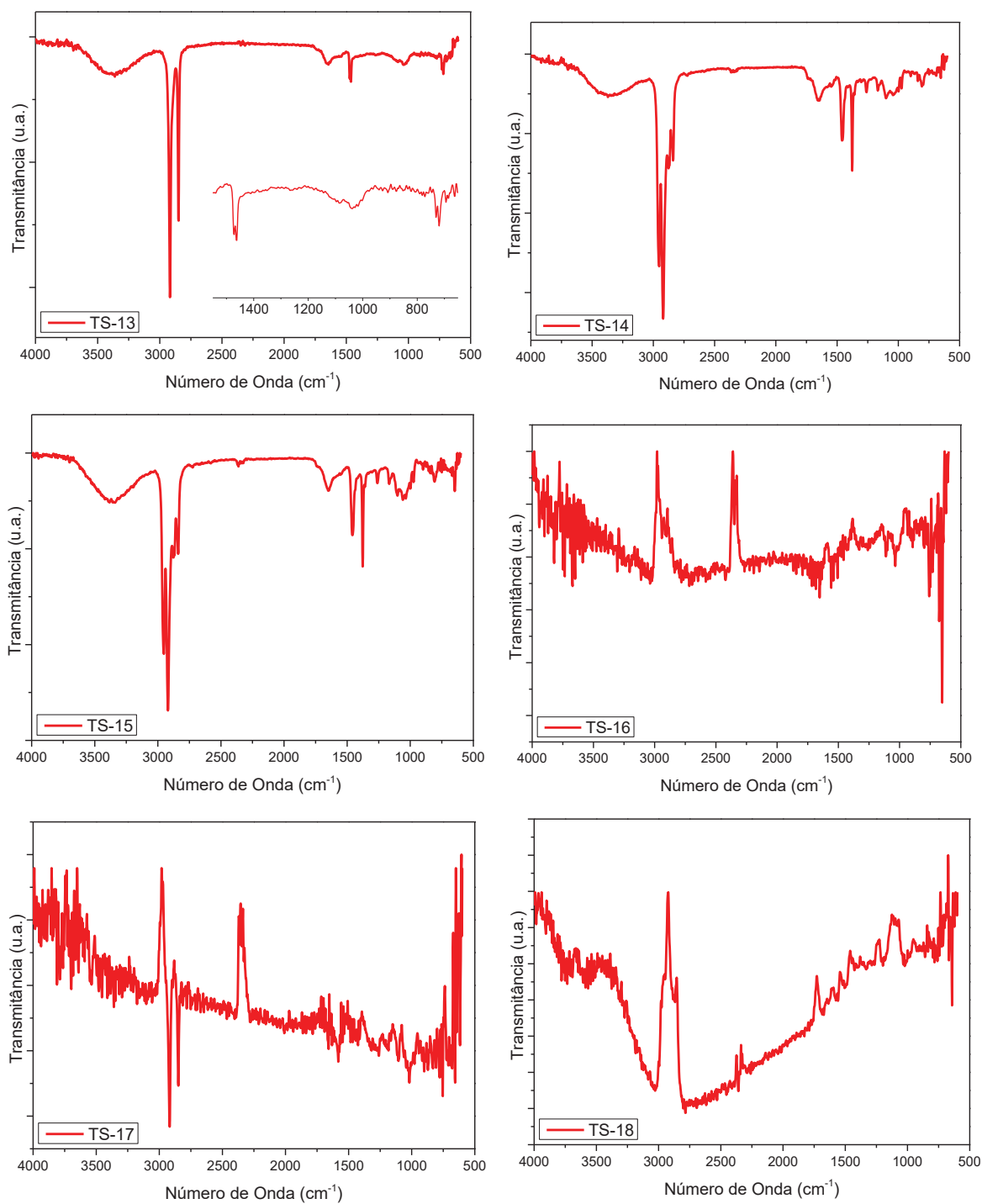
Amostras Compradas



Amostras Suspeitas





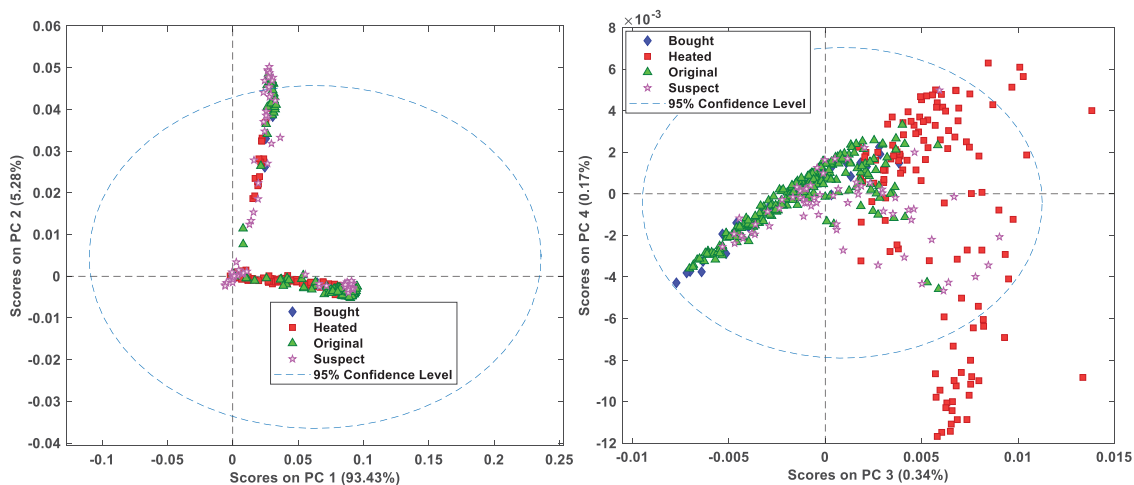


FONTE: A Autora (2022).

Tratamentos quimiométricos de dados obtidos por MIR

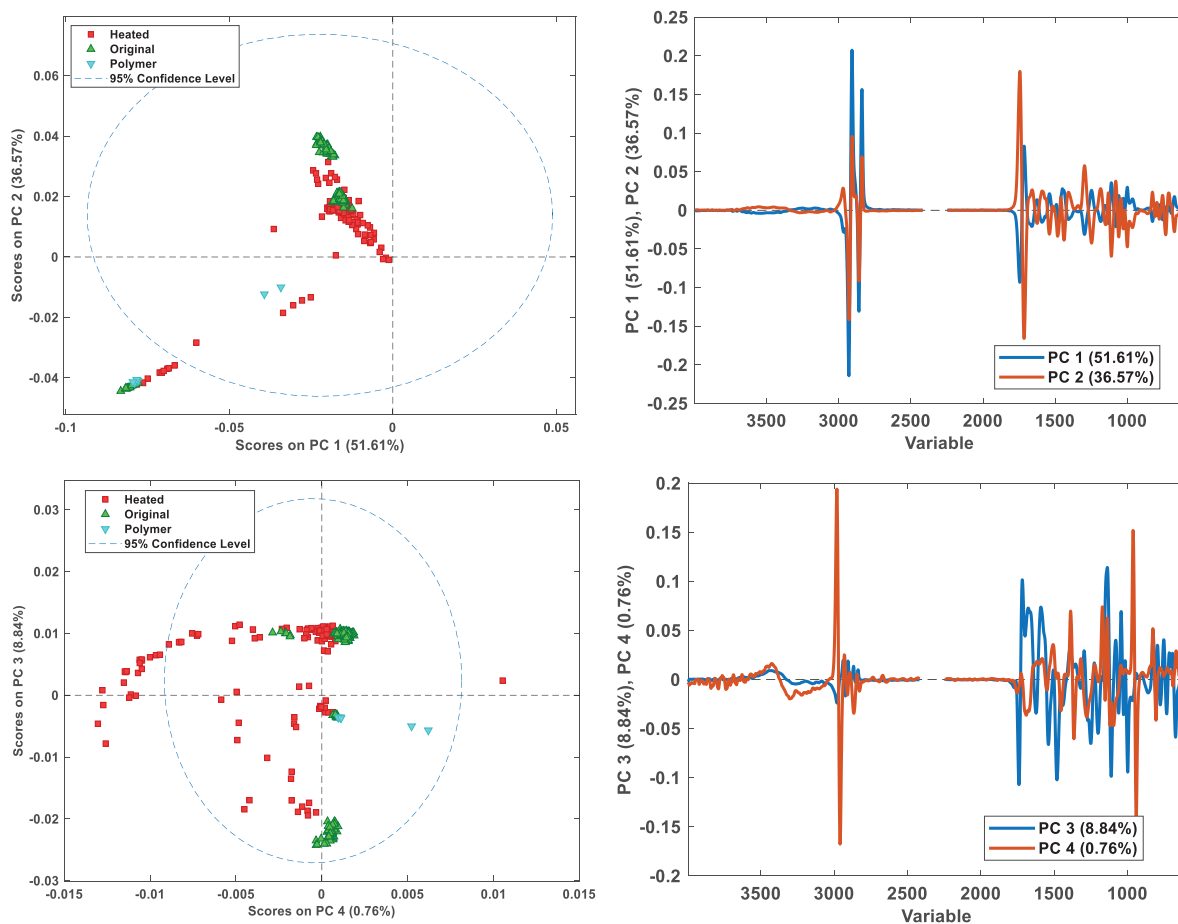
Os gráficos obtidos a partir da PCA, de dados obtidos por MIR, são apresentados nas FIGURAS C e D a seguir.

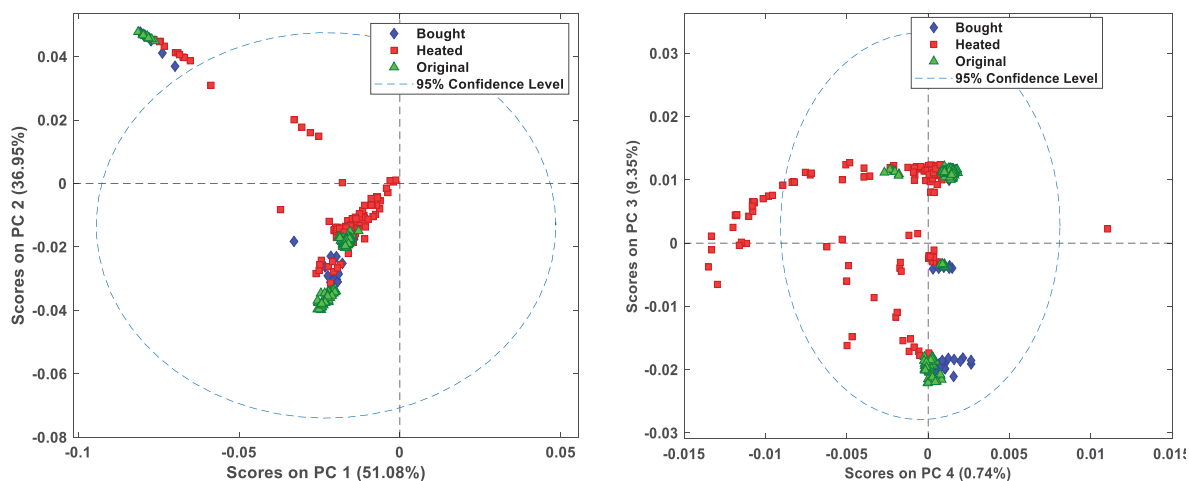
FIGURA C – GRÁFICOS DE ESCORES DE DADOS OBTIDOS POR MIR PARA AMOSTRAS DE TAMPAS



FONTE: A autora (2022).

FIGURA D – GRÁFICOS DE ESCORES E DE *LOADINGS* DE DADOS OBTIDOS POR MIR PARA AMOSTRAS DE LACRES



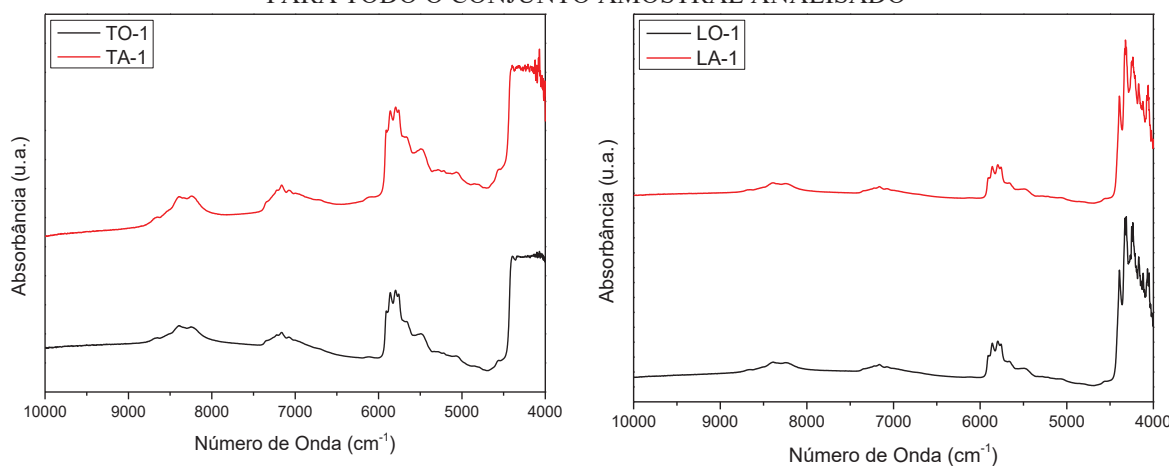


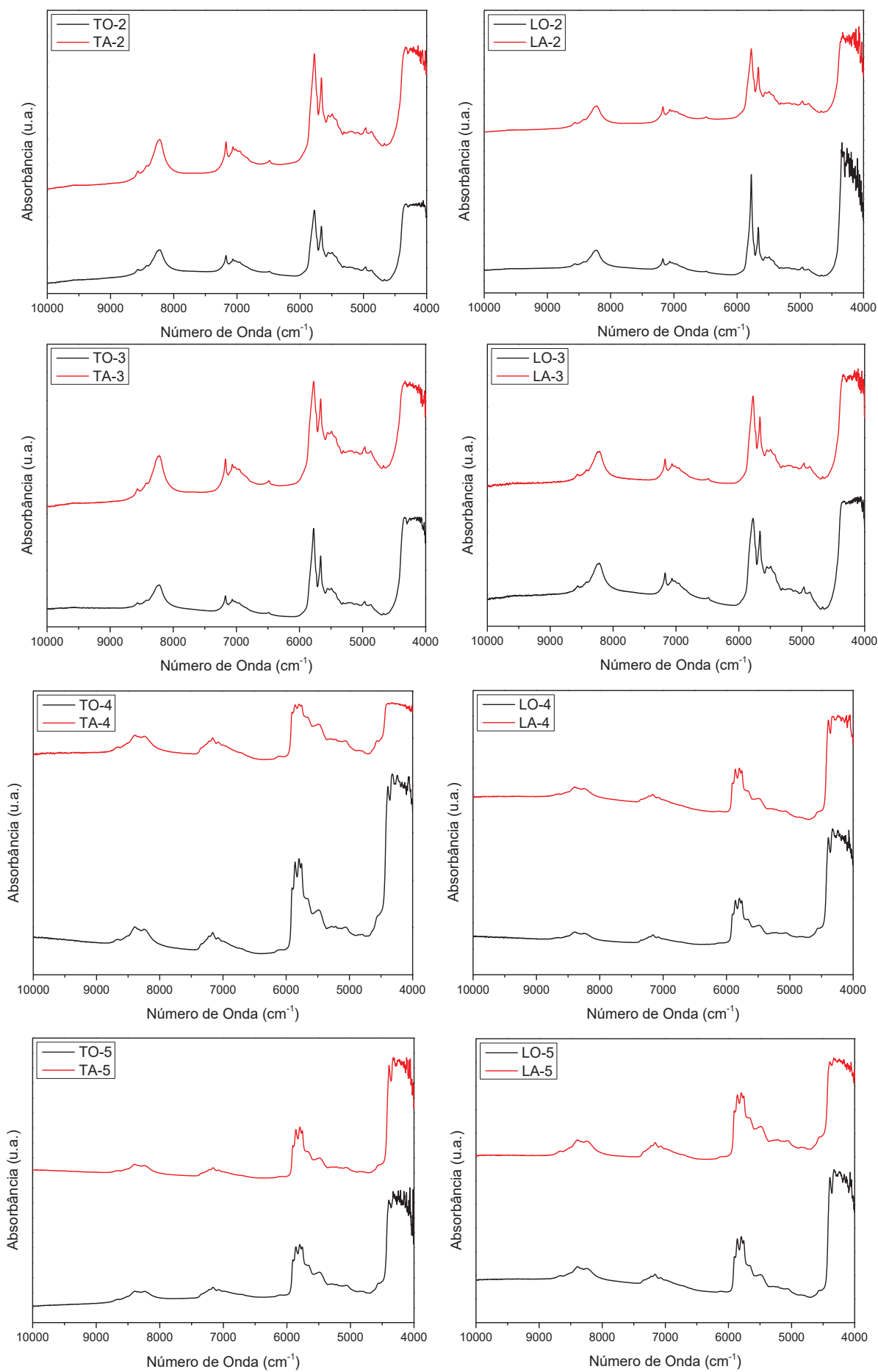
FONTE: A autora (2022).

