

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA
DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS**

FÁBIO CERDEIRA LIRIO

**ESTUDO DOS EFEITOS DA RADIAÇÃO GAMA E FEIXE DE ELÉTRONS NOS
FILMES DE PVC QUE EMBALAM OS ALIMENTOS IRRADIADOS**

RIO DE JANEIRO

2017

FÁBIO CERDEIRA LIRIO

**ESTUDO DOS EFEITOS DA RADIAÇÃO GAMA E FEIXE DE ELÉTRONS NOS
FILMES DE PVC QUE EMBALAM OS ALIMENTOS IRRADIADOS**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Ciências (D.Sc).

Orientadores: Prof. Dr. Mauro Carlos Lopes Souza
Profa. Dra. Bluma Guenther Soares

RIO DE JANEIRO

2017

FOLHA DE APROVAÇÃO

Fábio Cerdeira Lirio

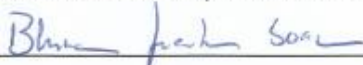
ESTUDO DOS EFEITOS DA RADIAÇÃO GAMA E FEIXE DE ELÉTRONS EM
FILMES DE PVC QUE EMBALAM OS ALIMENTOS IRRADIADOS

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da
Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários
para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

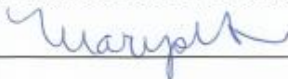
Aprovada por:



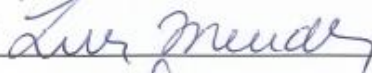
Prof. Mauro Carlos Lopes Souza, D.Sc. – Orientador



Profa. Bluma Guenther Soares, D.Sc. – Orientadora



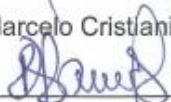
Profa. Marysilvia Ferreira da Costa D.Sc. – PEMM/UFRJ



Prof. Luis Claudio Mendes, D.Sc. – IMA/UFRJ



Prof. Marcelo Cristianini, D.Sc. – Depto de Tec. Alim. /UNICAMP



Profa. Karen Signori Pereira, D.Sc. – EQ/UFRJ



Profa. Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães, D.Sc. – EQ/UFRJ

“Dedico esse trabalho aos meus pais, irmã e familiares que me apoiaram durante essa jornada”

CIP - Catalogação na Publicação

CC768e Cerdeira Lirio, Fábio
Estudo dos efeitos da radiação gama e feixe de elétrons em filmes de PVC que embalam os alimentos irradiados / Fábio Cerdeira Lirio. -- Rio de Janeiro, 2017.
166 f.

Orientador: Mauro Carlos Lopes Souza.
Coorientadora: Bluma Guenther Soares.
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2017.

1. Poli (cloreto de vinila). 2. Irradiação. 3. Embalagens de alimentos. I. Lopes Souza, Mauro Carlos, orient. II. Guenther Soares, Bluma, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado saúde, paciência, lucidez e forças durante esta etapa;

Aos meus pais e familiares, pelo apoio e incentivo em cada momento de dificuldade ao longo desta jornada;

A minha avó (*in memoriam*), exemplo de força, perseverança e humildade;

Ao meu orientador, Prof. Dr. Mauro Carlos Lopes Souza, pela amizade, paciência, compreensão, incentivo e, principalmente, por todo o conhecimento transmitido.

A minha orientadora, Profa. Dra. Bluma Guenther Soares, pela orientação, incentivo, paciência, compreensão e, principalmente, pela confiança no meu trabalho;

A Professora Dra. Mirian Ribeiro Leite Moura e a todos os funcionários do Laboratório de Controle Bromatológico (LABCBROM) pela amizade e incentivo, além do suporte analítico prestado;

Aos Professores Doutores que aceitaram o convite para participar da banca e, sobretudo, pela avaliação criteriosa dessa Tese.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, pelo conhecimento transmitido durante as disciplinas ministradas ao longo do doutoramento.

A todos os funcionários, técnicos e professores do Instituto de Macromoléculas Profa. Eloísa Mano, pelo auxílio concedido durante grande parte das análises executadas.

A todos os amigos que contribuíram, de alguma forma, para que esta Tese fosse realizada.

RESUMO

Lirio, Fábio Cerdeira. **Estudo dos efeitos da radiação gama e feixe de elétrons nos filmes de PVC que embalam os alimentos irradiados**. Rio de Janeiro 2017. Tese de Doutorado do Programa de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

O poli (cloreto de vinila) (PVC) é um polímero termoplástico com diversas aplicações tecnológicas usado como material de embalagem. Os filmes de PVC são materiais empregados como invólucros de alimentos a serem irradiados com radiação ionizante para conservação de alimentos, prontos para consumo, minimamente processados e fracionados em porções individuais. Pesquisas destacam a importância do estudo das propriedades dos materiais de embalagens de alimentos na manutenção da integridade e na segurança dos alimentos. Verifica-se, assim, a relevância do estudo da influência da irradiação gama e feixe de elétrons, nas propriedades dos filmes de PVC que acondicionam os alimentos. Objetivou-se, nesse trabalho, avaliar os efeitos de altas doses de radiação na micro-estrutura e propriedades térmicas, ópticas, elétricas e químicas do material investigado. A avaliação da exsudação e monitoramento da migração de aditivos também foram executados, além da aplicação do método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) para esclarecer os estágios de decomposição térmica do material. Os filmes de PVC foram irradiados com doses de 10 kGy, 25 kGy e 50 kGy. As propriedades dos filmes foram monitoradas com intervalos de 0, 7, 14 e 21 dias após a irradiação para estudar os efeitos em médio e longo prazo. O monitoramento das propriedades físicas das amostras irradiadas revelou a inexistência de modificações expressivas entre os dias 0 a 21, após a irradiação. As análises das propriedades por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS) mostraram que a irradiação, com altas doses, ocasionou reações de degradação oxidativa e eliminação de HCl, decorrentes da cisão homolítica das ligações químicas do PVC. A aplicação do método de FWO, no estudo termodinâmico das amostras irradiadas, comprovou que o tratamento com radiação ionizante, com 25 e 50 kGy, diminuiu significativamente ($p < 0,05$) a energia de ativação relacionada aos processos de desidrocloração e eliminação de plastificantes. A irradiação com doses acima 25 kGy promoveu, ainda, o aumento ($p < 0,05$) da concentração de migrantes totais de embalagem para os simulantes de alimentos estudados, principalmente, para tempos de contato iguais ou superiores a 24 horas. Todavia, não foram detectadas modificações na micro-estrutura das amostras irradiadas, eliminando assim, o risco de recontaminação dos alimentos pela entrada de micro-organismos em possíveis poros ou fissuras.

