

ESTUDO COMPARATIVO DO EFEITO DA RADIAÇÃO IONIZANTE SOBRE AS PROPRIEDADES ÓPTICAS DO FILME FLEXÍVEL DE POLIAMIDA 6, 6.6

Ana Beatriz de Almeida Paula¹, Esperidiana A. B. Moura¹, Angel V. Ortiz², Hélio Wiebeck³, Leonardo Gondim de Andrads e Silva¹

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP)
Av. Professor Lineu Prestes 2242
05508-000 São Paulo, SP, Brasil
abapaula@ipen.br

² Unipac Embalagens Ltda
Rua Arnaldo Magniccaro 521
04691060 São Paulo, SP, Brasil
angelv@unipacnet.com

³ Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Universidade de São Paulo
São Paulo, SP, Brasil
hwiebeck@usp.br

RESUMO

A indústria de embalagens para alimentos vem introduzindo a radiação ionizante nos seus processos de produção, com vistas à modificação das propriedades químicas, mecânicas, ópticas, térmicas e de barreiras do seu produto final, bem como para o propósito de esterilização. Com respeito às propriedades ópticas dos filmes plásticos para embalagens, os principais efeitos da radiação são a descoloração e mudanças nas suas características originais de barreira à luz. Neste trabalho, as propriedades ópticas do filme flexível Unipac-Co-PA - 90 (co-polímero de poliamida 6 e poliamida 6.6) submetido a radiação gama e feixes de elétrons foram avaliadas. As irradiações foram realizadas no intervalo de doses de radiação entre 0 e 100kGy, a temperatura ambiente e na presença de ar. As amostras irradiadas e não irradiadas foram analisadas por espectroscopia (UV/VIS) uma semana e 9 meses após a irradiação. Os resultados revelaram alterações na intensidade de absorção de luz e na barreira à luz do filme irradiado. O efeito da radiação sobre as propriedades ópticas do Unipac-Co-PA-90 observado neste trabalho é de grande interesse para a aplicação final do filme, uma vez que observou-se um ganho de barreira à luz, na região de comprimento de onda mais favorável à oxidação lipídica de alimentos gordurosos, região menor que 470nm.

1. INTRODUÇÃO

A radiação ionizante pode causar mudanças nas propriedades físicas e químicas dos materiais poliméricos. Quando um polímero é irradiado, ocorrem, simultaneamente, duas reações diferentes: degradação (cisão da cadeia polimérica principal) e reticulação (ligações químicas entre moléculas poliméricas). Estas reações são concorrentes e a predominância de uma sobre a outra depende da estrutura química do polímero, das condições da irradiação (dose absorvida, taxa de dose, atmosfera de irradiação principalmente a quantidade de oxigênio presente) e de fatores específicos do material que irá absorver a energia [1-2]. A

indústria de embalagem tem usado a radiação ionizante para modificar as propriedades químicas, mecânicas, ópticas, térmicas e de barreiras do seu produto final, de modo a estender o campo de aplicação e agregar valor. A reticulação por radiação aumenta a estabilidade térmica, a temperatura de serviço e o efeito memória, melhora a estabilidade dimensional e as propriedades mecânicas e de barreiras. Nos Estados Unidos, 90% das aves congeladas são acondicionadas em filmes poliolefinicos reticulados por radiação. O segmento de embalagens para alimentos, tem dado também grande atenção à aplicação da radiação ionizante na esterilização de embalagens flexíveis, para posterior acondicionamento de alimentos em condições assépticas [3-4].

Atualmente, observa-se um crescimento do mercado brasileiro de embalagens a vácuo coextrusadas, encolhíveis ou não-encolhíveis, termoformáveis ou não, para o acondicionamento de carnes e derivados. As estruturas termoformadas são uma alternativa para o acondicionamento a vácuo de carnes processadas, como a salsicha, a lingüiça, frios fatiados e outros. Nestas estruturas, a poliamida (PA) atua como barreira ao oxigênio, ao mesmo tempo que confere ao material boa resistência mecânica. As embalagens a vácuo não-encolhíveis mais usadas no mercado nacional para produtos cárneos combinam camadas de poliamida e polietilenos de baixa densidade ou outras poliolefinas. A propriedade de encolhimento é conferida ao filme pela tecnologia de fabricação que, muitas vezes, envolve a irradiação do material [5-20].