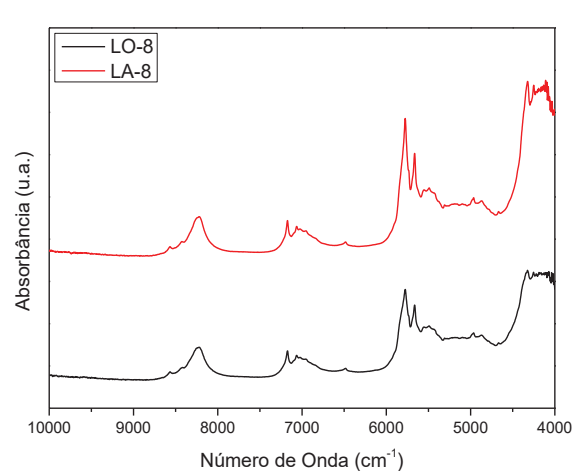
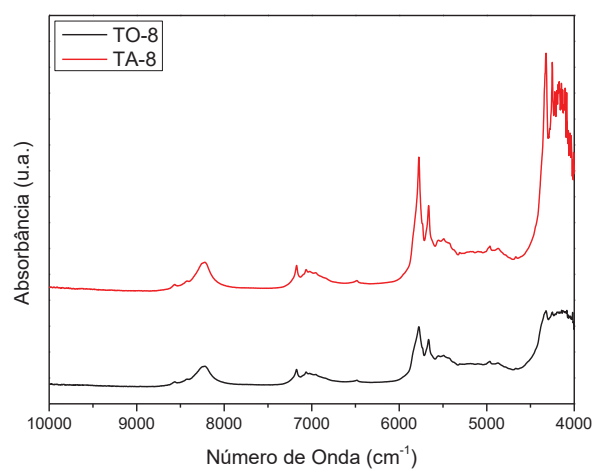
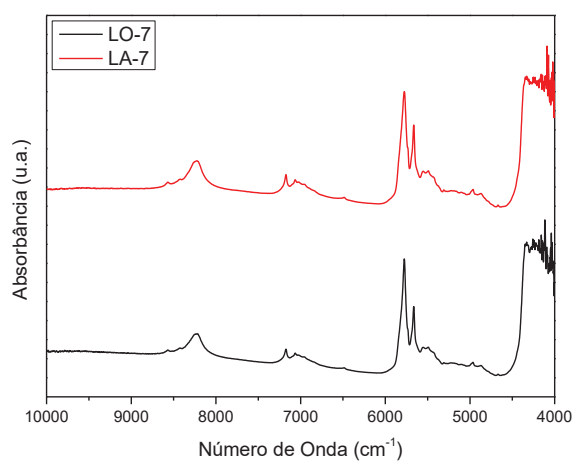
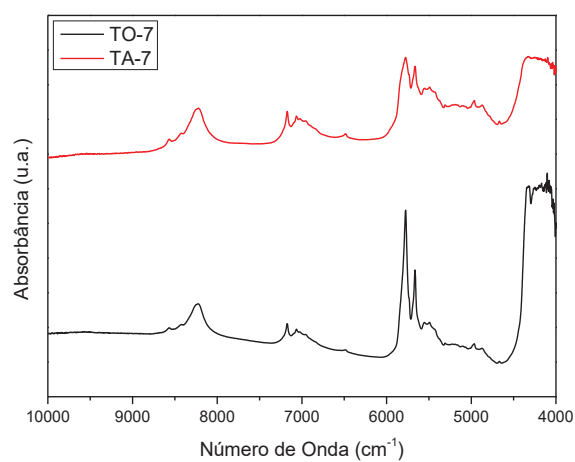
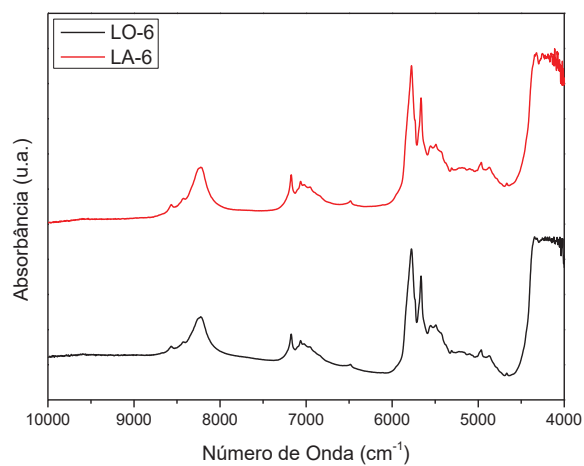
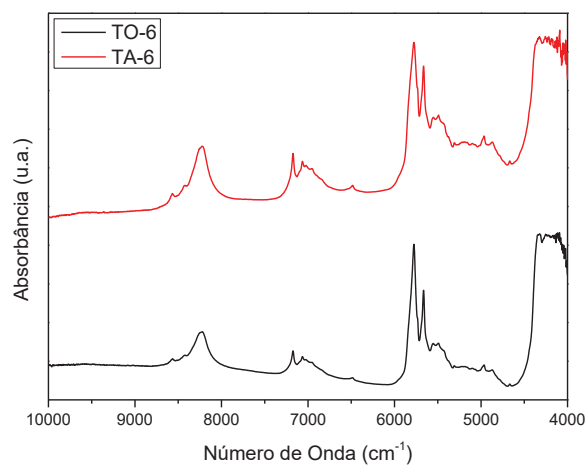
Espectroscopia na região do Infravermelho próximo

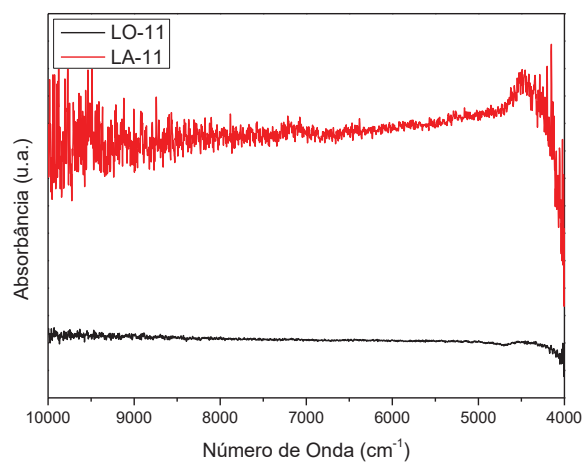
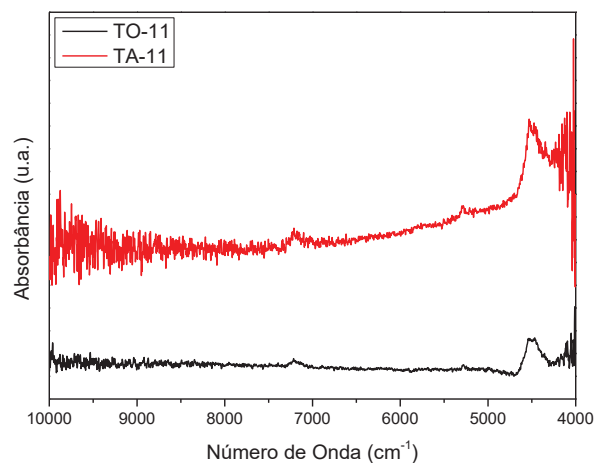
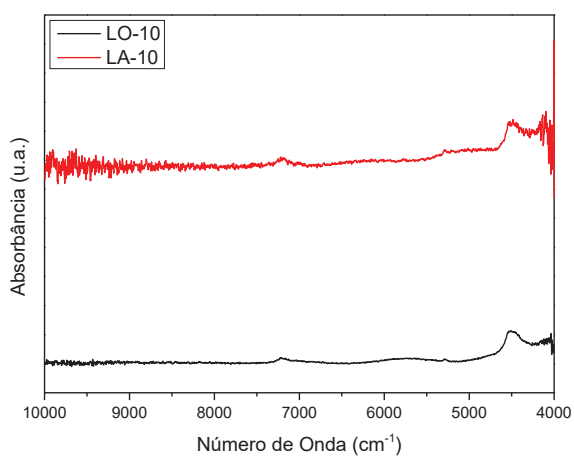
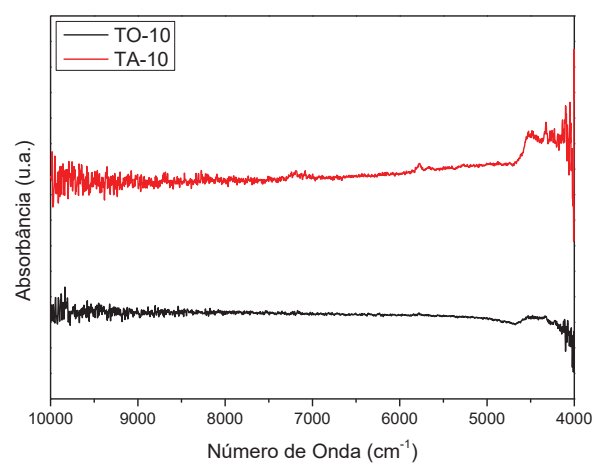
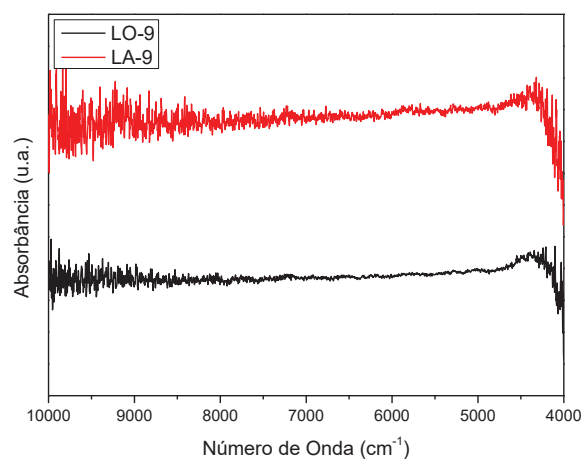
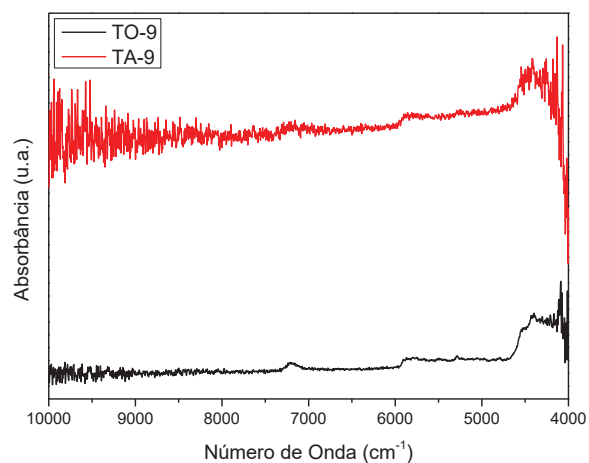
Os espectros vibracionais obtidos na região do infravermelho próximo para todo o conjunto amostral analisado (TO – tampas originais, TA – tampas aquecidas, TC – tampas compradas, TS – tampas suspeitas, LO – lacres originais, LA – lacres aquecidos, LC – lacres comprados) são apresentados na FIGURA E.

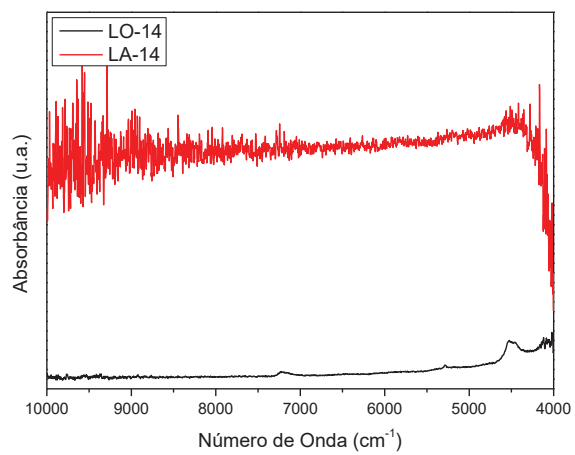
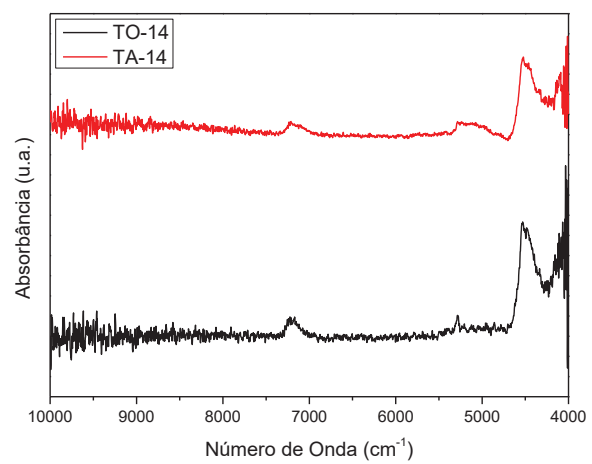
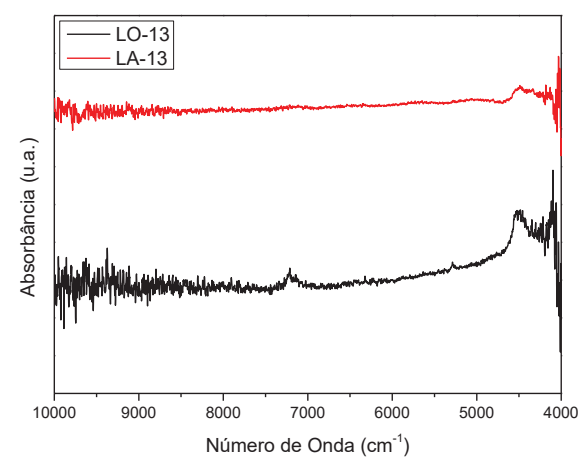
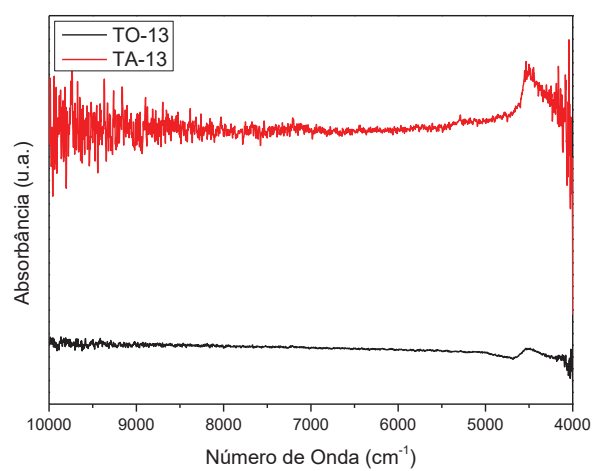
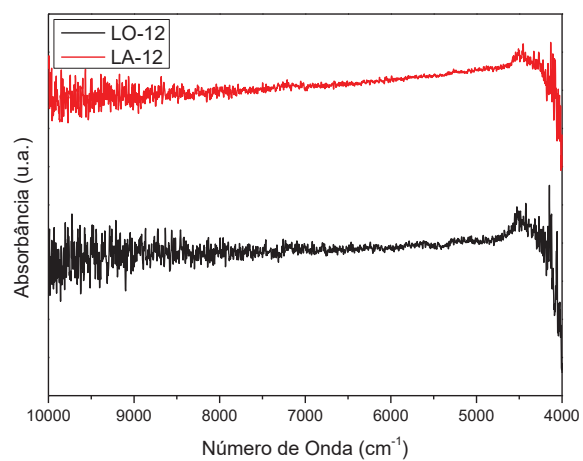
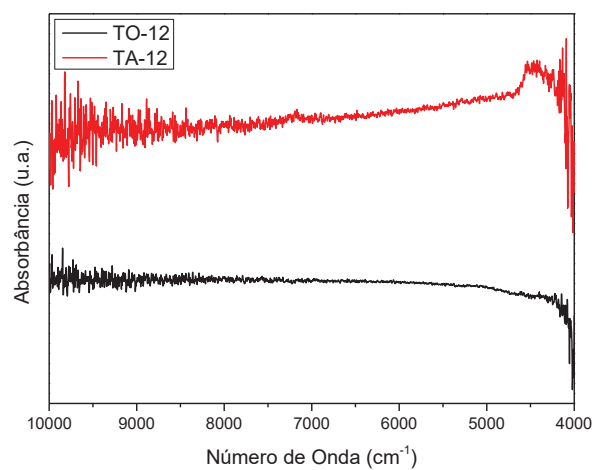
FIGURA E – ESPECTROS VIBRACIONAIS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO OBTIDOS PARA TODO O CONJUNTO AMOSTRAL ANALISADO

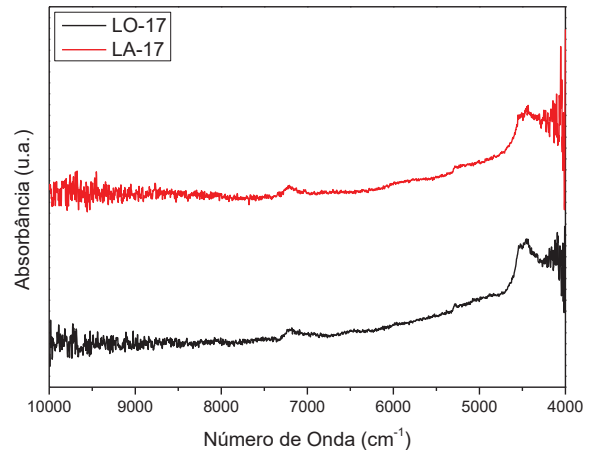
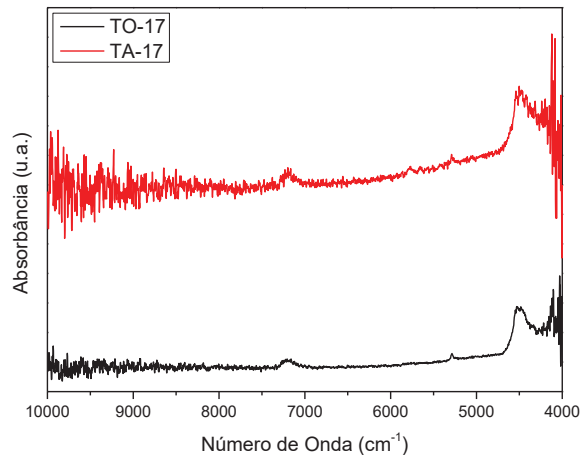
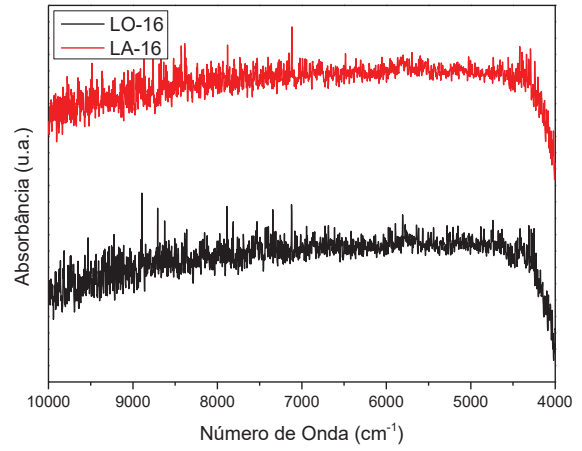
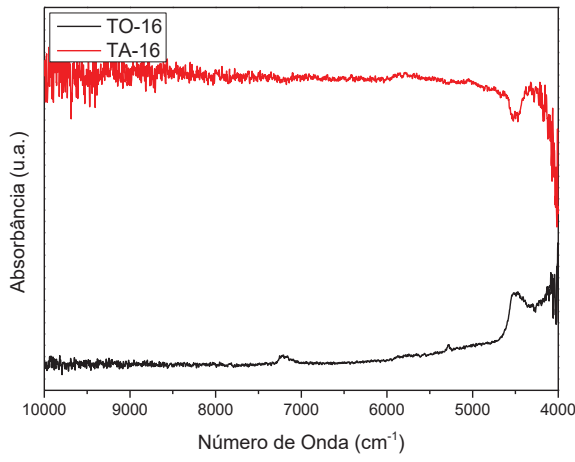
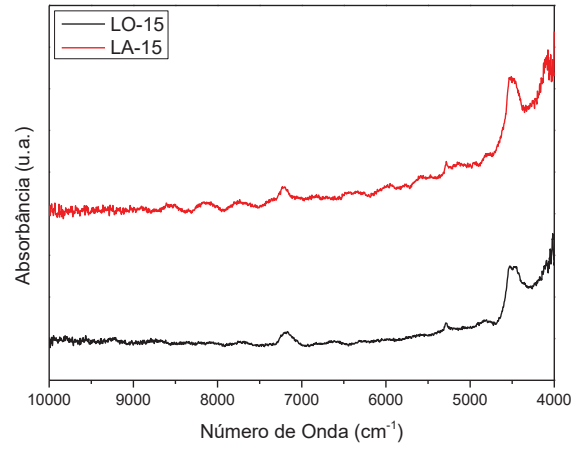
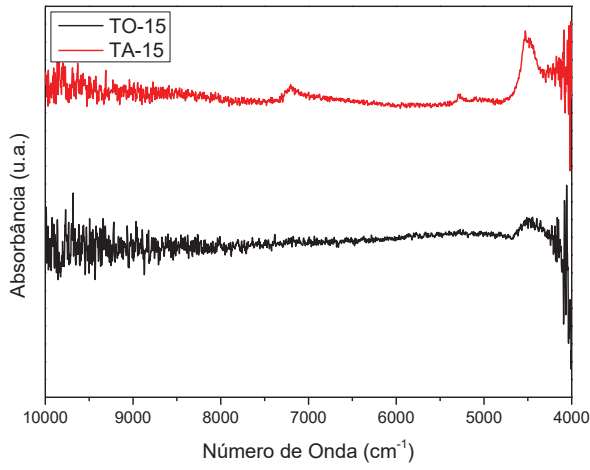