Palavras-chave: Poli (cloreto de vinila), irradiação, embalagens de alimentos, microscopia eletrônica de varredura, energia de ativação aparente.

ABSTRACT

Lirio, Fábio Cerdeira. **Estudo dos efeitos da radiação gama e feixe de elétrons nos filmes de PVC que embalam os alimentos irradiados**. Rio de Janeiro 2017. Tese de Doutorado do Programa de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

Poly (vinyl chloride) (PVC) is a thermoplastic material, with a wide spectrum of application, used as packaging material. PVC plastic films are packaging materials used to wrap irradiated foodstuffs as ready-to-eat, minimally processed and fractioned products. Research highlights the relevance of studies of the properties of food packaging materials in order to maintain the integrity of polymeric packaging material as well as food safety. Thus, the importance of study of the influence of gamma rays or electron beam irradiation on the properties of PVC plastic films applied to wrap foodstuffs. This work aimed to evaluate the effects of high radiation doses on the microstructure and thermal, optical, electrical and chemical properties of material investigated. The evaluation of exsudation and overall additives migration were procedure, as well as the application of Flynn-Wall-Ozawa method to clarify the steps of thermal decomposition of the material. The PVC films were irradiated with doses of 10 kGy, 25 kGy and 50 kGy. The properties of the films were monitored at intervals of 0, 7, 14 and 21 days after irradiation to study the effects in the medium and long term. The monitoring of the physical properties of the irradiated samples revealed the absence of significant modifications between days 0 to 21 days after irradiation. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) analysis showed that irradiation with high radiation doses caused oxidative degradation and HCl release due to homolytic scission of PVC chemical bonds. FWO method, on the thermodynamic study of irradiated samples, that the treatment with ionizing radiation, with 25 and 50 kGy, significantly decreased ($p < 0,05$) the apparent activation energy related to dehydrochlorination and elimination of plasticizers. The irradiation with doses above 25 kGy also promoted an increase ($p < 0,05$) of overall additive migration for the food simulants studied, mainly for contact times of 24 hours. However, no modifications were detected in the microstructure of the irradiated samples, which eliminates the risk of food recontamination by entry of microorganisms into possible pores and cracks.

Keywords: Poly (vinyl chloride), irradiation, food packaging, scanning electronic microscope, apparent activation energy.

LISTA DE ABREVIATURAS

°C	-	graus Celsius
α	-	grau de conversão
β	-	taxa de aquecimento
cm	-	centímetro
DOA	-	adipato de dioctila
DOP	-	ftalato de dioctila
DSC	-	Calorimetria diferencial de varredura
DTG	-	Derivada termogravimétrica
FE	-	Feixe de Elétrons
EDS	-	Espectroscopia por energia dispersiva
Ea	-	Energia de Ativação
FTIR	-	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
γ	-	Raios Gama
K	-	Graus Kelvin
KJ/mol	-	Quilo Joules por mol
Gy	-	Gray
Gy/min	-	Grays por minuto
MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
μm	-	micrômetro
mg	-	miligrama
mg/dm ²	-	miligrama por decímetro quadrado
mg/Kg	-	miligrama por quilo
Ω	-	Ohm
$\Omega\cdot\text{m}$	-	Ohm x metro
OSE	-	Óleo de soja epoxidado
PVC	-	Poli (cloreto de vinila)
Tf	-	temperatura final
Tg	-	temperatura de transição vítrea
TG	-	termogravimetria
TGA	-	análise termogravimétrica
Ti	-	temperatura inicial
T _{max}	-	temperatura máxima