Tanto as estruturas termoformadas como as encolhíveis utilizadas para produtos cárneos são boas barreiras a gases, a fim de minimizar ou evitar por completo o contato do produto com oxigênio do ar, essas estruturas devem apresentar também boas características de barreira a água e à luz [6-8]. Os produtos cárneos são sensíveis a reações deteriorativas catalisadas pela luz, as quais podem estar sujeitos durante a sua estocagem e comercialização. As reações de oxidação de lipídios, por exemplo, são altamente sensíveis às radiações de comprimento de onda na região do ultravioleta e do visível, para comprimentos de onda menores que 470nm. Nos produtos cárneos processados, como a salsicha, a lingüiça e os fatiados, os requisitos de barreira a gases e à luz são maiores, pois a luz irá acelerar a oxidação dos pigmentos e da gordura, agravando os problemas de descoloração, rancificação e deterioração microbiológica, reduzindo a vida útil do produto [8,9].

Para os materiais plásticos de embalagens, os efeitos imediatos da radiação sobre suas propriedades ópticas, são a mudança de cor (notadamente amarelecimento) e as modificações das suas características originais de barreira à luz. A radiação ionizante pode induzir a formação de centros de cores permanentes e não-permanentes nos materiais poliméricos. Os centros de cores permanente correspondem a formação de cromóforos conjugados, estáveis dentro da matriz polimérica, enquanto os centros de cores não-permanentes estão associados a presença de radicais livres presos na matriz. Quando a irradiação ocorre na presença de ar, o oxigênio presente pode reagir com os radicais livres presos na matriz polimérica, formando centros de cores, os quais desaparecem posteriormente em razão da ocorrência das reações de terminação radical-radical [10]. Neste trabalho, realizou-se um estudo comparativo do efeito da radiação ionizante sobre as propriedades ópticas do filme flexível Unipac-Co-PA-90 (co-polímero de poliamida 6 e poliamida 6.6) submetido a radiação gama e feixes de elétrons. O filme estudado pode estar presente em estruturas a vácuo termoformadas de filmes barreira a gases, muito usadas no Brasil no acondicionamento de produtos cárneos processados, para conferir as estruturas barreira ao oxigênio e melhor distribuição de espessura da camada barreira após termoformação.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Material

Filme flexível Unipac-Co-PA-90 (co-polímero de poliamida 6 e poliamida 6.6), com 90 μ m de espessura.

2.2. Métodos

2.2.1. Ensaios de Irradiação

As amostras do filme Unipac-Co-PA-90 foram irradiadas com doses de radiação entre 0 e 100kGy, à temperatura ambiente e presença de ar, utilizando raios gama e feixes de elétrons. Nas irradiações com raios gama as amostras dos filmes foram colocadas em um porta-amostra confeccionado em aço inoxidável e irradiadas a taxa de dose de 4.24kGy/h, na fonte de ⁶⁰Co do tipo “GammaCell 220” (Atomic Energy of Canada Limited), com 5.131,50Ci de atividade em Maio/2004 do CTR-IPEN/CNEN-SP.

Nos ensaios com feixes de elétrons, as amostras foram colocadas em porta-amostras do tipo bandeja, confeccionados em alumínio, e irradiadas à taxa de dose de 11,22kGy/s no acelerador de elétrons modelo Dynamitron II, com energia de 1,5 MeV e 37,5 kW de potência, do CTR-IPEN/CNEN-SP.

A confirmação da dose total de radiação absorvida em todos os ensaios foi realizada por dosimetria, utilizando-se dosímetros de triacetato de celulose “CTA-FTR-125” da Fuji Film. Concluída a irradiação, para evitar a influência da luz natural ou artificial sobre o resultado das análises, as amostras foram colocadas dentro de sacos plásticos pretos, os quais foram identificados e guardados em uma gaveta do laboratório até o momento das análises.