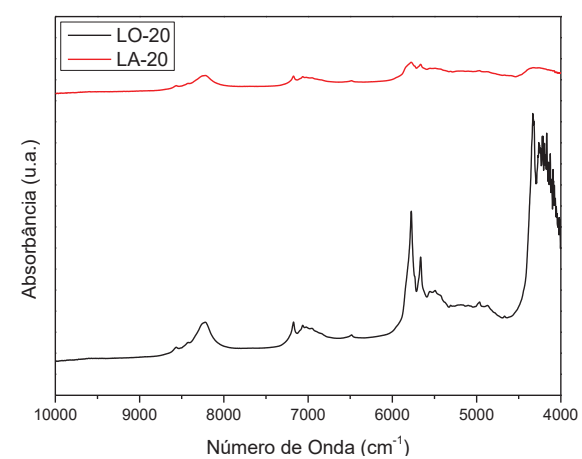
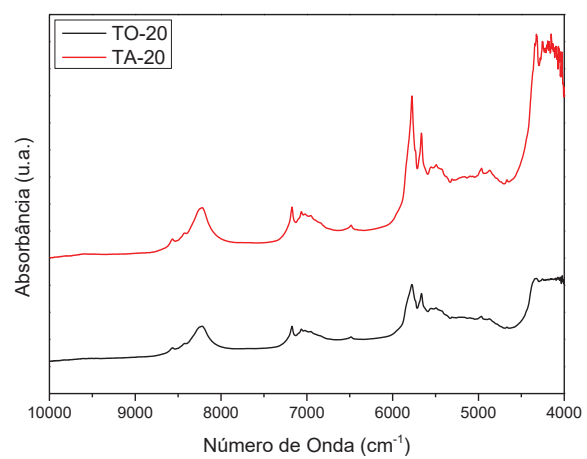
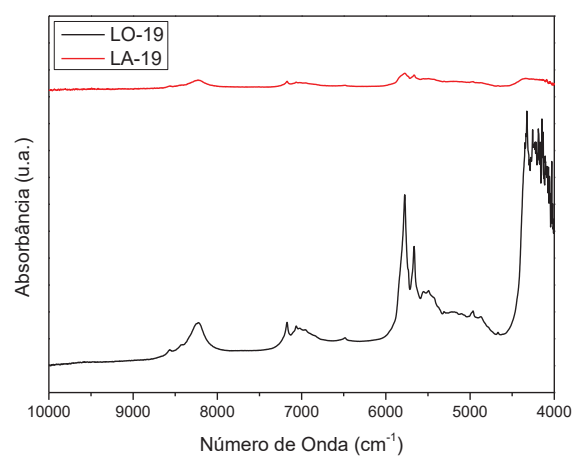
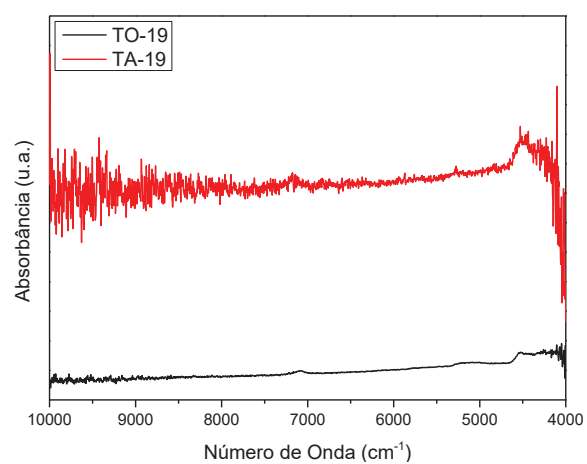
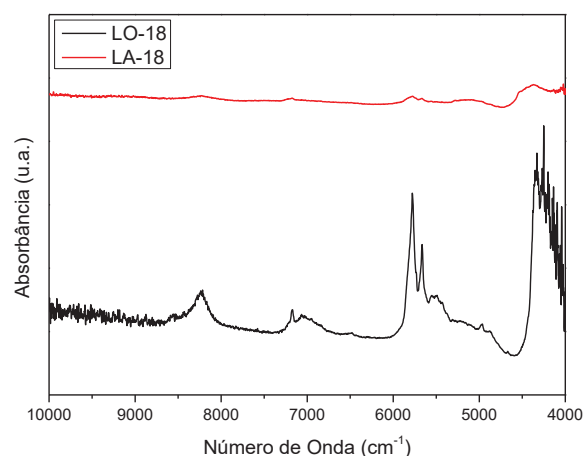
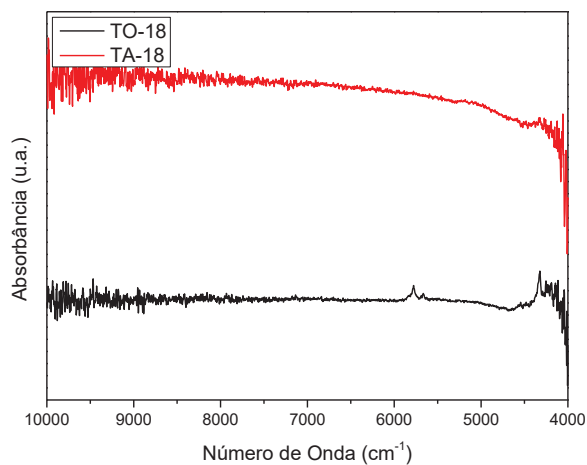


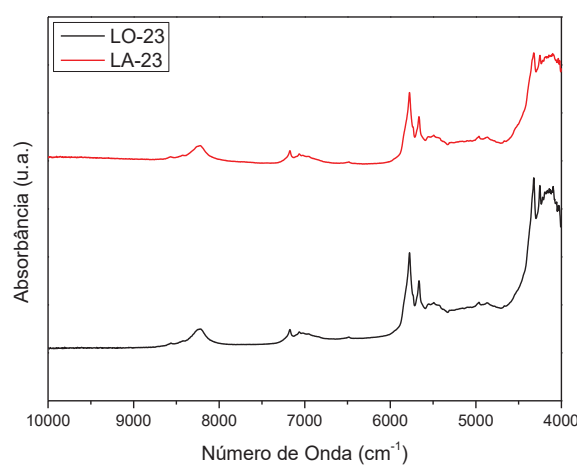
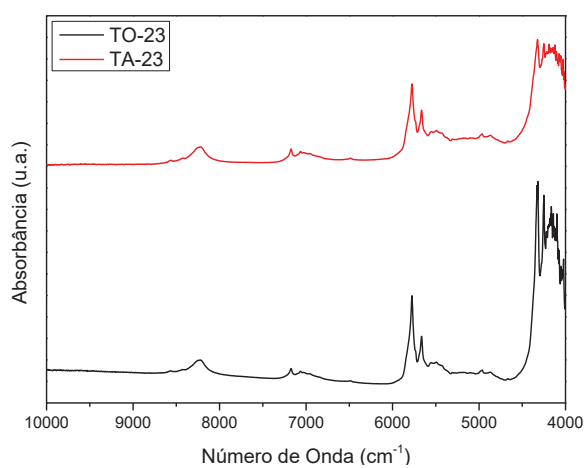
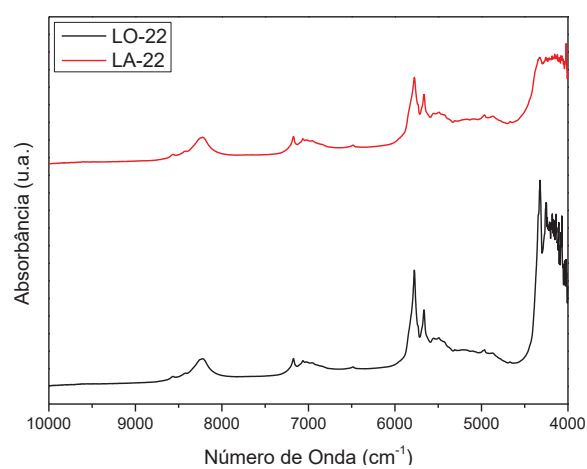
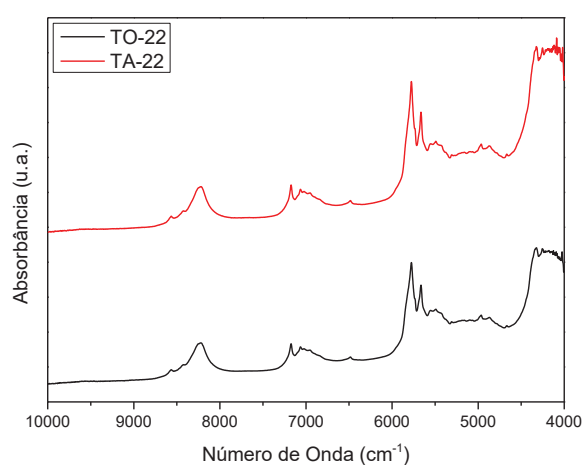
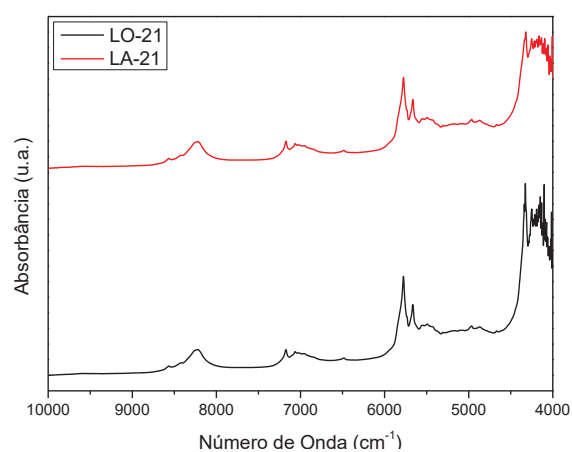
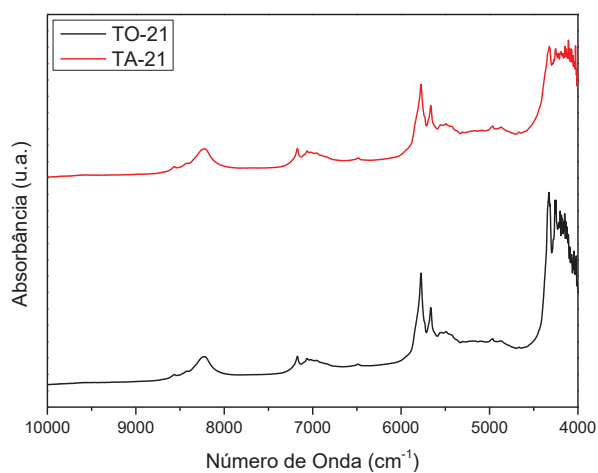


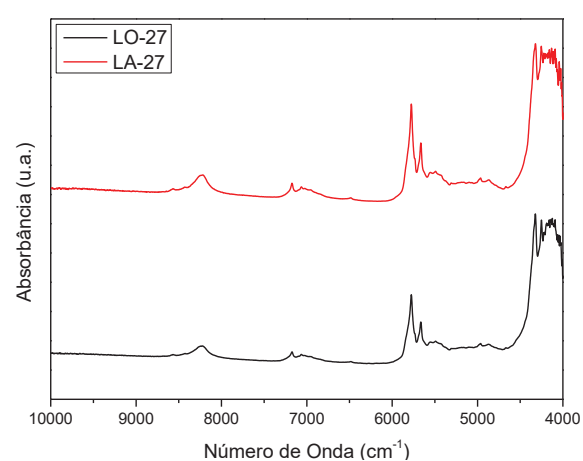
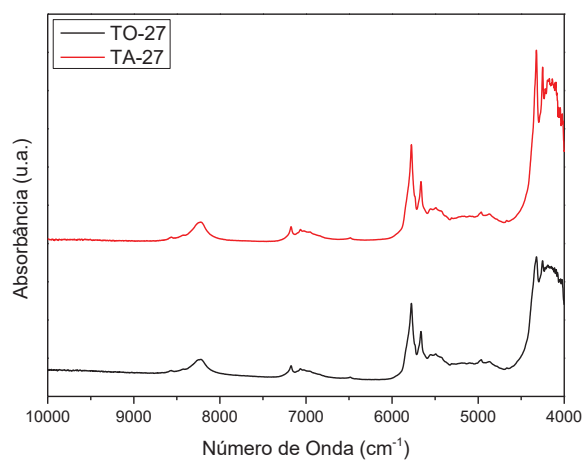
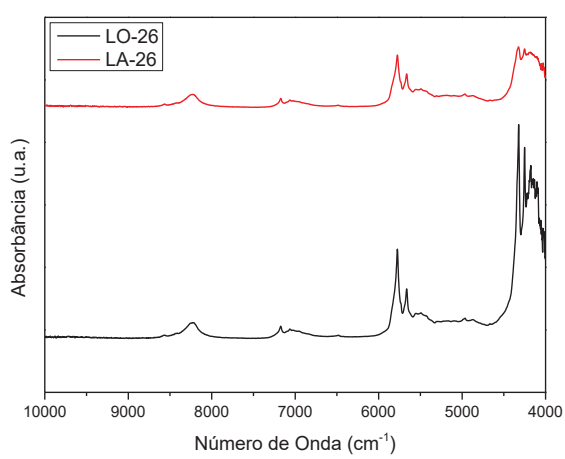
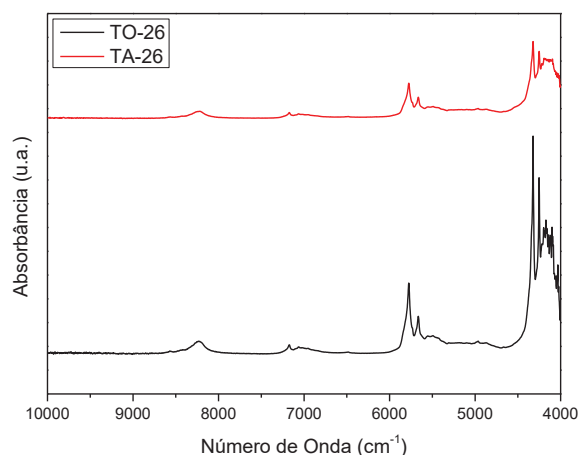
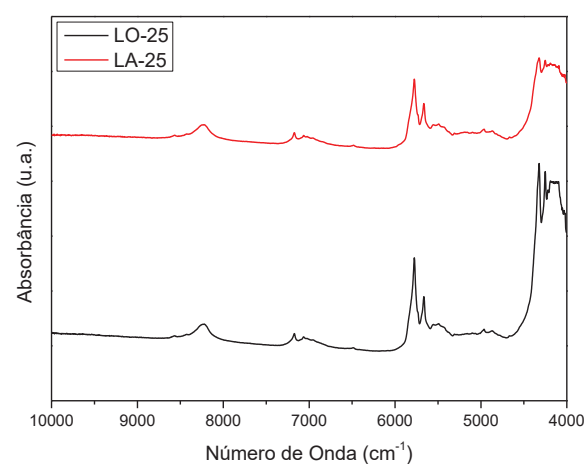
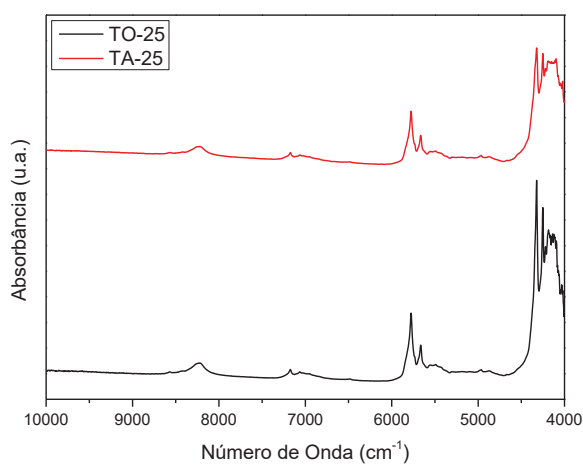
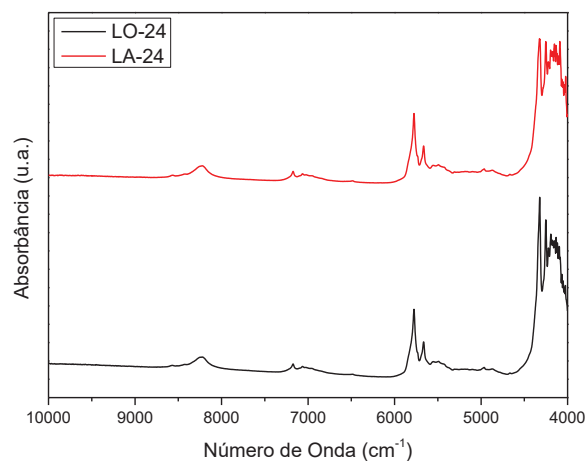
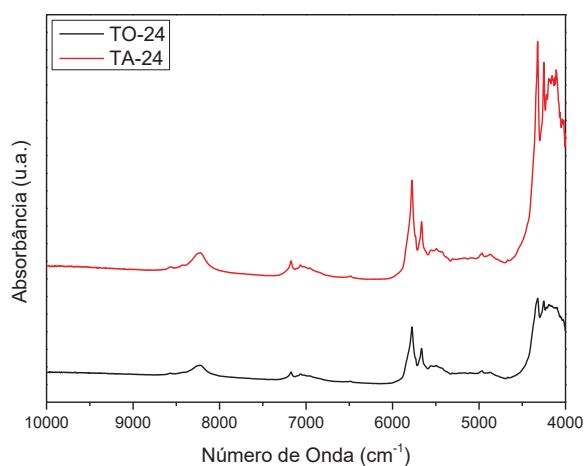