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Principais polímeros usados como embalagem de alimentos.	17
Figura 2: Estrutura química do MCV e fórmula estrutural do PVC.	21
Figura 3: Padrão de taticidade das cadeias de PVC.	23
Figura 4: Curva Termogravimétrica da pirólise do PE, PVC, PE/PVC e PE/PS a 40 °C/min. .	24
Figura 5: Modificação colorimétrica pela degradação radiolítica do PVC puro.	24
Figura 6: Cisão homolítica durante a degradação dos polímeros PP, PVC e PVDC.	32
Figura 7: Mecanismo das reações radicalares de degradação de polímeros.	32
Figura 8: Neutralização de radical peroxila pelo antioxidante sintético BHT.	33
Figura 9: Aditivos estabilizantes usados na composição de embalagens de alimentos.	34
Figura 10: Processo de neutralização de HCl do OSE durante a degradação do PVC.	35
Figura 11: Reações de cisão de cadeias para o polímero polietileno.	41
Figura 12: Reticulação entre cadeias de um polímero.	42
Figura 13: Despolimerização do PS com formação do monômero estireno.	44
Figura 14: Mecanismos de degradação do PVC durante as etapas de processamento.	46
Figura 15: Etapa de iniciação da degradação radiolítica do PVC.	48
Figura 16: Formação de radicais peroxila na degradação radiolítica do PVC.	49
Figura 17: Formação de hidroperóxidos durante a radiólise do PVC.	49
Figura 18: Mecanismos de cisão beta durante a radiólise do PVC.	50
Figura 19: Etapa de desidrocloração durante a radiólise do PVC.	51
Figura 20: Comportamento auto-catalítico da reação de desidrocloração.	51
Figura 21: Reticulação de macroradicaís alquílicos durante radiólise do PVC.	52
Figura 22: Quantificação do MCV em filmes de PVC irradiados com raios gama.	55
Figura 23: Plastificantes usados na composição de embalagens de alimentos de PVC.	58
Figura 24: Avaliação da migração do plastificante DOA de embalagens plásticas de PVC. ..	59
Figura 25: Diagrama de blocos das técnicas de caracterização usadas.	66
Figura 26: Irradiador de pesquisa GAMMA CELL 220, modelo EXCEL MDS NORDION.	68
Figura 27: Irradiador industrial Linac modelo Titan.	69
Figura 28: Análise de transmitância por espectrofotometria UV-visível.	70
Figura 29: Analisador Termogravimétrico marca TA Instruments, modelo Q100.	71
Figura 30: Calorímetro diferencial de varredura marca TA Instruments, modelo Q1000.	72
Figura 31: Eletrômetro marca Keithley, modelo 6517 B.	73
Figura 32: FTIR Thermo Scientific Nicolet Modelo IS5.	74
Figura 33: Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Phenon Pro X.	75
Figura 34: Metalizador Marca Elmitech, modelo K550.	79
Figura 35: Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL, modelo JSM6460LV.	79
Figura 36: Aspecto visual dos filmes de PVC não irradiados e irradiados (raios gama e feixe de elétrons) durante o acondicionamento, em condições controladas de temperatura e umidade no intervalo de tempo de 0, 7, 14 e 21 dias.	80
Figura 37: Temperatura da superfície dos filmes de PVC, antes e após as irradiações com raios gama ou feixe de elétrons.	82
Figura 38: Espectros UV-VIS das amostras, antes e após a irradiação gama.	85
Figura 39: Espectros UV-VIS das amostras, antes e após a irradiação com feixe de elétrons.	86
Figura 40: Valores de absorbância a 400 nm dos filmes de PVC, antes e após às irradiações. (a) Raios gama; (b) Feixe de elétrons.	88
Figura 41: Valores das intensidades das absorbâncias a 400 nm das amostras de filmes de PVC não irradiadas e irradiadas com raios gama acondicionadas durante 7, 14 ou 21 dias em condições controladas.	90
Figura 42: Curvas Termogravimétricas dos filmes de PVC não irradiados e irradiados com raios gama.	93
Figura 43: Curvas Termogravimétricas das amostras não irradiadas e irradiadas com feixe de elétrons. (a) TG; (b) DTG;	96
Figura 44: Temperaturas de transição vítrea das amostras de filmes de PVC não irradiados e irradiados. (a) raios gama; (b) feixe de elétrons.	98
Figura 45: Valores de resistência elétrica (Ohm) da amostra de filme de PVC não irradiada, observados durante 60 a 120 segundos.	100

Figura 46: Resistividades elétricas volumétricas e condutividades elétricas das amostras irradiadas com raios gama, acondicionadas durante 7, 14 e 21 dias.....	103
Figura 47: Resistividades elétricas volumétricas e condutividades elétricas das amostras irradiadas com feixe de elétrons, durante 7, 14 e 21 dias.	104
Figura 48: Espectro de FTIR da amostra de filme plástico de PVC não irradiada.	105
Figura 49: Espectros de FTIR, em transmitância, das amostras de filmes de PVC, antes e após a irradiação com raios gama.	108
Figura 50: Espectros de FTIR, em transmitância, das amostras de filmes de PVC, antes e após a irradiação com feixe de elétrons.	109
Figura 51: Migrantes totais de embalagens (MTE) (mg/dm ²) das amostras de filmes de PVC para o simulante A, antes e após às irradiações.	114
Figura 52: Resíduos de migrantes totais de embalagens (MTE) (mg/dm ²) das amostras de filmes de PVC para o simulante B, antes e após às irradiações.	115
Figura 53: Resíduos de migrantes totais de embalagens (MTE) (mg/dm ²) das amostras de filmes de PVC para o simulante C, antes e após às irradiações.	117
Figura 54: Resíduos de migrantes totais de embalagens (MTE) (mg/dm ²) das amostras de filmes de PVC para o simulante D, antes e após às irradiações.	118
Figura 55: Curvas isoconversionais obtidas para os filmes de PVC não irradiados e irradiados com raios gama.....	120
Figura 56: Variações das energias de ativação aparentes em função dos graus de conversão obtidos através do método FWO para os filmes de PVC não irradiados e irradiados com raios gama.	123
Figura 57: Curvas isoconversionais obtidas para os filmes de PVC não irradiados e irradiados com feixe de elétrons.	125
Figura 58: Variações das energias de ativação aparentes em função dos graus de conversão obtidos através do método FWO para os filmes de PVC não irradiados e irradiados com feixe de elétrons.....	127
Figura 59: Fotomicrografias da superfície dos filmes de PVC não irradiados.	129
Figura 60: Fotomicrografias da superfície das amostras de filmes de PVC irradiados com raios gama nas doses de radiação de 25 kGy.....	130
Figura 61: Fotomicrografias da superfície das amostras de filmes de PVC irradiados com raios gama nas doses de radiação de 50 kGy.....	131
Figura 62: Fotomicrografias da superfície das amostras de filmes de PVC irradiados com feixe de elétrons nas doses de radiação de 25 kGy.	132
Figura 63: Fotomicrografias da superfície das amostras de filmes de PVC irradiados com FE nas doses de radiação de 50 kGy.....	133