2.2.2. Análises de UV/Visível

As análises de UV/Visível foram realizadas, com base na norma ASTM - D 1746-92 [11], no espectrofotômetro Shimadzu modelo UV1601PC do Centro de Tecnologia das Radiações (CTR). Foram obtidos espectros no modo absorção para avaliar as alterações na cor (amarelecimento) e no modo transmitância para avaliar a barreira à luz, expressa como porcentagem de transmitância. Os ensaios foram realizados uma semana após a irradiação e repetidos 9 meses depois de maneira a avaliar a estabilidade do material tratado por radiação ionizante.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1-3 ilustram o efeito da radiação ionizante sobre a intensidade de absorção de luz do filme Unipac-Co-PA-90 e as suas características originais de barreira à luz. Cada espectro final representa a média de seis amostras de igual tamanho e espessura, obtidas aleatoriamente a partir das amostras do filme, irradiadas e não irradiadas. Pode-se observar nestas Figuras que a influência da radiação ionizante sobre as propriedades ópticas do filme é maior nos baixos comprimentos de onda do espectro de energia, principalmente na região da radiação ultravioleta (190-400nm). As mudanças nas propriedades ópticas originais do

filme, observadas nestas Figuras após irradiação gama ou feixes de elétrons, podem ser devido a presença de grupos amidas, insaturações, carbonila e composto hidroxila, formados durante o processo de irradiação.

3.1. Análises de UV/Visível uma semana após a irradiação

Na Figura 1 é mostrada a intensidade de absorção de luz para o filme Unipac-Co-PA-90 uma semana após a irradiação com raios gama (1a) e feixes de elétrons(1b).

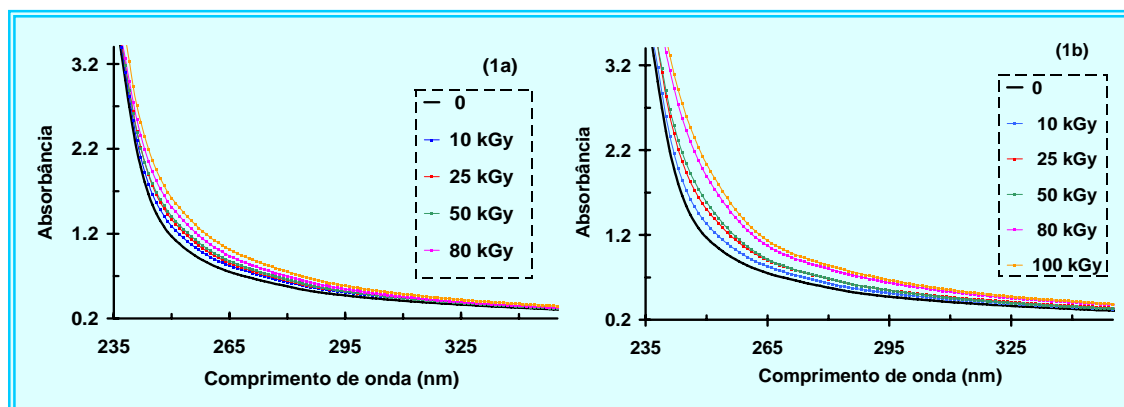


Figura 1 . Espectros de absorbância para o Unipac-Co-PA - 90 irradiado com raios gama (1a) e com feixes de elétrons (1b) no intervalo de dose de radiação entre 0–100 kGy.

Observa-se nesta Figura, que o efeito da radiação sobre a intensidade de absorção de luz do filme irradiado com raios gama (Fig.1a) é maior na região de comprimento de onda entre 240-270nm, enquanto para o filme irradiado com feixes de elétrons (Fig.1b) o efeito da radiação é maior para o comprimento de onda entre 240-300nm.

Com relação ao filme irradiado com gama nas doses de 80 e 100kGy, a partir do limite de corte UV (*cut-off* para UV/Vis; 235nm) ocorre um deslocamento em direção à região do comprimento de onda do vermelho e formação de uma cauda de absorção. A partir de 270nm, as respostas do material às doses de radiação gama são semelhantes (Fig.1a).

Para o filme irradiado com feixes de elétrons há um deslocamento a partir do “*UV cut off*” (235nm) em direção à região do comprimento de onda do vermelho e também formação de uma cauda de absorção, para todo o intervalo de dose estudado (0-100kGy), conforme mostram os espectros de filme irradiado da Fig.1b. A partir de 300nm, as respostas do material à irradiação com feixes de elétrons são semelhantes.

Na Figura 2 é mostrada a variação na porcentagem de transmitância do Filme não irradiado e uma semana após a irradiação com raios gama e feixes de elétrons.