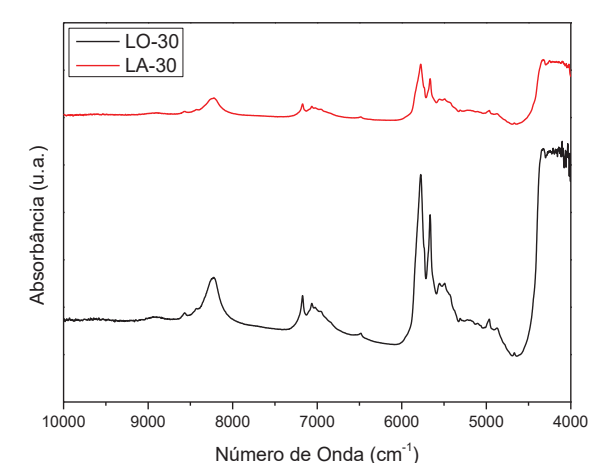
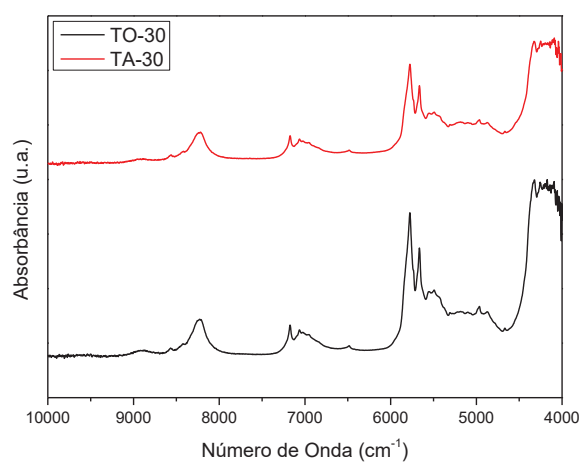
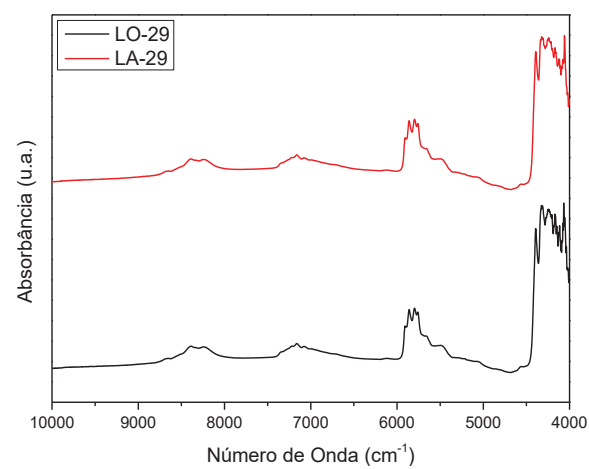
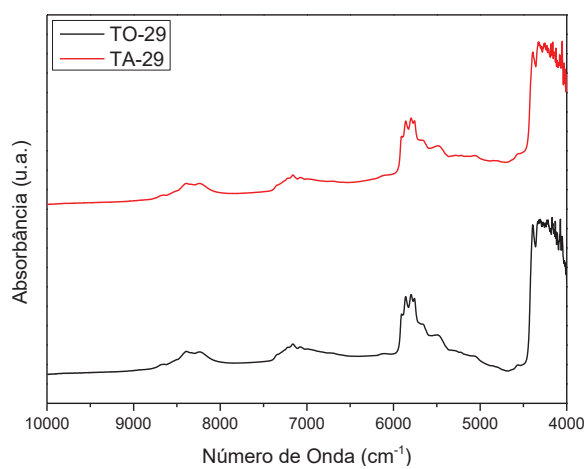
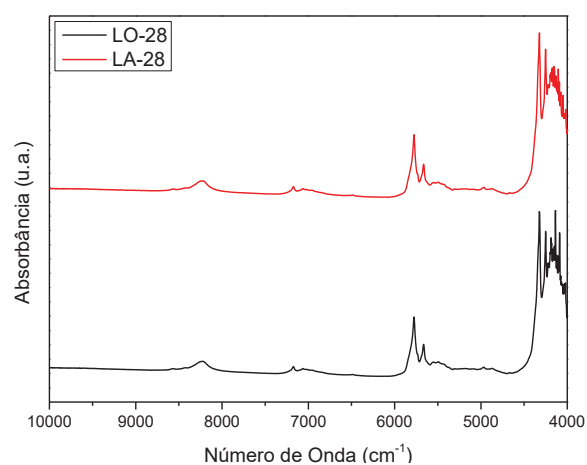
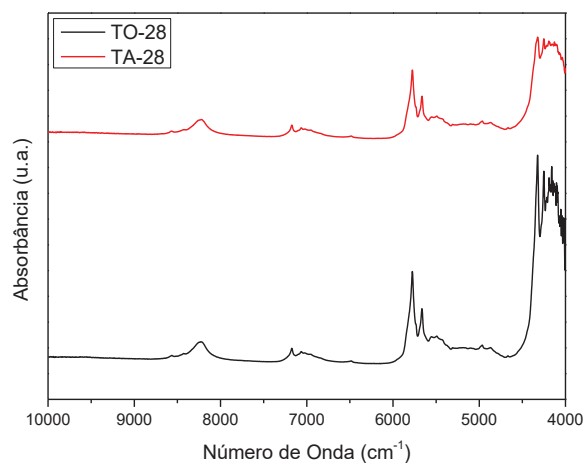


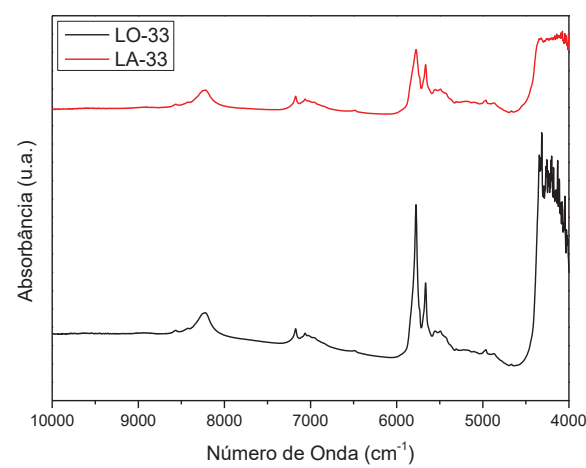
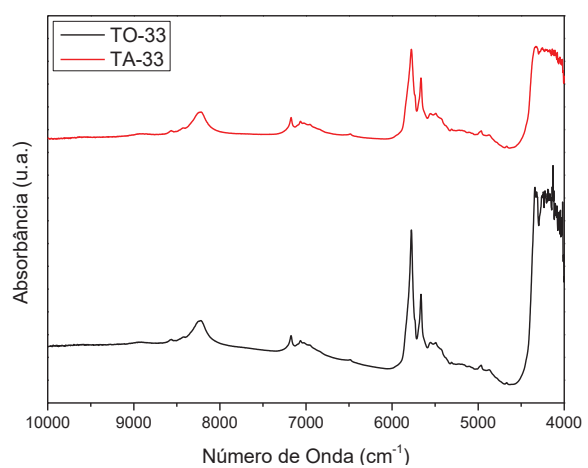
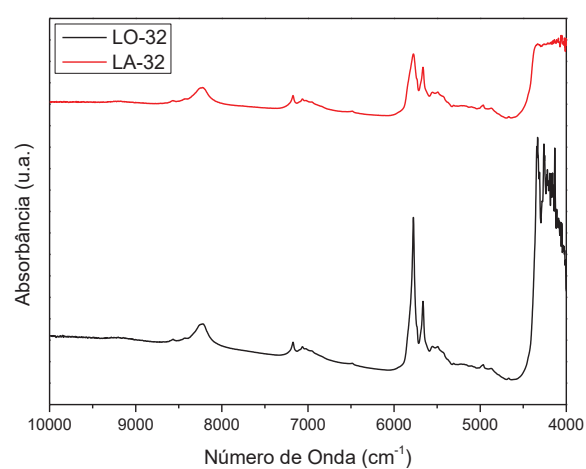
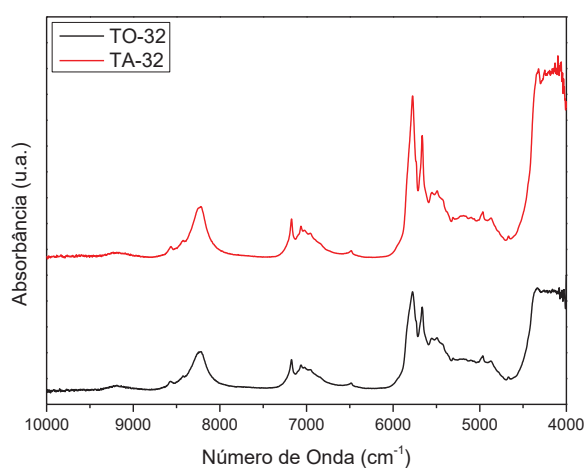
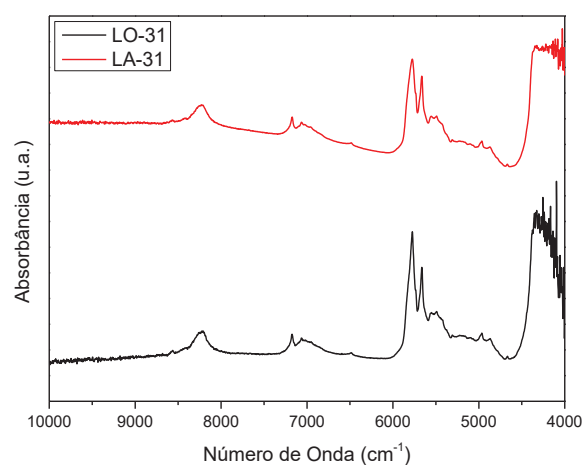
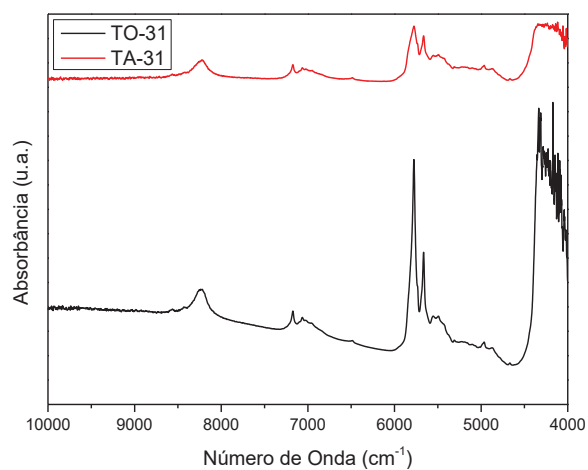


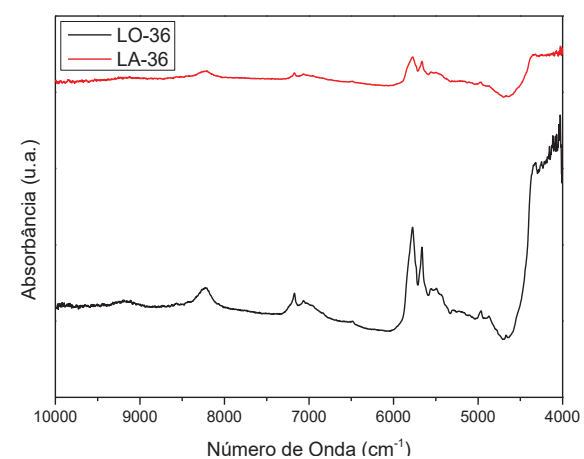
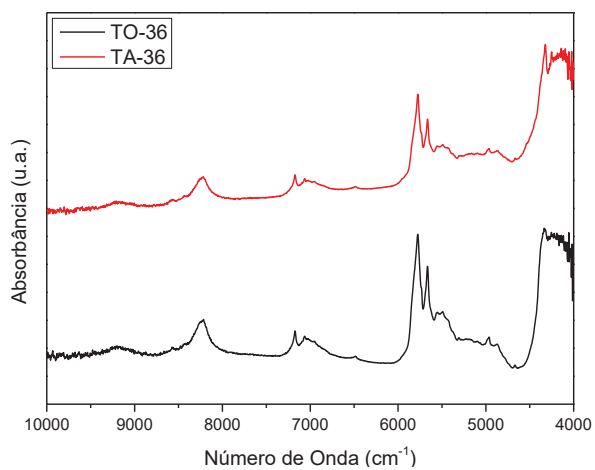
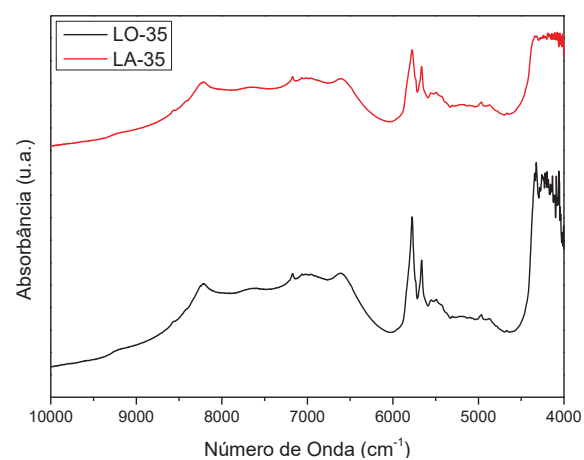
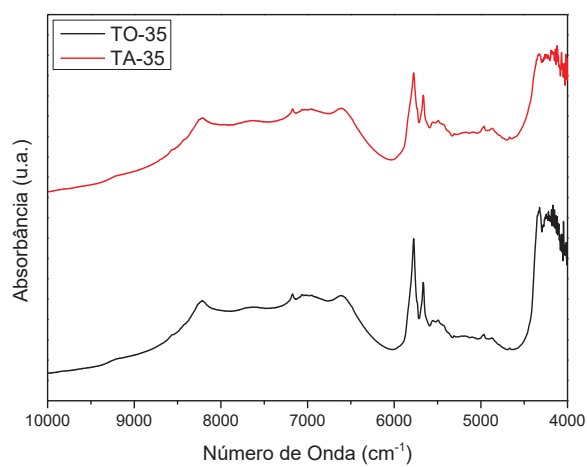
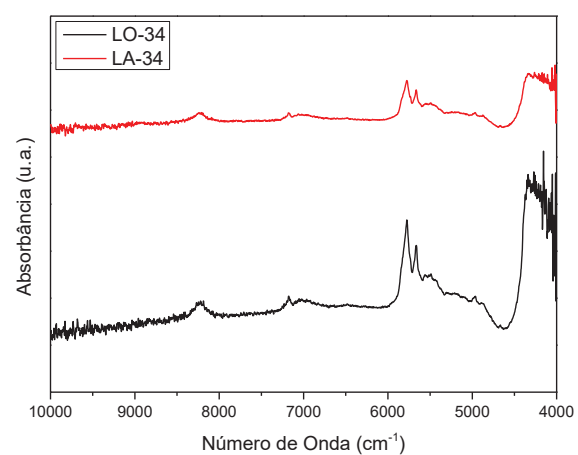
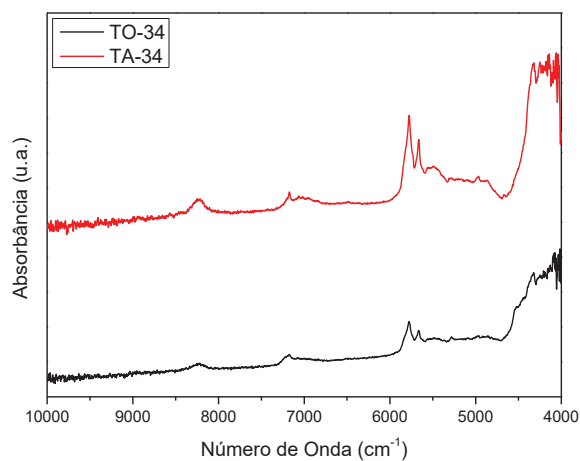