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resistividades elétricas volumétricas corrigidas (ρ_c) e condutividade elétrica (σ) das amostras, antes e após a irradiação gama.	100
Tabela 2: Resistividades elétricas volumétricas (ρ_c) e condutividade elétrica (σ) das amostras, antes e após a irradiação com feixe de elétrons.....	101
Tabela 3: Resistividades elétricas corrigidas (ρ_c) e condutividade elétrica (σ) das amostras não irradiadas, acondicionadas durante 7, 14 e 21 dias.	102
Tabela 4: Análise da composição elementar dos filmes de PVC, antes e após a irradiação gama.	110
Tabela 5: Análise da composição elementar dos filmes de PVC, antes e após a irradiação com feixe de elétrons.	111
Tabela 6: Relação entre os graus de conversão (α) e os coeficientes de correlação (R^2) das curvas isoconversionais para os filmes de PVC não irradiados e irradiados com raios gama.	121
Tabela 7: Relação entre os graus de conversão (α) e a E_a aparente obtidas pelo método FWO para as etapas de decomposição térmica dos filmes de PVC não irradiados e irradiados com raios gama.....	122
Tabela 8: Análise estatística dos valores das energias de ativação totais da segunda etapa de decomposição térmica dos filmes de PVC não irradiados e irradiados com raios gama.	124
Tabela 9: Relação entre os graus de conversão (α) e os coeficientes de correlação (R^2) das curvas isoconversionais de FWO para os filmes de PVC não irradiados e irradiados com feixe de elétrons.....	126
Tabela 10: Relação entre os graus de conversão (α) e a E_a aparente obtidas através do método isoconversional de FWO para a primeira etapa de decomposição térmica para as amostras irradiadas com feixe de elétrons.	126
Tabela 11: Análise estatística dos valores das energias de ativação aparente da segunda etapa de decomposição térmica dos filmes de PVC não irradiados e irradiados com feixe de elétrons.	128

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Principais materiais poliméricos termoplásticos empregados na composição de embalagens de alimentos, suas propriedades e seus respectivos usos.	20
Quadro 2: Classificações atribuídas ao polímero PVC.	22
Quadro 3: Classificações dos materiais de PVC em função do teor de plastificantes.	26
Quadro 4: Usos e aplicações do PVC em diversos segmentos industriais.	27
Quadro 5: Principais processos de degradação de polímeros.	30
Quadro 6: Entalpias de ligações químicas simples nos materiais poliméricos.	31
Quadro 7: Classificações das doses de radiação absorvidas por alimentos embalados e materiais de embalagem de alimentos.	36
Quadro 8: Entalpias de ligação presentes nas cadeias de polímeros.	47
Quadro 9: Classificação dos simulantes de alimentos usados para investigação de migrantes de embalagens.	55
Quadro 10: Reações investigadas através da aplicação do método isoconversional de FWO.	60
Quadro 11: Comportamento do espectro UV-VIS para a amostra não irradiada.	83

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.1 Considerações Iniciais e Justificativa do Trabalho	14
2. OBJETIVOS	16
2.1 Objetivos Gerais.....	16
2.2 Objetivos Específicos	16
3. REVISÃO BILIOGRÁFICA	17
3.1 Materiais poliméricos como embalagens de alimentos	17
3.2 O poli (cloreto de vinila) (PVC)	21
3.3 Usos e aplicações do PVC	26
3.4 Usos e aplicações do PVC como material de embalagem de alimentos.....	27
3.5 Degradação de polímeros usados como embalagens de alimentos	29
3.6 Irradiação de alimentos embalados e materiais de embalagens de alimentos.	35
3.7 Interação entre a radiação ionizante e os polímeros	38
3.8 Radiólise de polímeros usados como materiais de embalagens de alimentos.	40
3.8.1 Cisão de cadeias poliméricas	40
3.8.2 Reticulação de cadeias poliméricas	41
3.8.3 Degradação das cadeias poliméricas por desalogenação.....	42
3.8.4 Reações de despolimerização.....	43
3.9 Mecanismos de degradação do poli (cloreto de vinila).....	45
3.9.1 Mecanismos de degradação do PVC durante o processamento.....	45
3.9.2 Mecanismos de degradação radiolítica do poli (cloreto de vinila)	47
3.10 Migrantes de embalagens de alimentos	53
3.10.1 Aditivos plastificantes como migrantes de embalagens.....	56
3.11 Estudo cinético pelo método isoconversional de Flynn-Wall-Ozawa	60
4. MATERIAIS E MÉTODOS	65
4.1 Materiais	65
4.2 Metodologia.....	65
4.2.1 Processamento e acondicionamento das amostras	65
4.2.2 Delineamento experimental	66
4.2.3 Irradiação com raios gama (⁶⁰ Co)	67
4.2.4 Irradiação com feixe de elétrons	68
4.2.5 Caracterização macroscópica e exame visual.....	69

4.2.6 Espectrofotometria nas regiões do ultravioleta e visível (UV-VIS)	70
4.2.7 Determinação do índice de amarelamento.....	71
4.2.8 Análise termogravimétrica (TGA).....	71
4.2.9 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	72
4.2.10 Avaliação das propriedades elétricas.....	72
4.2.11 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	74
4.2.12 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)	75
4.2.13 Avaliação da exsudação de migrantes de embalagens	75
4.2.14 Avaliação de migrantes totais de embalagem	76
4.2.15 Aplicação do método isoconversional de Flynn-Wall-Ozawa (FWO).....	77
4.2.16 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	78
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	80
5.1 Exame visual e caracterização macroscópica	80
5.2 Espectrofotometria nas regiões do ultravioleta e visível (UV-VIS).....	83
5.3 Determinação do índice de amarelamento	88
5.4 Análise termogravimétrica (TGA)	91
5.5 Calorimetria diferencial de varredura.....	97
5.6 Avaliação das propriedades elétricas	99
5.7 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	104
5.8 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS).....	110
5.9 Testes de exsudação de migrantes de embalagens.....	112
5.10 Quantificação de migrantes totais de embalagens	112
5.10.1 Quantificação de migrantes de embalagens para o simulante A	113
5.10.2 Quantificação de migrantes de embalagens para o simulante B	114
5.10.3 Quantificação de migrantes de embalagens para o simulante C	116
5.10.4 Quantificação de migrantes de embalagens para o simulante D	117
5.11 Aplicação do método isoconversional de Flynn-Wall-Ozawa.....	119
5.12 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	128
6. CONCLUSÕES	134
7. TRABALHOS FUTUROS.....	136
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	137
9. APÊNDICES	149
10. PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA.....	164

1. INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Iniciais e Justificativa do Trabalho

A aplicação dos polímeros em diversos setores industriais demonstra sua versatilidade e competitividade no desenvolvimento de materiais com múltiplas funções tecnológicas. O mercado de embalagens de alimentos é um dos nichos de maior produção e uso de materiais poliméricos, na obtenção de materiais com propriedades adequadas ao acondicionamento de produtos (RISCH, 2009).