Pode-se observar na Figura 2a, para as doses de radiação gama de 80 e 100kGy, um sensível ganho de barreira à luz ultravioleta, na região de 260-370nm. Para o filme irradiado com feixes de elétrons (Fig. 2b) observa-se uma redução na porcentagem de transmitância na

região de 270-400nm, representando, quando comparado ao filme irradiado com gama, um ganho substancial de barreira à luz para todo o intervalo de dose estudado.

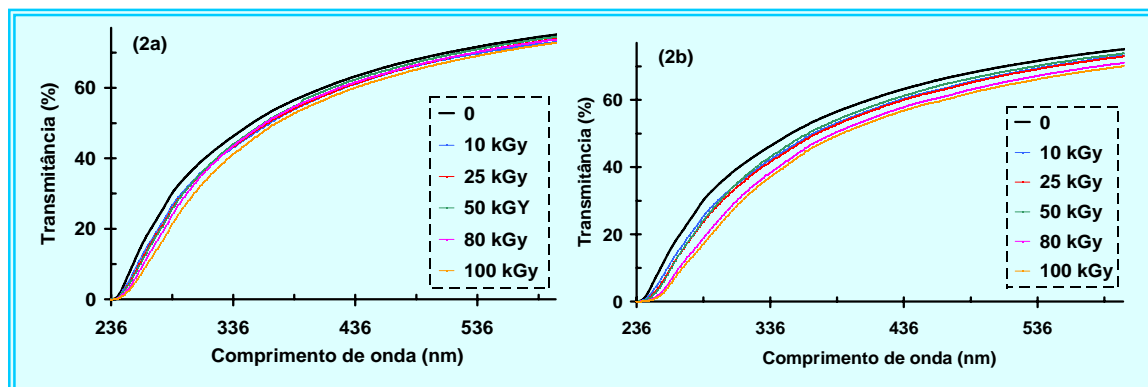


Figura 2 . Espectro da porcentagem de transmitância para o Unipac-Co-PA-90 irradiado com raios gama (2a) e com feixes de elétrons (2b) no intervalo de dose de radiação entre 0–100 kGy.

3.2. Análises de UV/Visível nove meses após a irradiação

As análises de UV/visível realizadas no filme Unipac-Co-PA-90 nove meses após a irradiação com feixes de elétrons não mostraram mudanças nos espectros de absorbância e porcentagem de transmitância, quando comparadas com os resultados obtidos nos ensaios realizados uma semana após a irradiação.

Com relação ao filme irradiado com raios gama, as análises realizadas nove meses após a irradiação mostraram mudanças expressivas na intensidade de absorção de luz e porcentagem de transmitância.

Na Figura 3 é mostrado o efeito da radiação na barreira à luz do filme Unipac-Co-PA-90 nove meses após a irradiação com raios gama (3a) e feixes de elétrons(3b).

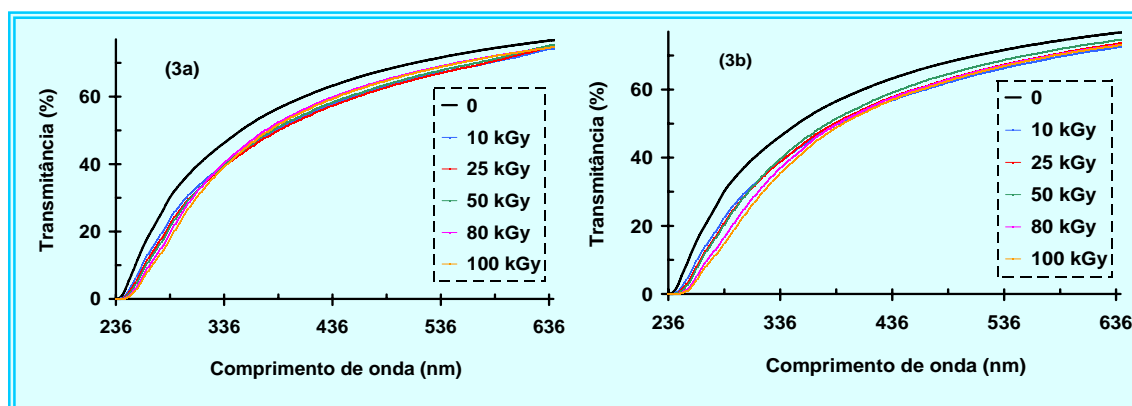


Figura 3 . Espectro da porcentagem de transmitância para o Unipac-Co-PA - 90 irradiado com raios gama (3a) e com feixes de elétrons (3b) no intervalo de dose de radiação entre 0–100 kGy.