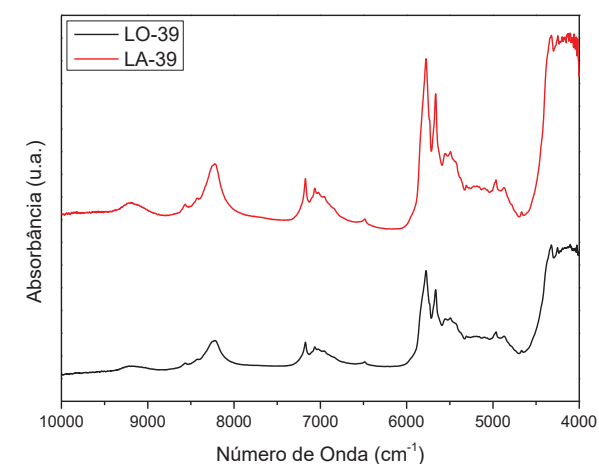
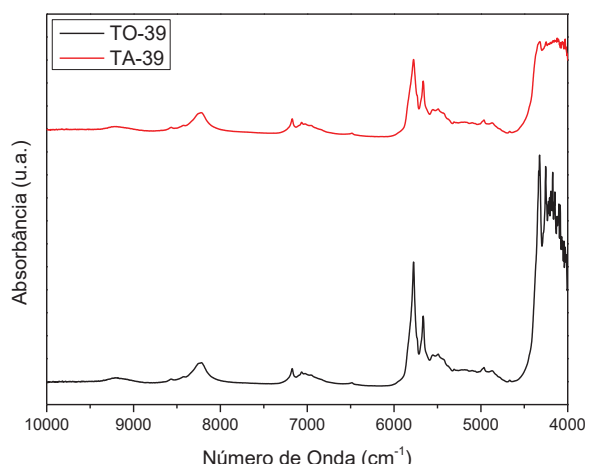
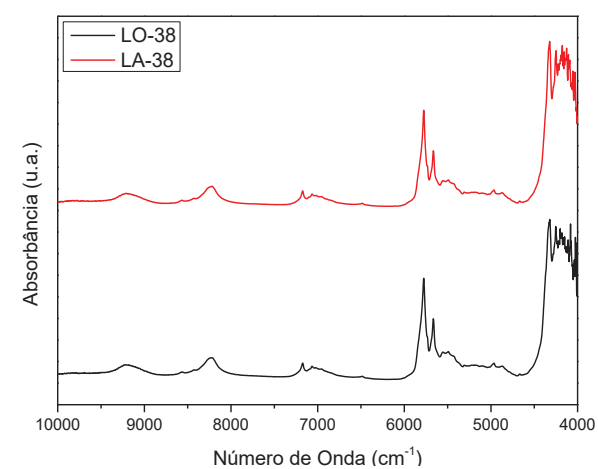
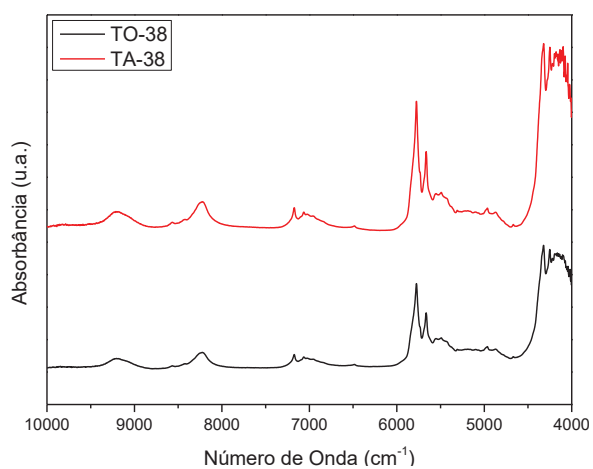
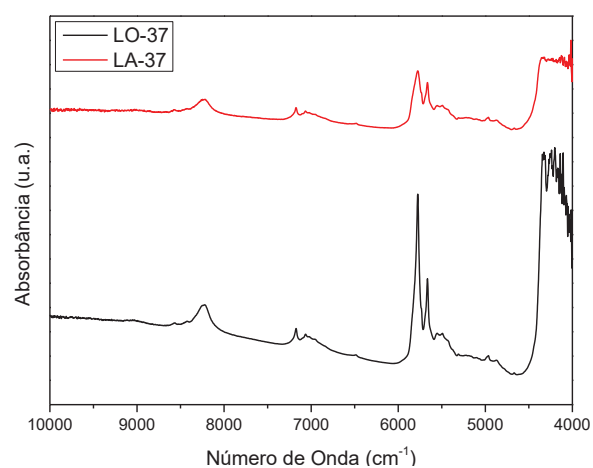
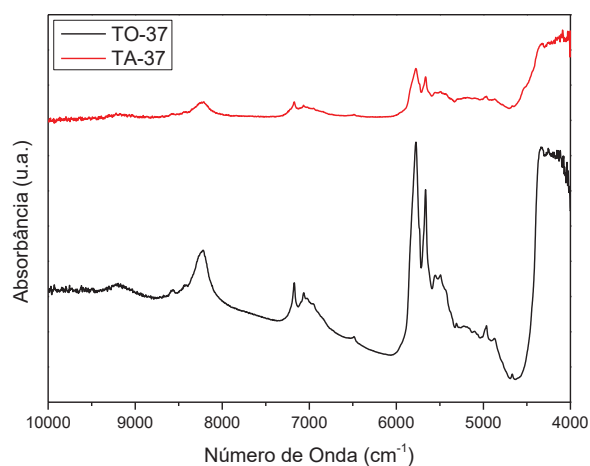


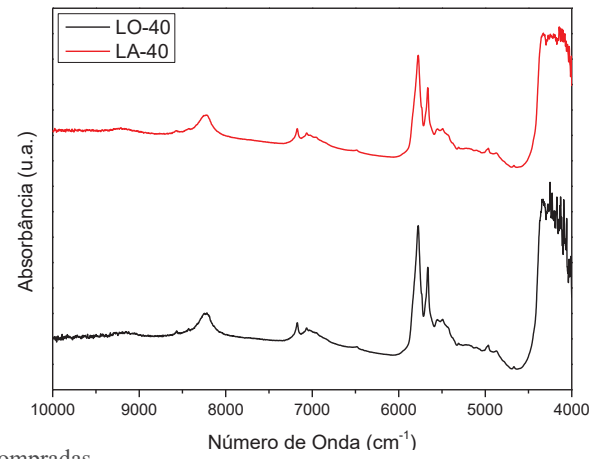
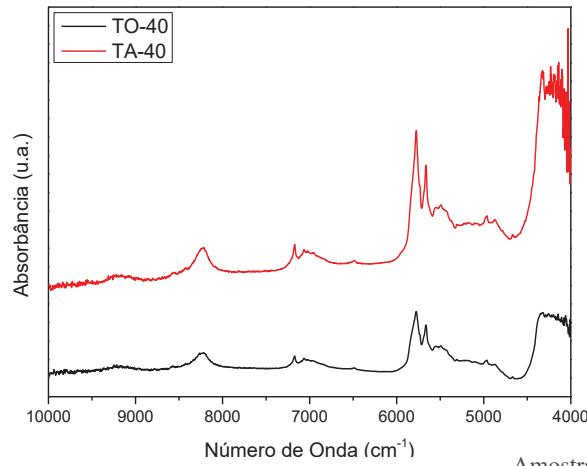




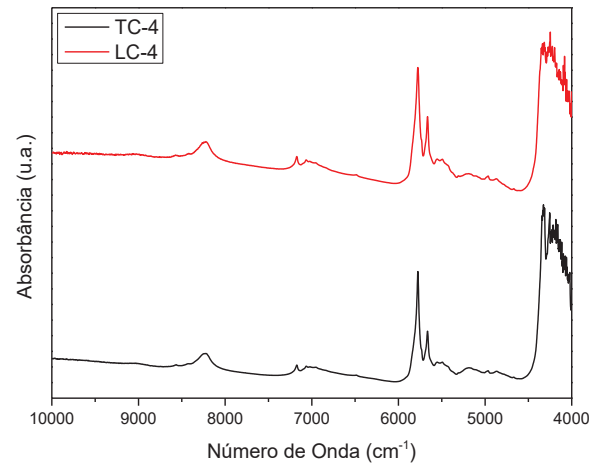
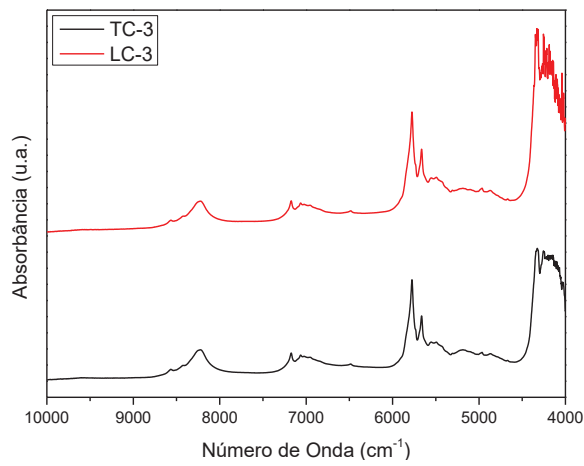
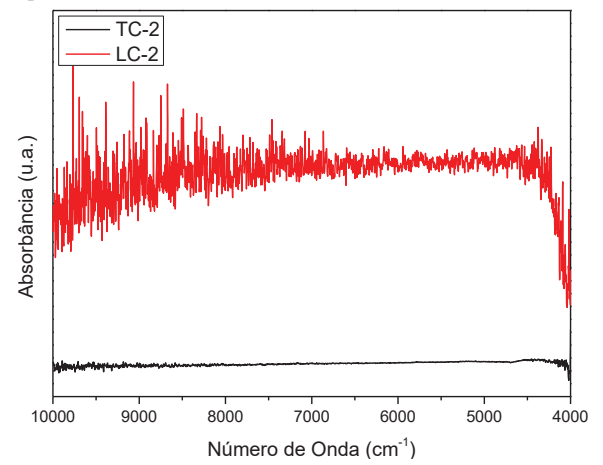
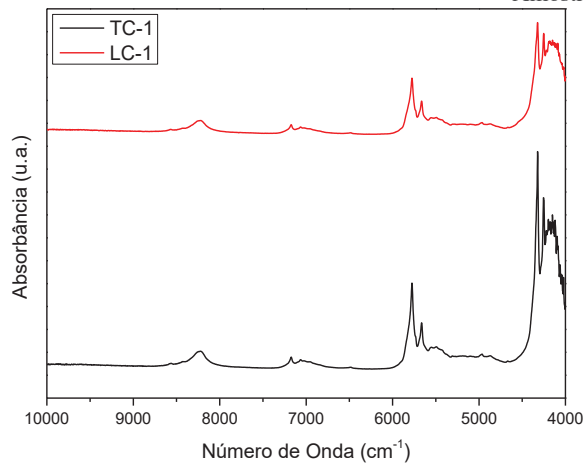


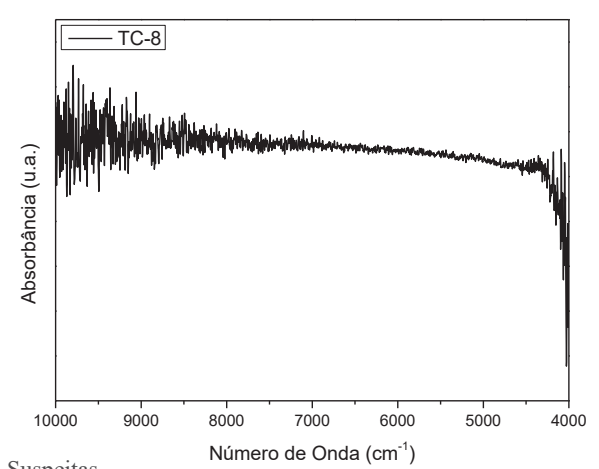
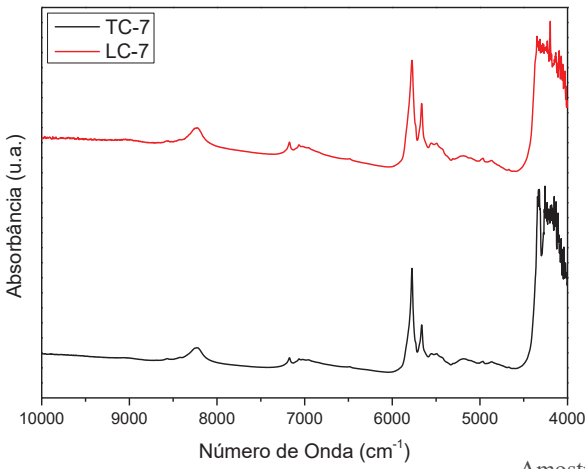
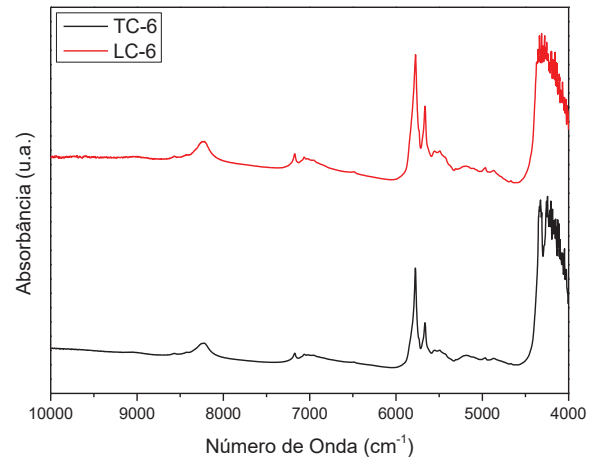
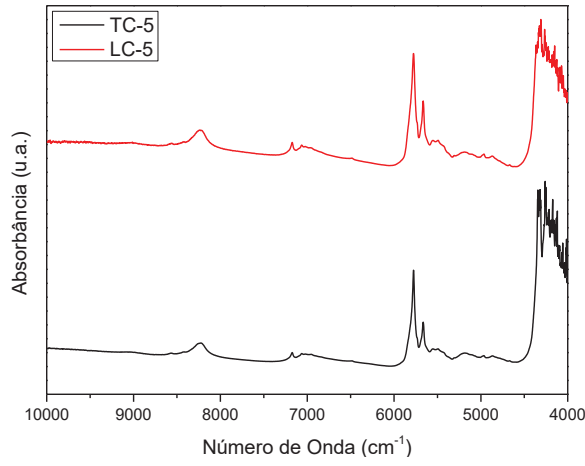




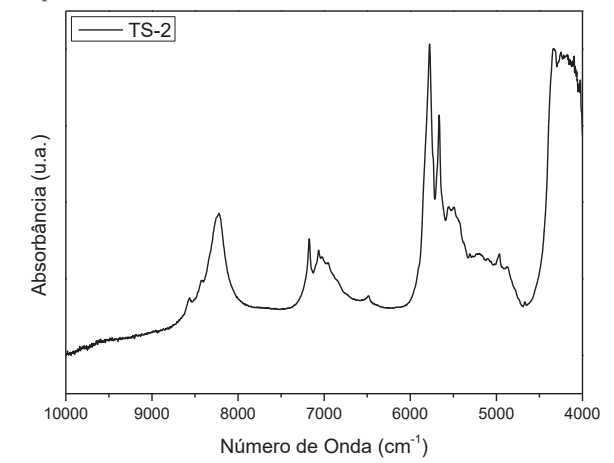
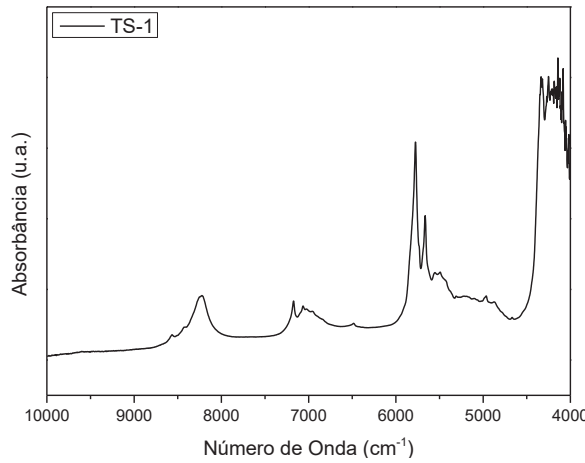


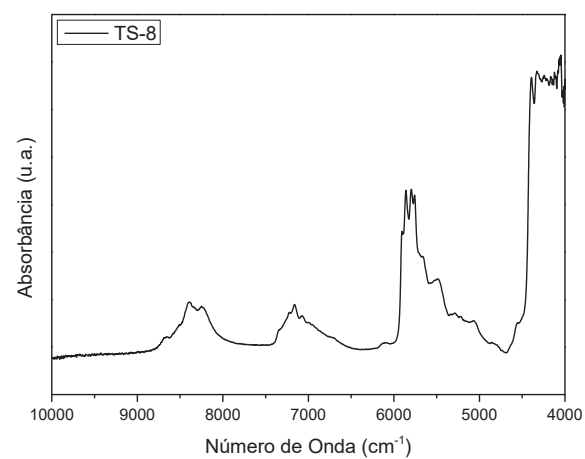
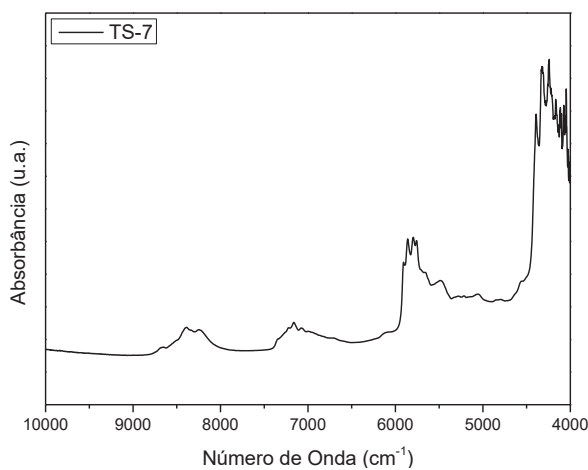
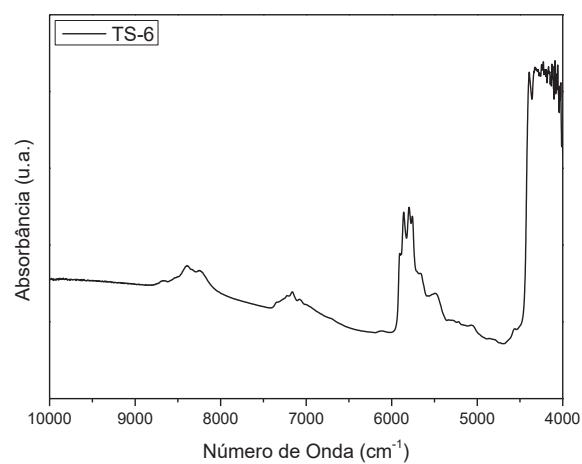
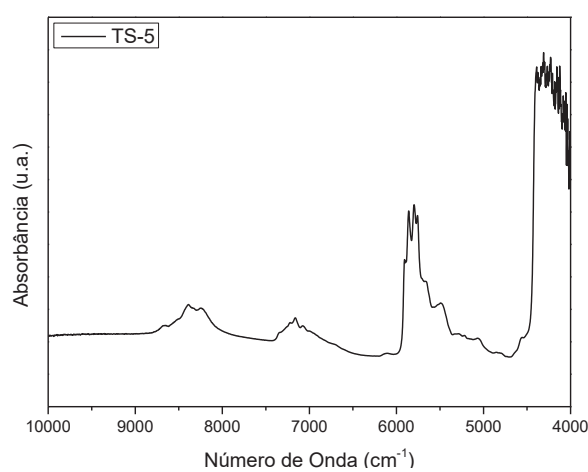
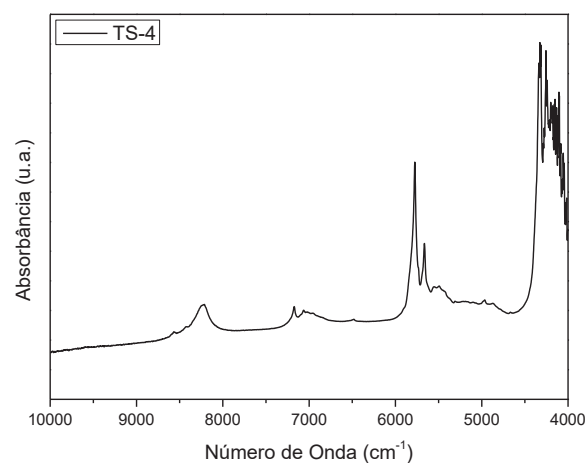
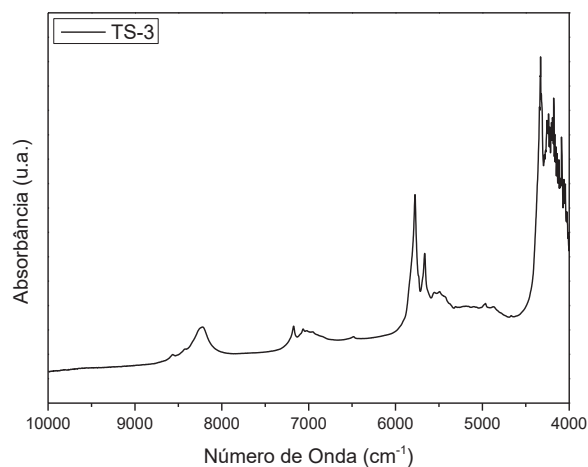
Amostras Compradas