As embalagens de alimentos têm a função primária de manter as propriedades físico-químicas e sensoriais do produto acondicionado, através de diversos mecanismos como a proteção contra a ação da luminosidade; o efeito de barreira nos processos de trocas gasosas e o bloqueio da entrada de possíveis agentes contaminantes de natureza física, química ou microbiológica. Desse modo, as embalagens de alimentos influenciam diretamente na qualidade, segurança e estabilidade dos alimentos dentro da cadeia de produção e consumo (ROBERTSON, 2016).

O poli (cloreto de vinila) (PVC) é um polímero termoplástico, de natureza amorfa, que é bastante empregado no desenvolvimento de embalagens plásticas. Devido à sua ampla capacidade de incorporação de aditivos, alta transparência e propriedades mecânicas compatíveis, o PVC é usado na composição de embalagens flexíveis de alimentos (RODOLFO JÚNIOR et al., 2006; MARSH & BUGUSU, 2007). Dentre as embalagens plásticas de PVC, destacam-se os filmes plásticos termo-retráteis ou esticáveis (COLTRO et al., 2014).

Nas últimas décadas, observou-se o aumento do consumo de alimentos em porções individuais, minimamente processados e prontos para o consumo (HANSSEN et al., 2017; RANJITHA et al., 2017). Esses alimentos normalmente são armazenados em embalagens poliméricas de alta transparência, na forma de filmes plásticos (MALHOTRA et al., 2015).

Embora demonstre diversas vantagens tecnológicas, em comparação aos polímeros olefínicos (polietileno e polipropileno) e poliésteres, o PVC apresenta limitações relacionadas à sua estabilidade mediante a ação de agentes físicos como:

temperatura, radiação UV e radiação ionizante (raios gama ou feixe de elétrons) (ITO & NAGAI, 2007).

A aplicação da irradiação como método de conservação e preservação de alimentos é capaz de reduzir os riscos químicos, microbiológicos e toxicológicos, mantendo as propriedades originais dos alimentos e materiais de embalagens, o que garante a segurança do produto acondicionado em seu invólucro final durante toda a cadeia de produção e consumo (ZYGOURA et al., 2011a).

A irradiação para o tratamento de alimentos pré-embalados é uma importante tecnologia com objetivo de aumentar o tempo de vida de prateleira de produtos alimentícios, pela eliminação de possíveis micro-organismos patogênicos e deteriorantes presentes nos alimentos e embalagens (IHSANULLAH & RASHID, 2017). Novas aplicações tecnológicas da irradiação como a eliminação de alergênicos (LI et al., 2014) e o desenvolvimento de produtos para pacientes imunossuprimidos (MOHÁCSI-FARKAS, 2016) justificam o uso dessa tecnologia em centenas de tipos de alimentos pré-embalados.

O tratamento de alimentos pré-embalados acondicionados em embalagens de PVC, através do uso da radiação ionizante (raios gama, feixe de elétrons ou raios-X) pode promover diversos tipos de reações “via radicais livres”, responsáveis principalmente por processos de cisão e reticulação das cadeias poliméricas (COLOMBANI et al., 2007). Há diversos trabalhos na literatura científica reportando os mecanismos de degradação do PVC relacionados ao tratamento com doses de radiação gama bastante elevadas (50 kGy a 5 MGy) (COLOMBANI et al., 2006; LABED et al., 2013), o que pode não refletir o comportamento das embalagens de alimentos de PVC, durante os procedimentos de irradiação em nível comercial, devido ao uso de doses de radiação de até 50 kGy.

O estudo dos materiais de embalagens de alimentos tratados com radiação ionizante tem ganhado crescente interesse. Então, este trabalho visa o estudo dos efeitos da radiação ionizante (raios gama e feixe de elétrons) nas propriedades dos filmes de PVC usados como embalagens de alimentos, no que tange à sua microestrutura, propriedades elétricas, fenômenos de exsudação/migração de aditivos e avaliação da cinética de degradação através da aplicação de modelos isoconversionais.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Avaliar a microestrutura e a integridade de filmes de PVC usados como embalagens de alimentos, antes e após o tratamento com radiação ionizante.

2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Investigar o comportamento dos filmes de PVC, antes e após o tratamento com radiação ionizante (raios gama ou feixe de elétrons) nas doses de radiação de 10 kGy, 25 kGy e 50 kGy, através de técnicas de caracterização de polímeros.
- ✓ Analisar a cinética de decomposição térmica dos filmes de PVC, antes e após o tratamento com radiação ionizante (raios gama ou feixe de elétrons) nas doses de radiação de 10 kGy, 25 kGy e 50 kGy, através do método isoconversional de Flynn-Wall-Ozawa.
- ✓ Monitorar a ocorrência de possíveis efeitos pós-irradiação nas propriedades físico-químicas das amostras, após o acondicionamento, em condições controladas de temperatura, luminosidade e umidade, durante 7, 14 ou 21 dias.
- ✓ Investigar a influência da irradiação nos migrantes totais das embalagens, a partir do uso de simulantes de alimentos aquosos e lipídicos.
- ✓ Verificar a possível aplicação das técnicas de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e eletrometria direta no estudo das propriedades dos filmes de PVC, antes e após o tratamento com radiação ionizante (raios gama ou feixe de elétrons) nas doses de radiação de 10 kGy, 25 kGy e 50 kGy.