O comportamento diferente do material irradiado com gama ou com feixes de elétrons, deve estar relacionado a taxa de dose. Considerando que as irradiações foram realizadas na presença de ar, na irradiação com raios gama, como a taxa de dose é muito baixa, quando comparada a irradiação com feixes de elétrons, as reações secundárias de oxidação devem ter sido favorecidas, o que provavelmente gerou uma maior formação de espécies radicalares, as quais continuaram reagindo com o oxigênio presente até a sua recombinação por meio de uma reação de terminação.

O efeito da radiação sobre as propriedades ópticas do Unipac-Co-PA-90 observado neste trabalho é de grande interesse para a aplicação final do filme, uma vez que ocorre um ganho de barreira à luz, na região de comprimento de onda mais favorável à oxidação lipídica de alimentos gordurosos, região menor que 470nm. Além disso, as alterações observadas nos espectros de absorvância do filme irradiado não são suficientes para alterar a sua aparência final o que reduziria a aceitação do consumidor.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nas análises de UV/VIS, mostraram que as amostras do filme Unipac-Co-PA-90 irradiadas após um semana com raios gama e feixes de elétrons apresentaram redução na porcentagem de transmitância, na qual é de grande importância, pois a luz é a principal causadora da deterioração oxidativa de alimento, encurtando a vida de prateleira do produto acondicionado. Para as análises de UV/visível realizadas no filme Unipac-Co-PA-90, nove meses após a irradiação somente com raios gama obteve-se mudanças, quando comparadas com os resultados obtidos nos ensaios realizados uma semana após a irradiação. Estes resultados indicam que devido a baixa taxa de dose da radiação gama há um favorecimento de oxidação secundária.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos ao CNPq e a IAEA pelo apoio financeiro e a Unipac Ltda. pelo fornecimento de material.

REFERÊNCIAS

1. GOULAS, A. E; RIGANAKOS, K. A.; KONTOMINAS, M.G., Effect of ionizing radiation on physicochemical and mechanical properties of commercial monolayer and multilayer semirigid plastics packaging materials. **Rad. Phys. Chem.**, v. 69, p. 411-417, 2004.
2. GLEGG, D. W. & COLLYER, A. A. **Irradiation effects on polymers**. New York, N. Y.: Elsevier Science, 1991.
3. ROBERTSON, G. L., **Food Packaging – Principles and Practice**, New York, Marcel Dekker, Inc., 1993.

4. RICE, J. **Irradiated Packaged Foods Processing**, 6: 52 -55, 1989.
5. MADI, L. **Brasil Pack Trends 2005 – Embalagem, Distribuição e Consumo**, edição 2000, Campinas, São Paulo - Brasil: CETEA/ITAL, 2000.
6. SARANTÓPOULOS, C.I.G.L., OLIVEIRA, L.M. Sistemas de embalagens plásticas para preservação de carne bovina e derivados. **CIÊNCIA e Tecnologia da Carne Bovina**. Campinas: CTC/ITAL, p. 58-70, 1994.
7. Ortiz, A.V., Moura ,E.A.B., Coelho, A.C.V., Effects of e-beam Radiation on Commercial Multilayer PA/PE Packaging Film. In: PPS 2004 -Americas Regional Meeting, Florianópolis (SC), Novembro 7-10, 2004. **Proceedings PPS**, 2004. p. 260-265, 2004.
8. LENNERSTEN, M., LINGNERT, H. Influence of Wavelength and Packaging Material on Lipid Oxidation and Colour Changes in Low-fat Mayonnaise. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, 33, 253-260, 2000.
9. SATTAR, A., DEMAN, J.M. AND ALEXANDER, J. C. Effect of Wavelength on Light Induced Quality Deterioration of Edible Oils and Fats. **Journal of the Canadian Institute for Food Science and Technology**, 9, 108-113, 1976.
10. Clough R. L., Gillen K. T., Malone G. M., Wallace J. S., Color Formation in Irradiated Polymers. **Rad. Phys. Chem.**, v. 48, n° 5, p. 583-594, 1996.
11. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. – ASTM. **Standard Test Methods for Transparency of Plastic Sheeting. D 1746-92**. ASTM, 1996.