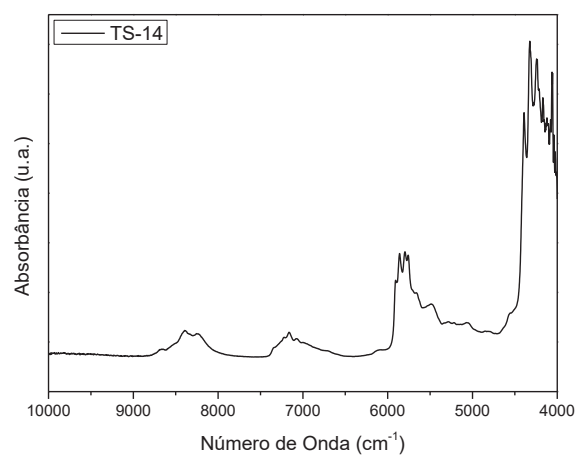
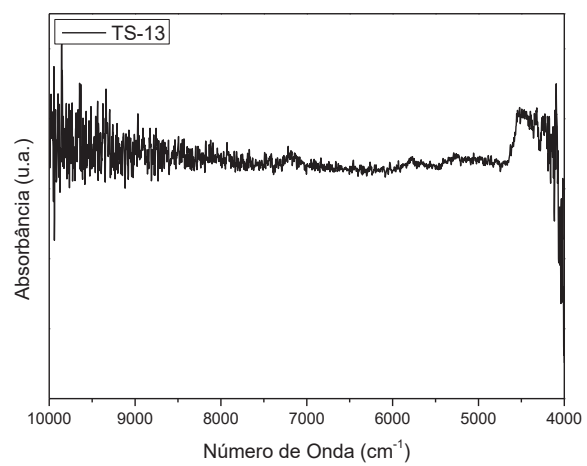
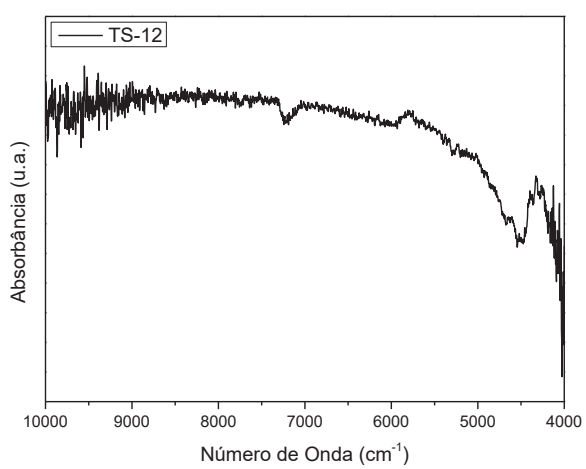
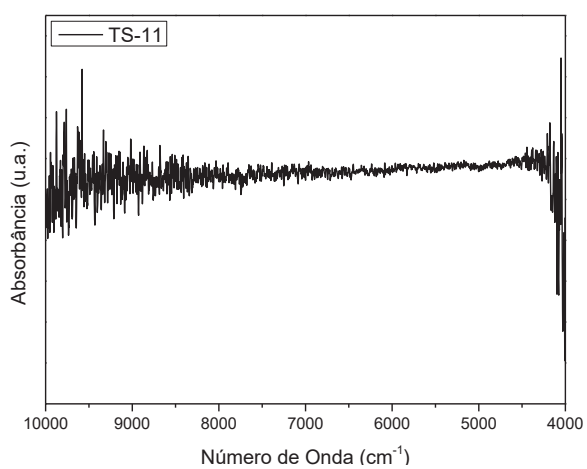
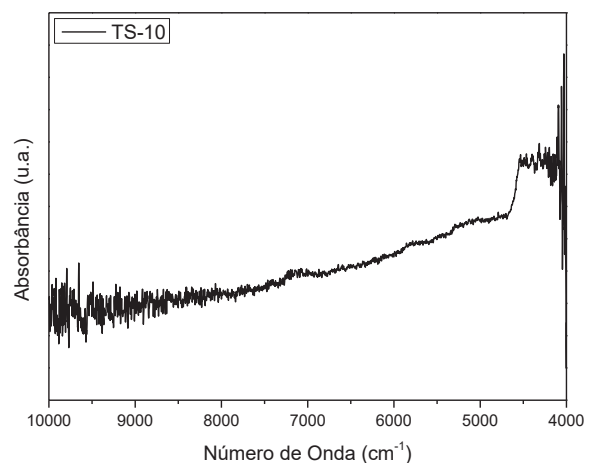
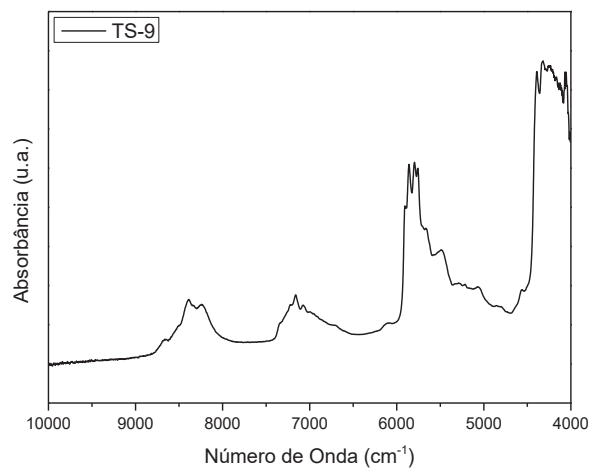


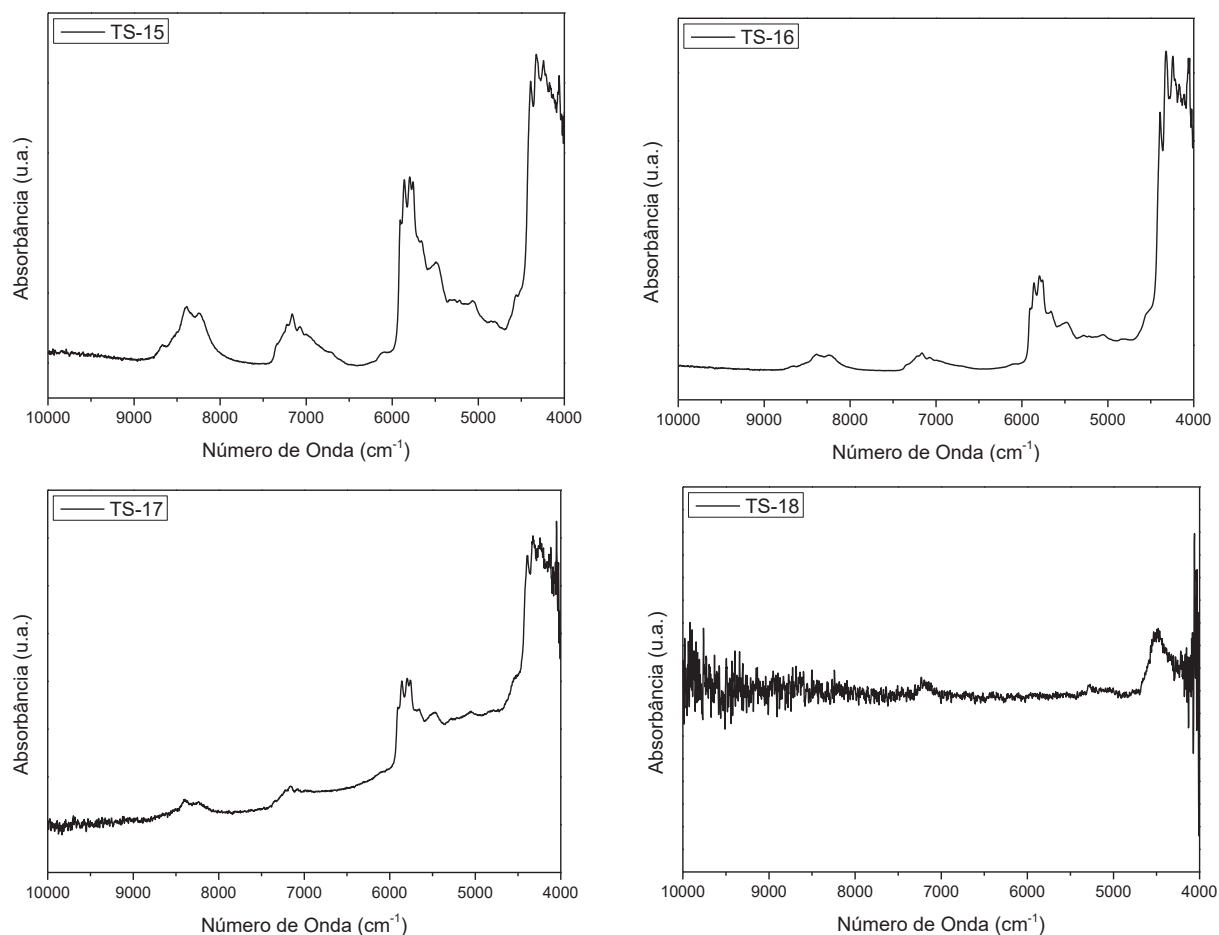


Amostras Suspeitas







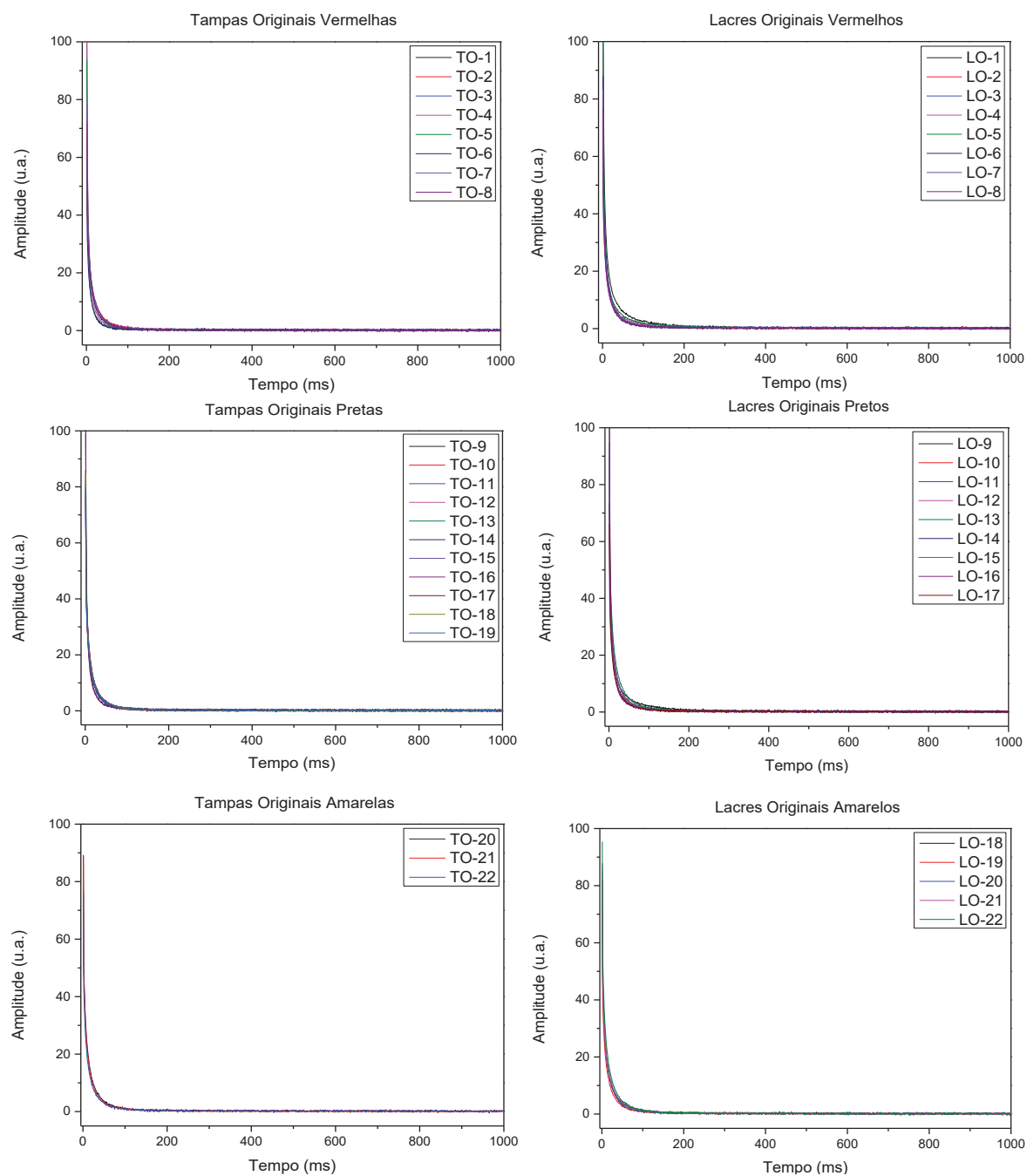


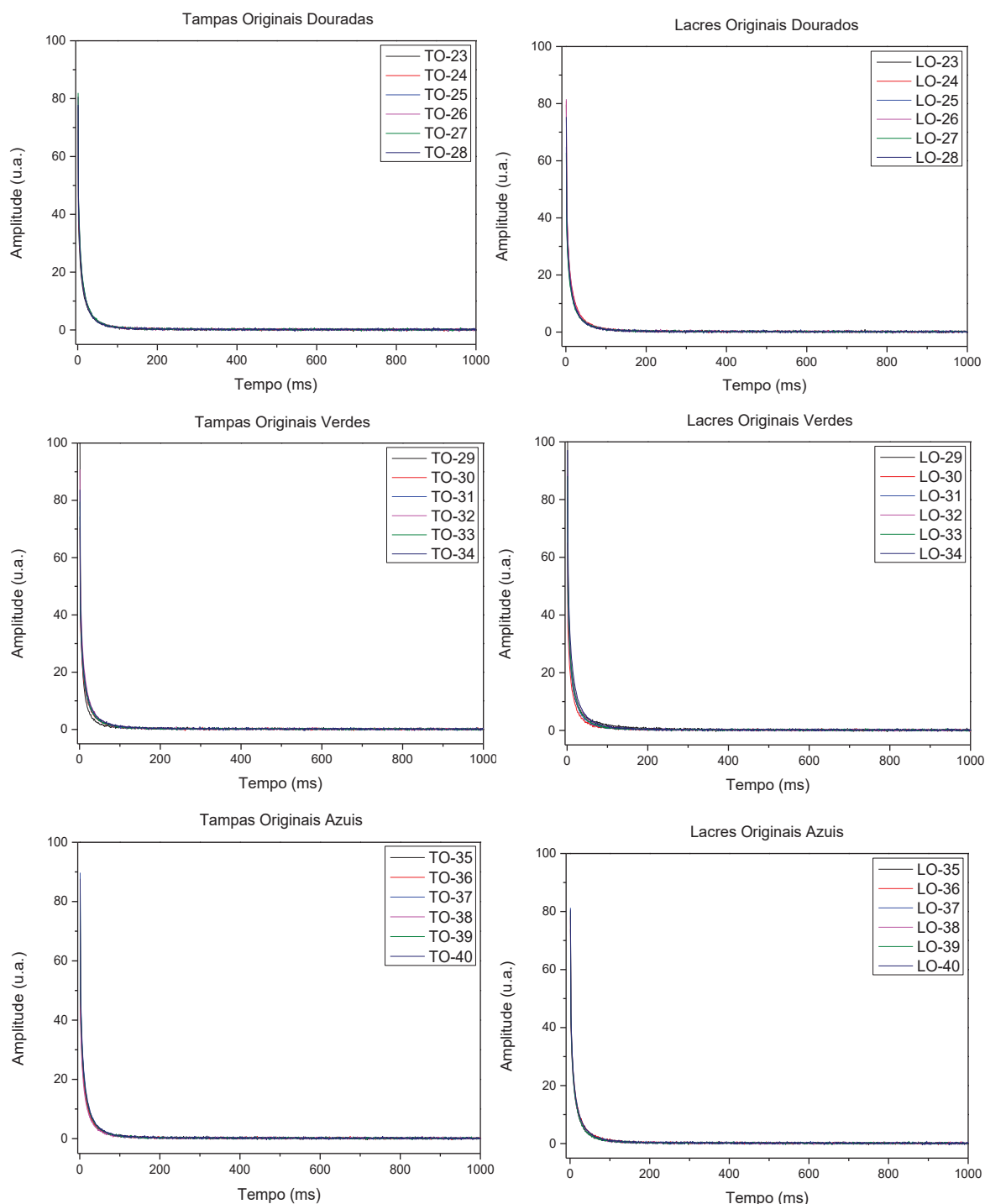
FONTE: A autora (2022).

Ressonância Magnética Nuclear no Domínio do Tempo (RMN-DT)

As curvas de relaxação transversal (T_2) adquiridas por ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (RMN-DT) para tampas originais (TO) e lacres originais (LO) divididas por suas colorações (vermelha, preta, amarela, dourada, verde e azul) são apresentadas na FIGURA F.