3. REVISÃO BILIOGRÁFICA

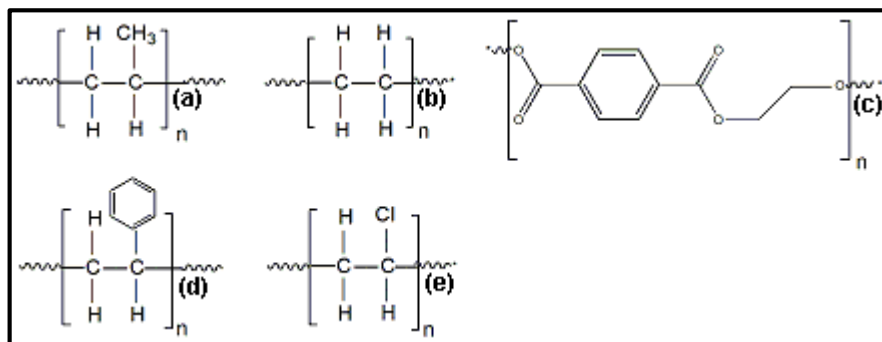
3.1 Materiais poliméricos como embalagens de alimentos

Os polímeros são macromoléculas formadas por unidades moleculares repetitivas e encadeadas, denominadas meros. As reações de produção de polímeros (polimerização) envolvem o uso de monômeros insaturados ou funcionalizados com grupamentos orgânicos reativos (LANDIM et al., 2016). Os polímeros são classificados de acordo com diversos critérios, sendo os principais relacionados à sua origem (naturais ou sintéticos), quanto ao seu comportamento mecânico (elastômeros, plásticos ou fibras) e quanto à sua fusibilidade/solubilidade (termoplásticos e termorrígidos) (CANEVAROLO JÚNIOR, 2006).

Os polímeros termoplásticos apresentam como principal característica a capacidade de reprocessamento em condições controladas de temperatura e pressão, através de múltiplos ciclos de transformação (LANDIM et al., 2016). Neste sentido, os principais polímeros termoplásticos sintéticos usados no desenvolvimento de embalagens para acondicionamento de alimentos são: polipropileno (PP); polietileno de alta densidade (PEAD); polietileno de baixa densidade (PEBD); poliestireno (PS); poli (cloreto de vinila) (PVC); e poli (tereftalato de etileno) (PET) (YU et al., 2016). A figura 1 mostra a estrutura genérica dos principais polímeros termoplásticos usados no acondicionamento de alimentos.

Figura 1: Principais polímeros usados como embalagem de alimentos. (a) PP; (b) polietileno (PE); (c) PET; (d) PS; (e) PVC.

Fonte: elaborada pelo autor (2017).



A análise da figura 1 mostra que os principais materiais poliméricos termoplásticos usados como embalagens de alimentos demonstram diferenças estruturais bastante evidentes, o que indica que cada material polimérico (PP, PE, PET, PS e PVC) possui comportamento mecânico característico. Assim, o uso de distintos processos de transformação dos polímeros permite a composição de vários tipos de embalagens de alimentos com propriedades diferenciadas (Figura 2).

As embalagens de alimentos são recipientes, materiais, invólucros, sacos e/ou pacotes, em contato direto ou indireto com produtos alimentícios, que têm como função principal garantir a conservação e proteção do produto ao longo de toda a cadeia produtiva, até o consumo (ZHANG et al., 2016).

De acordo com a forma de uso, as embalagens de alimentos são classificadas em três grupos (SHIN & SELKE, 2014):

- Embalagens primárias → apresentam contato direto com o alimento armazenado, sendo responsáveis por interações físico-químicas diretas com o alimento. Esse tipo de embalagem é considerado crítico na garantia da segurança alimentar devido à sua influência na estabilidade do produto e, por consequência, no tempo de vida de prateleira do alimento.
- Embalagens secundárias → têm como objetivo principal proteger as embalagens primárias de possíveis danos físicos, químicos e mecânicos decorrentes da manipulação, transporte e estocagem do produto. As embalagens secundárias podem influenciar de forma direta ou indireta na manutenção da qualidade dos alimentos pelo efeito de barreira que exercem.
- Embalagens terciárias → são os invólucros que acondicionam as embalagens primárias e secundárias. As embalagens terciárias são empregadas frequentemente no armazenamento de múltiplas embalagens em nível industrial.

As embalagens de alimentos (primárias, secundárias e/ou terciárias) devem impedir a entrada de contaminantes físicos (sujidades, poeira e insetos), químicos (contaminantes ambientais) e microbiológicos (micro-organismos

deteriorantes e patogênicos). Como funções adicionais, as embalagens de alimentos devem bloquear a ação de possíveis agentes de degradação físico-químicos (radiação UV, temperatura, umidade e oxigênio), e, devem funcionar de forma eficiente na manutenção de nutrientes, compostos bioativos e, na estabilidade da atmosfera gasosa no interior do produto embalado (MARSH & BUGUSU, 2007).

A demanda dos consumidores por embalagens de alimentos mais aprimoradas estimulou o desenvolvimento de materiais que devem apresentar praticidade, portabilidade e baixo risco toxicológico (DAINELLI et al., 2008; DUIZER et al., 2009; RIQUET et al., 2016; ZHANG et al., 2016). As embalagens de alimentos devem permitir também a interação com os consumidores, através da veiculação de informações nutricionais e possíveis frases de advertência, inseridas nos rótulos dos produtos (TONKIN et al., 2016). Essas características são observadas em grande parte dos materiais poliméricos usados na composição de diversos tipos de embalagens de alimentos (FORLIN & FARIA, 2002).

As embalagens de alimentos compostas por materiais poliméricos apresentam, ainda, vantagens em comparação a outros materiais tradicionais de embalagem (vidro, metal e papel), devido às propriedades mecânicas favoráveis (flexibilidade e resistência mecânica), baixo custo de produção, leveza e alto grau de compactação. As embalagens de alimentos apresentam elevada representatividade no mercado mundial de embalagens. Estima-se que essas embalagens representem em torno de 50% do mercado global de embalagens (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION, 2014).

As múltiplas características observadas nos materiais plásticos de embalagens de alimentos promovem a aplicação de diversas técnicas de transformação de polímeros como extrusão, injeção, moldagem e calandragem (RODOLFO JÚNIOR et al., 2006). Deste modo, os materiais plásticos são empregados no desenvolvimento de embalagens multicamadas, laminadas e biorientadas (LANDIM et al., 2016).

O quadro 1 mostra os principais materiais poliméricos termoplásticos usados na composição de embalagens de alimentos.

Quadro 1. Principais materiais poliméricos termoplásticos empregados na composição de embalagens de alimentos, suas propriedades e seus respectivos usos.