FIGURA F – CURVAS DE RELAXAÇÃO T_2 ADQUIRIDAS POR RMN-DT PARA TAMPAS ORIGINAIS (TO) E LACRES ORIGINAIS (LO) DE DIFERENTES COLORAÇÕES





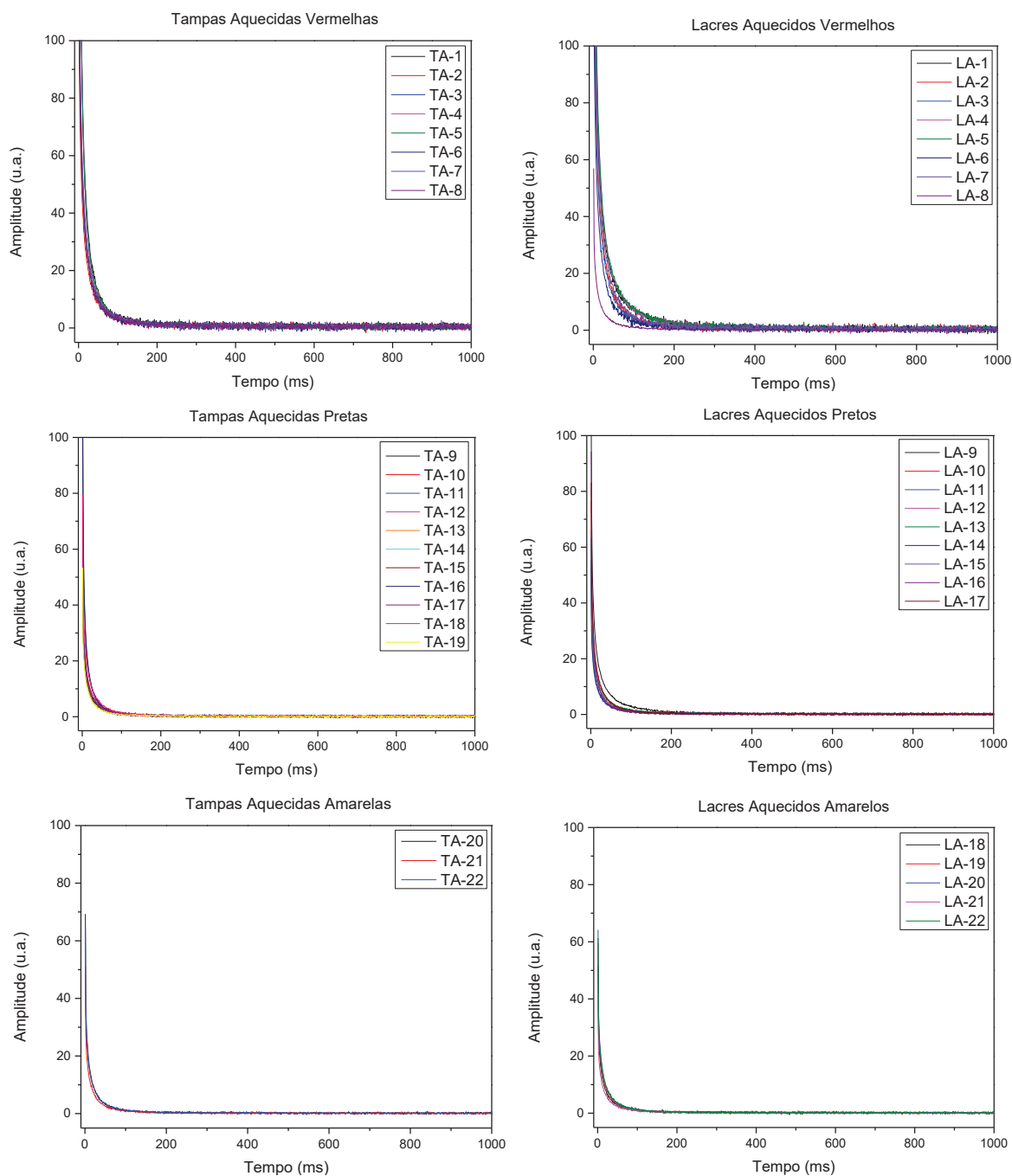
FONTE: A autora (2022).

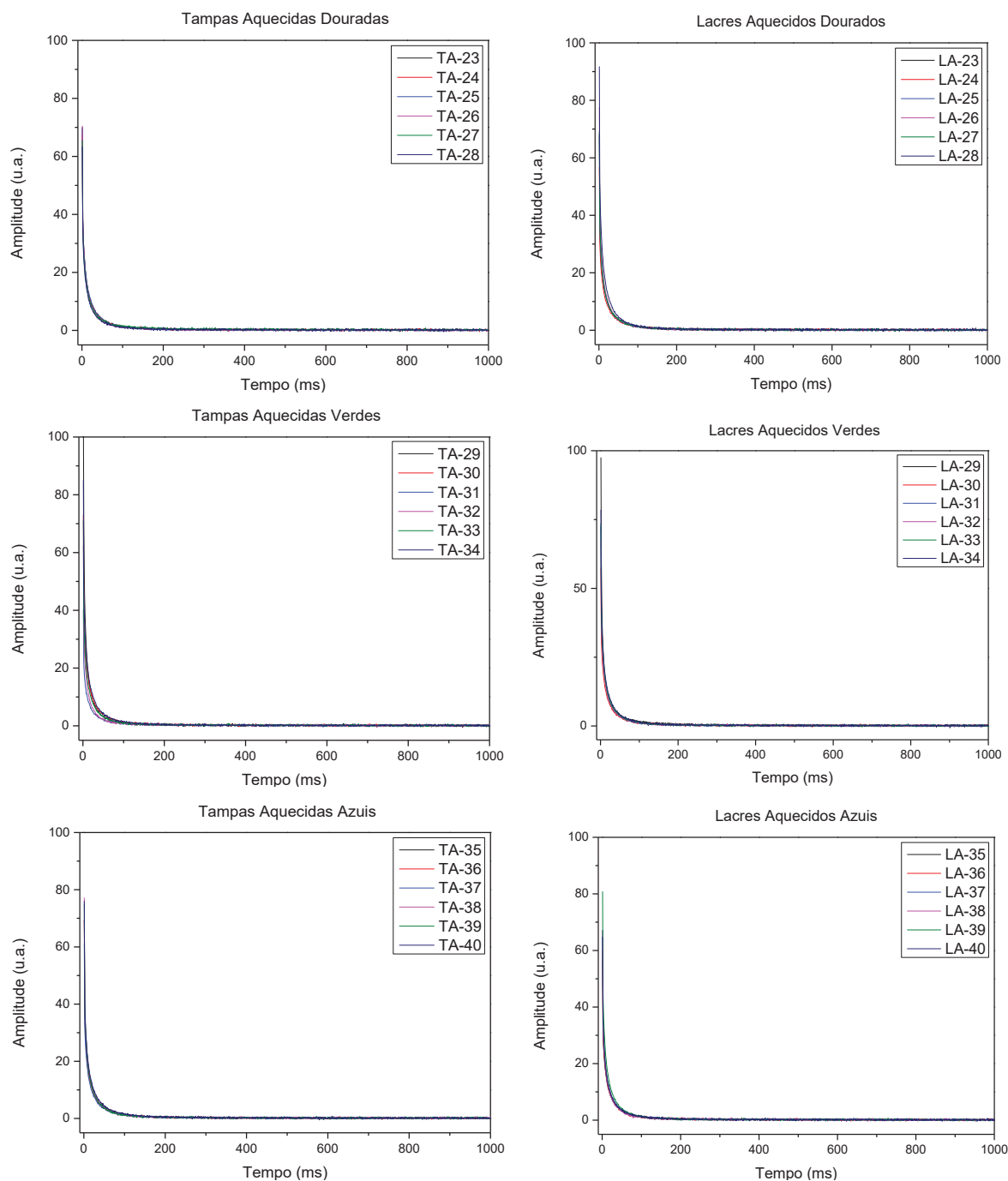
Observações: TO-8 e LO-8 correspondem a material de coloração bordô. TO-18 e TO-19 são referentes a tampas pretas, porém LO-18 e LO-19 a lacres amarelos. TO-29 e LO-29 são verdes, porém em tonalidade bem mais clara que as demais da mesma cor.

As curvas de relaxação transversal (T_2) adquiridas por ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (RMN-DT) para as demais amostras do conjunto amostral: tampas aquecidas (TA), tampas compradas (TC), tampas suspeitas (TS), lacres aquecidos (LC) e lacres

comprados (LC) divididas por suas colorações (vermelha, preta, amarela, dourada, verde e azul) são apresentadas na FIGURA G.

FIGURA G – CURVAS DE RELAXAÇÃO T_2 ADQUIRIDAS POR RMN-DT PARA TAMPAS (TA), TAMPAS E LACRES (LA) AQUECIDOS DE DIFERENTES COLORAÇÕES

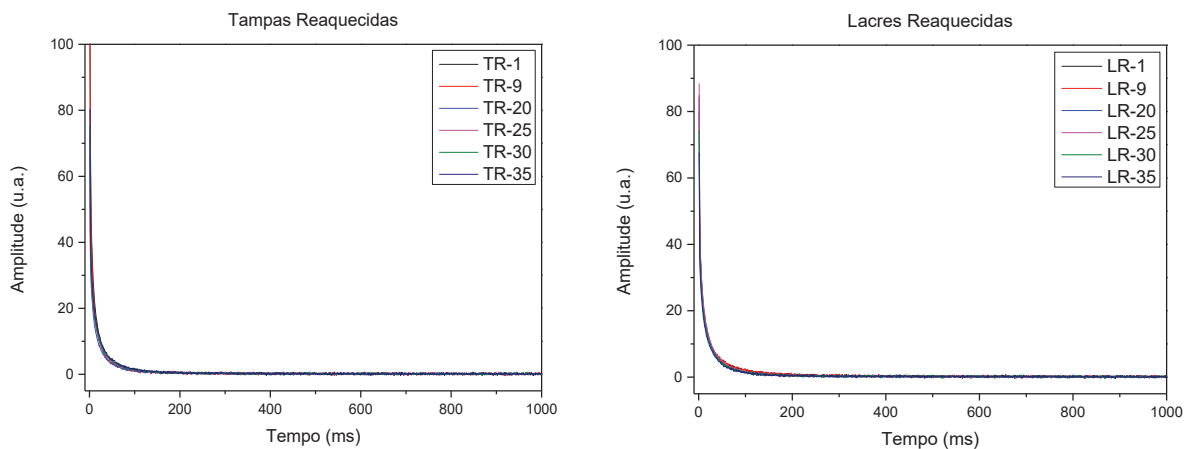




FONTE: A autora (2022).

As curvas de relaxação transversal (T_2) adquiridas por ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (RMN-DT) para as amostras aquecidas que passaram por novo processo de aquecimento são apresentadas na FIGURA H.

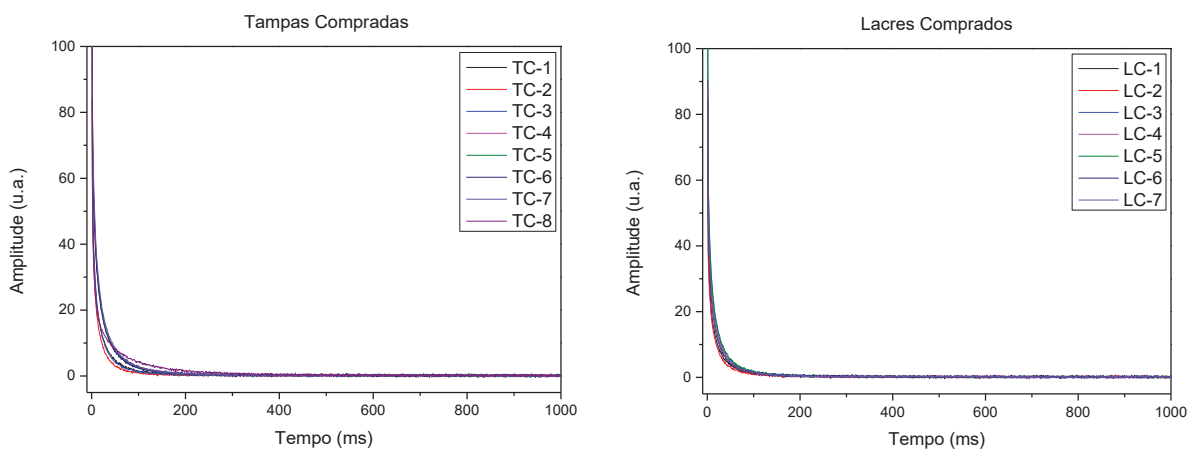
FIGURA H – CURVAS DE RELAXAÇÃO T_2 ADQUIRIDAS POR RMN-DT PARA TAMPAS (TR) E LACRES (LR) QUE PASSARAM POR PROCESSO DE REAQUECIMENTO



FONTE: A autora (2022).

As curvas de relaxação transversal (T_2) adquiridas por ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (RMN-DT) para as amostras comprados no comércio local são apresentadas na FIGURA I.

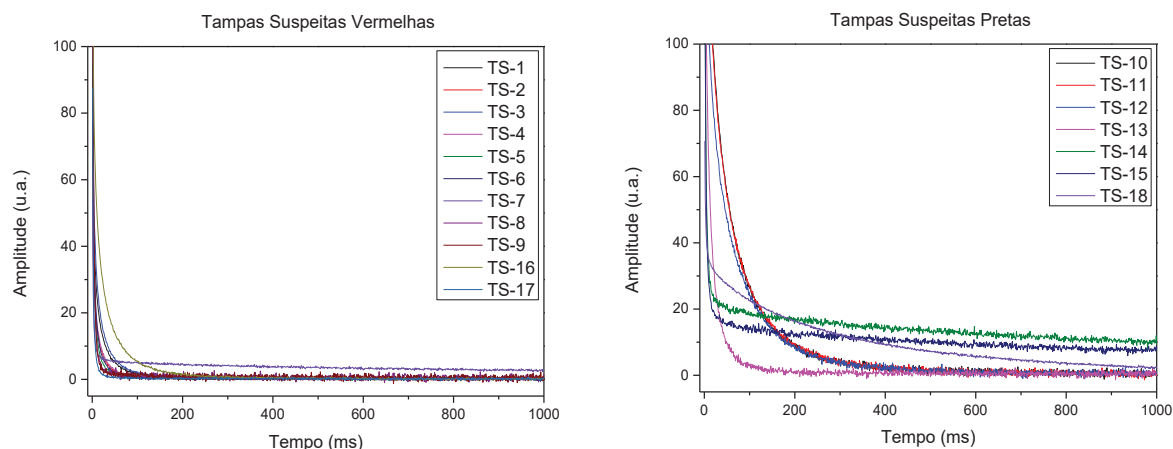
FIGURA I – CURVAS DE RELAXAÇÃO T_2 ADQUIRIDAS POR RMN-DT PARA TAMPAS (TC) E LACRES (LC) COMPRADOS NO COMÉRCIO LOCAL



FONTE: A autora (2022).

As curvas de relaxação transversal (T_2) adquiridas por ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (RMN-DT) para as amostras suspeitas que foram apreendidas pela PF são apresentadas na FIGURA J.

FIGURA J – CURVAS DE RELAXAÇÃO T_2 ADQUIRIDAS POR RMN-DT PARA TAMPAS SUSPEITAS (TS) DE COLORAÇÃO VERMELHA E PRETA

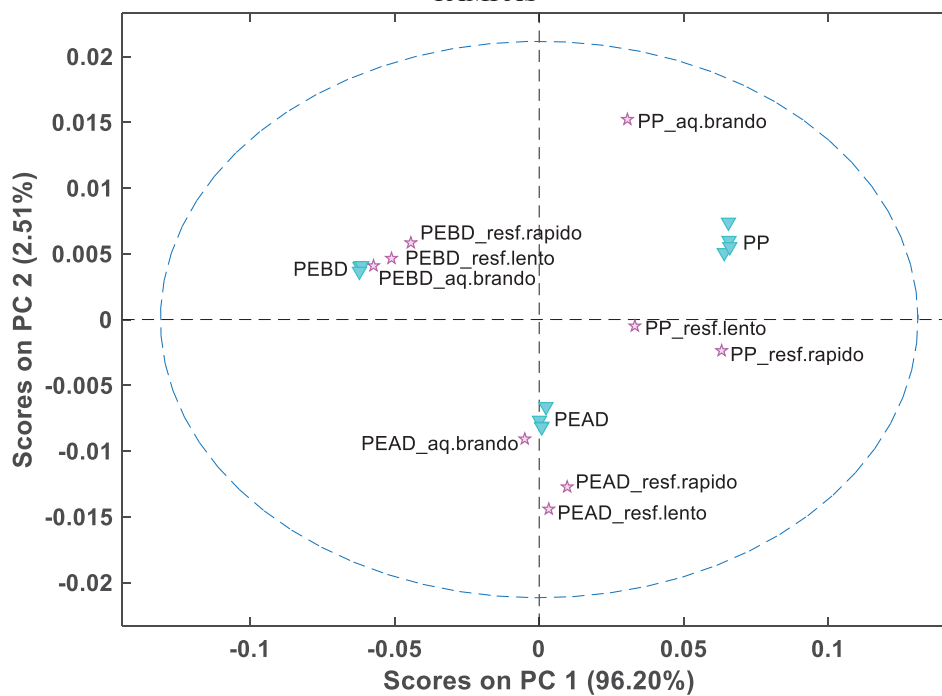


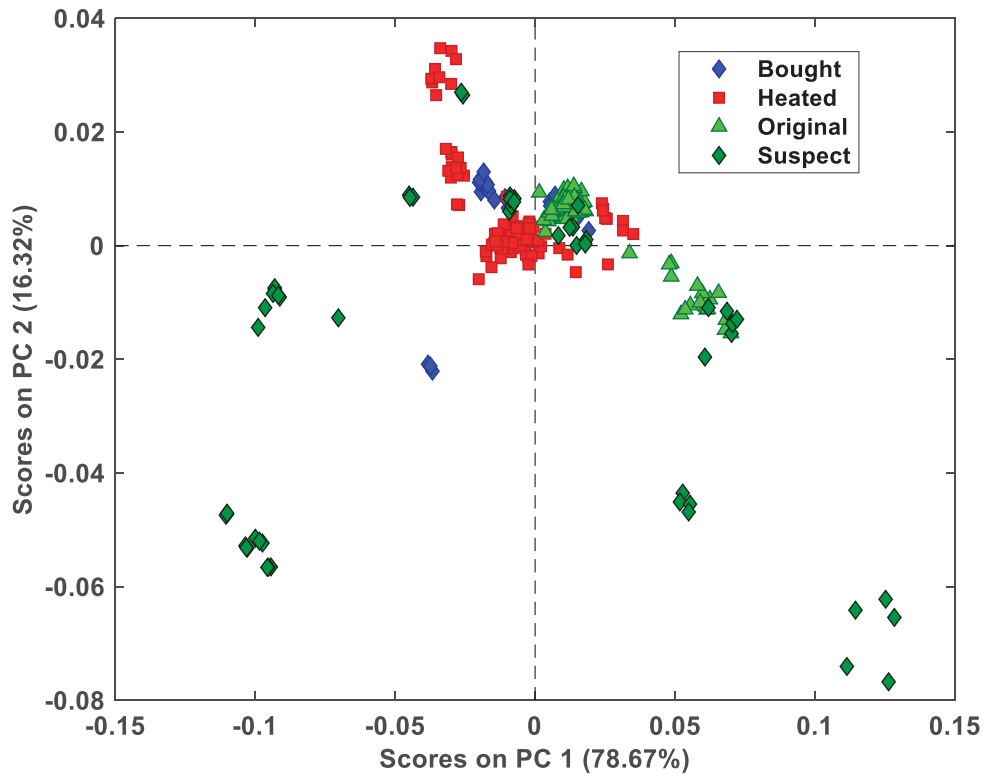
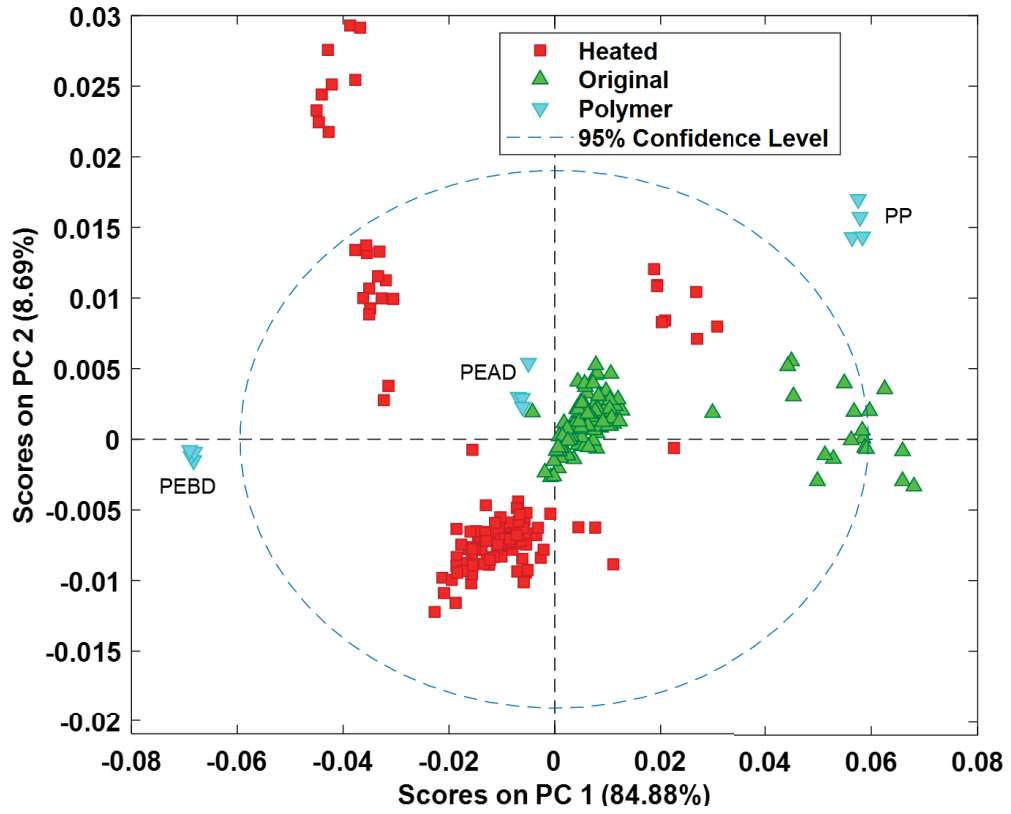
FONTE: A autora (2022).