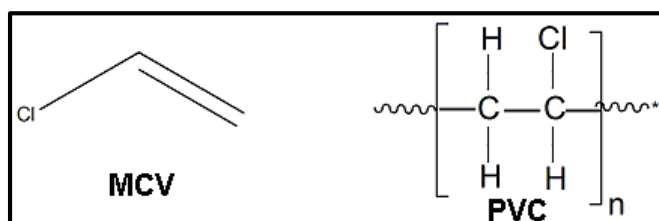
Polímero	Vantagem	Desvantagem	Materiais de Embalagens	Alimentos	Referências Bibliográficas
PEAD	Dureza e resistência Bom efeito de barreira a umidade	Baixa transparência	Potes, sacos, tampas e garrafas	Produtos lácteos Cereais matinais e produtos desidratados	Coutinho et al. (2003); Coltro et al. (2008); Jorge (2013)
PEBD	Alta transparência e flexibilidade Alta capacidade selante	Instabilidade em contato com agentes oxidantes	Sacos, potes, frascos, filmes não laminados, filmes laminados garrafas do tipo <i>squeeze</i> e rótulos	Leite pasteurizado, produtos panificados, frutas e vegetais desidratados. Rótulos para bebidas e óleos	Coutinho et al. (2003); Coltro et al. (2008); Jorge (2013); ABIPLAST (2014)
PET	Alta barreira ao dióxido de carbono Rigidez Alta estabilidade	-	Garrafas, potes e filmes laminados	Bebidas carbonatadas e não carbonatadas Óleos vegetais Alimentos minimamente processados	Marsh & Bugusu (2007); Calcagno et al. (2007); Dombre et al. (2014); Tammaro et al. (2014)
PP	Dureza Alta transparência Ótimo efeito de barreira ao vapor de água	Baixo efeito de barreira ao oxigênio	Garrafas, frascos e filmes Embalagens coextrudadas e biorientadas	Sucos, margarinas, alimentos minimamente processados Alimentos desidratados Chocolate Salgadinhos Extrusados	Jang & Lee (2004); Marsh & Bugusu (2007); Oliveira & Queiroz (2008); Golestan et al. (2015); Siracusa & Ingraio (2017)
PS	Excelente resistência à tração Leveza	-	Caixas e bandejas	Sorvetes, ovos, carnes e frutas	Marsh & Bugusu (2007); Jorge (2013)
PVC	Alta transparência e ótima capacidade mecânica	Instabilidade perante agentes físicos de degradação	Garrafas, frascos e filmes	Bebidas não carbonatadas Carnes, queijos, alimentos minimamente processados	Bonini et al. (2008); Coltro et al. (2013); Coltro et al. (2014)

O poli (cloreto de vinila) (PVC), alvo de estudo desse trabalho, será discutido em detalhes nas próximas seções.

3.2 O poli (cloreto de vinila) (PVC)

O poli (cloreto de vinila) (PVC) é um polímero sintético termoplástico policlorado, obtido pela polimerização do monômero vinílico cloreto de vinila (MCV) (Figura 2) através de reações de poli-adição (GERMANO & GERMANO, 2015). O PVC é sintetizado, comercialmente, por reações via radicais livres que ocorrem em sistemas heterogêneos (em suspensão ou emulsão), ou seja, uma série de reações em cadeia geradas por um radical livre que atua como centro ativo para o aumento do grau de polimerização da cadeia do polímero (DANIELS, 2009; JORGE, 2013). Após o processo de polimerização do MCV, obtêm-se a resina de PVC com altos rendimentos. Todavia, o material polimerizado ainda apresenta percentuais residuais de monômeros e outras impurezas provenientes do processo de polimerização (RODOLFO JÚNIOR et al., 2006).

Figura 2: Estrutura química do MCV e fórmula estrutural do PVC.
Fonte: Adaptada de Odian (2004).



O PVC é um material polimérico que é classificado a partir de diversos critérios, conforme demonstrado pelo quadro 2.

O quadro 2 demonstra que o PVC apresenta características que favorecem o seu uso no desenvolvimento de materiais de embalagens. Desse modo, o comportamento mecânico, a natureza termoplástica e a capacidade de composição de novos materiais poliméricos (copolímeros, misturas físicas ou compósitos) são propriedades que evidenciam a importância do PVC no setor de embalagens convencionais ou na elaboração de novos materiais poliméricos de embalagem de alimentos inovadores.

Quadro 2: Classificações atribuídas ao polímero PVC.

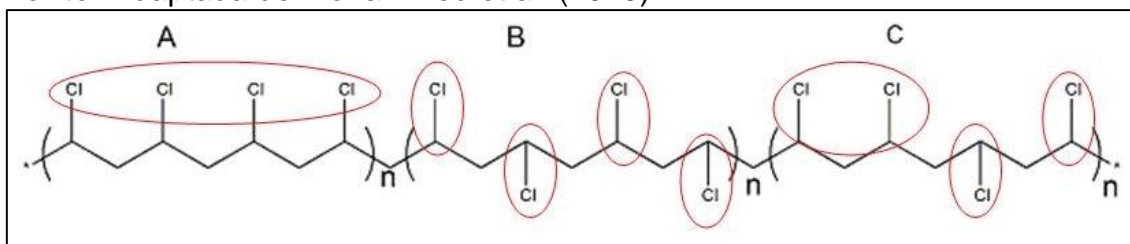
Fonte: Adaptada de Canevaloro Júnior (2006).

Critérios de classificação	Classificações
Origem	Sintético
Arranjo molecular	Linear
Fusibilidade e solubilidade	Termoplástico
Comportamento mecânico	Plástico
Número de monômeros	Homopolímero*
Mecanismo de obtenção	Polímero de adição
Morfologia	Amorfo ou reduzida cristalinidade

Legenda:*O PVC também pode ser usado na obtenção de copolímeros, misturas físicas (“*blendas*”) ou compósitos.

Observa-se ainda no quadro 2 que o poli (cloreto de vinila) é um polímero de natureza preponderantemente amorfa, ou seja, a reduzida cristalinidade do polímero indica que as cadeias de PVC não apresentam arranjo estrutural uniforme e regular (MISHUROV et al., 2017).