Tratamentos quimiométricos de dados obtidos por RMN-DT

Os gráficos obtidos a partir da PCA, de dados obtidos por RMN-DT, são apresentados nas FIGURAS K e L a seguir.

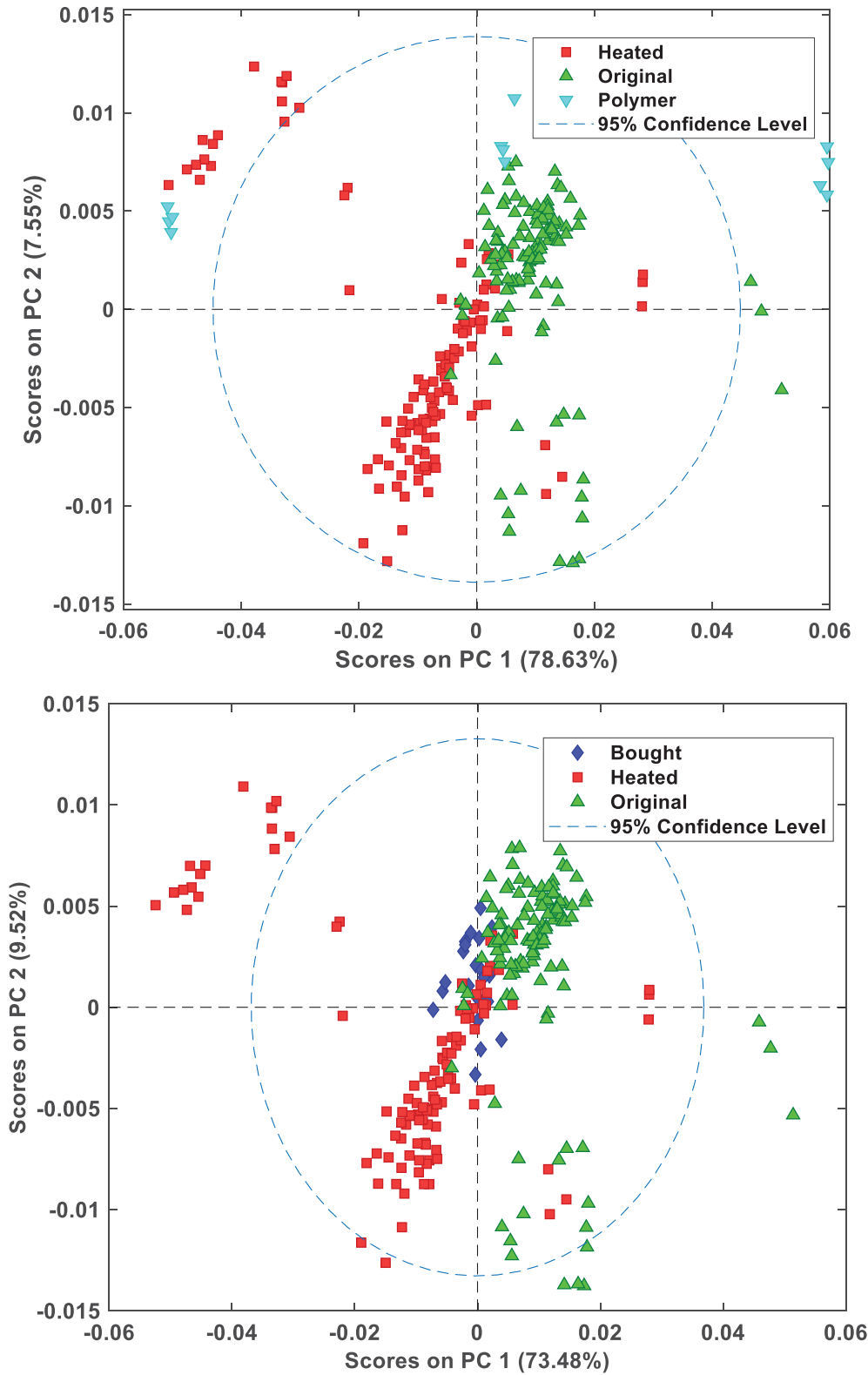
FIGURA K – GRÁFICOS DE ESCORES DE DADOS OBTIDOS POR RMN-DT PARA AMOSTRAS DE TAMPAS

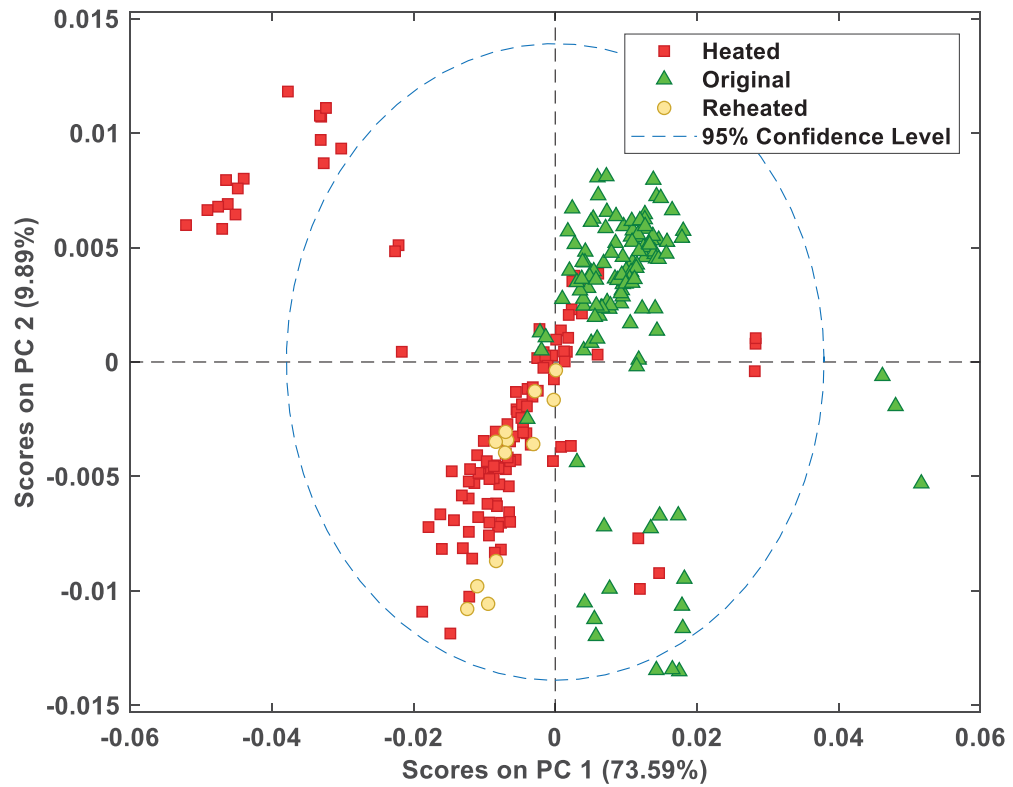
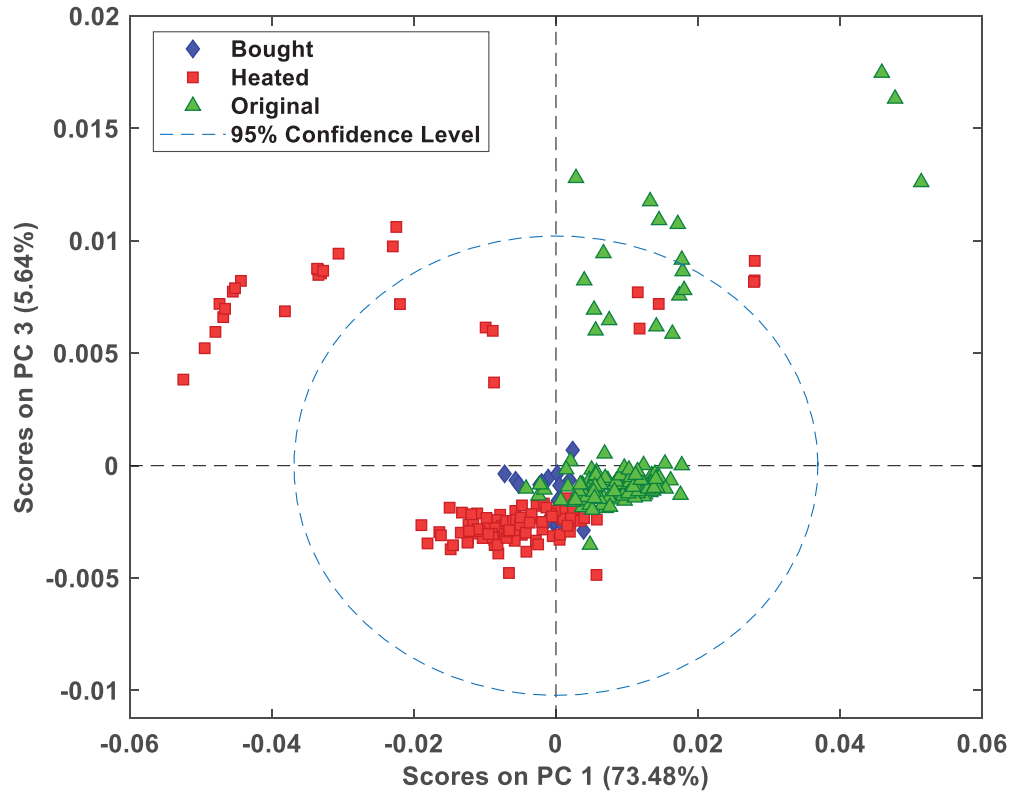




FONTE: A autora (2022).

FIGURA L – GRÁFICOS DE ESCORES DE DADOS OBTIDOS POR RMN-DT PARA AMOSTRAS DE LACRES





FONTE: A autora (2022).

Tabelas de dados obtidos por RMN-DT

As tabelas com os tempos de relaxação T_2 obtidos por RMN-DT, são apresentadas a seguir.

TABELA A – TEMPOS DE RELAXAÇÃO T₂ ADQUIRIDOS POR RMN-DT PARA AS AMOSTRAS ORIGINAIS

	TO-1	TO-2	TO-3	TO-4	TO-5	TO-6	TO-7	TO-8	TO-9
T _{2,1} (ms)	0,0265±0,001	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0265±0,001	0,0231±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0265±0,001
T _{2,2} (ms)	0,4328±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,4328±0,0005	0,4328±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,3764±0,001
	TO-10	TO-11	TO-12	TO-13	TO-14	TO-15	TO-16	TO-17	TO-18
T _{2,1} (ms)	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0231±0,0001	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005
T _{2,2} (ms)	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,3764±0,001	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005
	TO-19	TO-20	TO-21	TO-22	TO-23	TO-24	TO-25	TO-26	TO-27
T _{2,1} (ms)	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005
T _{2,2} (ms)	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005
	TO-28	TO-29	TO-30	TO-31	TO-32	TO-33	TO-34	TO-35	TO-36
T _{2,1} (ms)	0,0200±0,0005	0,0265±0,001	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005
T _{2,2} (ms)	0,5722±0,0005	0,4977±0,001	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005
	TO-37	TO-38	TO-39	TO-40	LO-1	LO-2	LO-3	LO-4	LO-5
T _{2,1} (ms)	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0265±0,001	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0265±0,001	0,0265±0,001
T _{2,2} (ms)	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,3764±0,001	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,3764±0,001	0,3764±0,001
	LO-6	LO-7	LO-8	LO-9	LO-10	LO-11	LO-12	LO-13	LO-14
T _{2,1} (ms)	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0265±0,001	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005
T _{2,2} (ms)	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,3764±0,001	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005
	LO-15	LO-16	LO-17	LO-18	LO-19	LO-20	LO-21	LO-22	LO-23
T _{2,1} (ms)	0,0200±0,0005	0,0265±0,001	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005
T _{2,2} (ms)	0,5722±0,0005	0,3764±0,001	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005
	LO-24	LO-25	LO-26	LO-27	LO-28	LO-29	LO-30	LO-31	LO-32
T _{2,1} (ms)	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0305±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005
T _{2,2} (ms)	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,4328±0,005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005

TO = tampa original; LO = laque original.

Cont. TABELA A – TEMPOS DE RELAXAÇÃO T₂ ADQUIRIDOS POR RMN-DT PARA AS AMOSTRAS ORIGINAIS

	LO-33	LO-34	LO-35	LO-36	LO-37	LO-38	LO-39	LO-40
T _{2,1} (ms)	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005
T _{2,2} (ms)	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005

LO = lacre original.

FONTE: A autora (2022).

TABELA B – TEMPOS DE RELAXAÇÃO T₂ ADQUIRIDOS POR RMN-DT PARA AS AMOSTRAS AQUECIDAS

	TA-1	TA-2	TA-3	TA-4	TA-5	TA-6	TA-7	TA-8	TA-9
T _{2,1} (ms)	0,0231±0,0001	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0231±0,0001	0,0231±0,0001	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0351±0,0005
T _{2,2} (ms)	0,3764±0,001	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,3764±0,001	0,3764±0,001	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,4977±0,001
	TA-10	TA-11	TA-12	TA-13	TA-14	TA-15	TA-16	TA-17	TA-18
T _{2,1} (ms)	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0305±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005
T _{2,2} (ms)	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,4977±0,001	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005
	TA-19	TA-20	TA-21	TA-22	TA-23	TA-24	TA-25	TA-26	TA-27
T _{2,1} (ms)	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005
T _{2,2} (ms)	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005
	TA-28	TA-29	TA-30	TA-31	TA-32	TA-33	TA-34	TA-35	TA-36
T _{2,1} (ms)	0,0200±0,0005	0,0305±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005
T _{2,2} (ms)	0,5722±0,0005	0,4328±0,005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005
	TA-37	TA-38	TA-39	TA-40	LA-1	LA-2	LA-3	LA-4	LA-5
T _{2,1} (ms)	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0231±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0231±0,0005	0,0231±0,0005
T _{2,2} (ms)	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,4328±0,005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,4328±0,005	0,4328±0,005
	LA-6	LA-7	LA-8	LA-9	LA-10	LA-11	LA-12	LA-13	LA-14
T _{2,1} (ms)	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0265±0,001	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005
T _{2,2} (ms)	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,4328±0,005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005
	LA-15	LA-16	LA-17	LA-18	LA-19	LA-20	LA-21	LA-22	LA-23
T _{2,1} (ms)	0,0200±0,0005	0,0231±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005
T _{2,2} (ms)	0,5722±0,0005	0,4328±0,005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005
	LA-24	LA-25	LA-26	LA-27	LA-28	LA-29	LA-30	LA-31	LA-32
T _{2,1} (ms)	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0265±0,001	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005
T _{2,2} (ms)	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,3764±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005

TA = tampa aquecida; LA = lacre aquecido.

Cont. TABELA B – TEMPOS DE RELAXAÇÃO T₂ ADQUIRIDOS POR RMN-DT PARA AS AMOSTRAS AQUECIDAS

	LA-33	LA-34	LA-35	LA-36	LA-37	LA-38	LA-39	LA-40
T _{2,1} (ms)	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005
T _{2,2} (ms)	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005

LA = lacre aquecido.
FONTE: A autora (2022).

TABELA C – TEMPOS DE RELAXAÇÃO T₂ ADQUIRIDOS POR RMN-DT PARA AS AMOSTRAS SUSPEITAS

	TS-1	TS-2	TS-3	TS-4	TS-5	TS-6	TS-7	TS-8	TS-9
T _{2,1} (ms)	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0200±0,0005	0,0231±0,0005	0,0231±0,0005	0,0231±0,0005	0,1232±0,0005	0,1232±0,0005
T _{2,2} (ms)	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,5722±0,0005	0,4977±0,001	0,4328±0,005	0,6579±0,005	1,7475±0,005	3,0538±0,005
	TS-10	TS-11	TS-12	TS-13	TS-14	TS-15	TS-16	TS-17	TS-18
T _{2,1} (ms)	2,6560±0,005	2,6560±0,005	3,5111±0,005	0,5722±0,0005	0,1629±0,0005	0,1417±0,0005	0,0305±0,0005	0,1232±0,0005	0,0231±0,0005
T _{2,2} (ms)	37,649±1	43,287±1	75,646±1	4,6415±0,005	1,7475±0,005	2,6560±0,005	18,738±1	1,3219±0,005	0,4977±0,001

TS = tampa suspeita.
FONTE: A autora (2022).