A principal característica molecular do polímero PVC é a presença de cadeias lineares contendo o átomo de cloro como grupamento substituinte (Figura 2). A presença de substituintes diferentes dos átomos de hidrogênio (átomos de cloro) permite que as cadeias de PVC apresentem configurações estereoquímicas diferenciadas, ocasionadas pelo arranjo espacial dos átomos de cloro. A configuração isotática (Figura 3A) é observada quando os átomos de cloro estão dispostos sempre na mesma direção do plano ao longo de toda a cadeia polimérica. Na configuração sindiotática (Figura 3B), os grupamentos substituintes apresentam alternância em seu posicionamento espacial em relação à cadeia principal do polímero e a configuração atática (Figura 3C) é caracterizada pela aleatoriedade da distribuição dos grupamentos substituintes dentro da cadeia de PVC (MOHAMMED et al., 2015). Então, o PVC, na forma de homopolímero, tem predomínio das cadeias na configuração estereoquímica atática, o que justifica o comportamento amorfo pela falta de regularidade estrutural das cadeias poliméricas.

Figura 3: Padrão de taticidade das cadeias de PVC.**Fonte:** Adaptada de Mohammed et al. (2015).

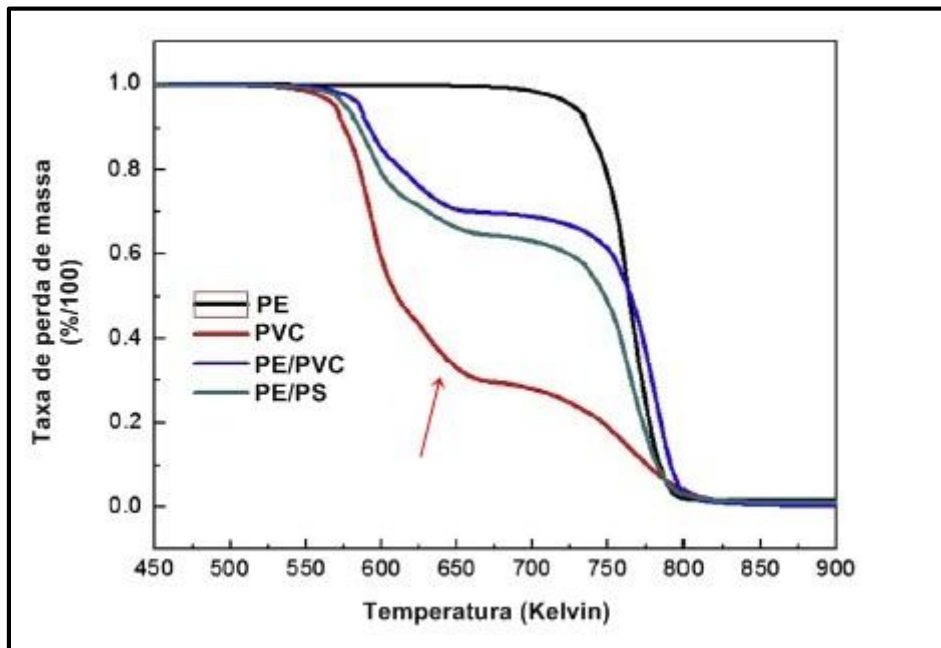
Após os mecanismos de polimerização, o poli (cloreto de vinila) é obtido na forma de uma resina pura (isenta de aditivos) que apresenta comportamento mecânico rígido (MARCILLA et al., 2008; JORGE, 2013).

A rigidez do PVC puro se relaciona fortemente com a estrutura química do polímero. Devido à presença de átomos de cloro como grupamentos substituintes das cadeias principais, nota-se uma grande diferença de eletronegatividade, decorrente das interações entre os átomos de carbono e cloro. Durante o empacotamento das cadeias de polímeros policlorados, como o PVC e o PVDC, observa-se a ocorrência de interações químicas intermoleculares entre os átomos de carbono e cloro de cadeias paralelas, que são ocasionadas também pela forte diferença de eletronegatividade interatômica. Tal comportamento aumenta o grau de empacotamento, rigidez e densidade do PVC puro em comparação ao PVC plastificado, onde as cadeias poliméricas possuem maior distanciamento entre si (VINHAS et al., 2003; RODOLFO JÚNIOR & MEI, 2007).

Por consequência, o PVC puro demonstra grande dificuldade de processamento/transformação pela alta compactação e rigidez em comparação ao polímero na forma aditivada. Outra limitação adicional bastante relevante da resina de PVC não aditivada é a sensibilidade aos agentes de degradação de natureza física (temperatura, radiação UV e radiação ionizante), em comparação a outros polímeros sintéticos (Figura 4) (BISHAY et al., 2011; KRONGAUZ et al., 2011; MOHAMMED et al., 2015).

Figura 4: Curva Termogravimétrica da pirólise do PE, PVC, PE/PVC e PE/PS a 40 °C/min.

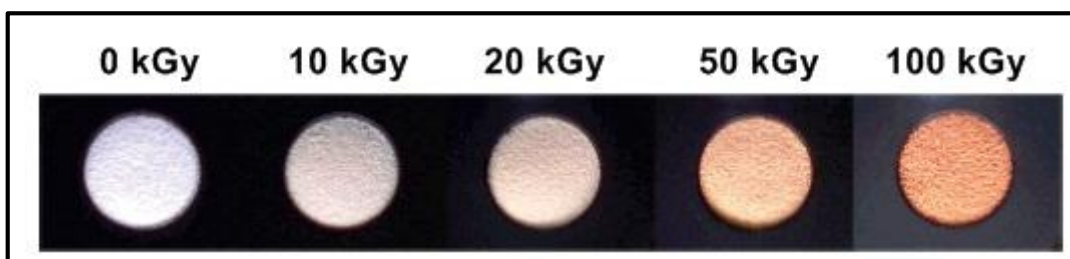
Fonte: Adaptada de Wu et al., (2014).



A figura 4 mostra que a degradação térmica do PVC entre 277 °C e 502 °C é mais evidente do que a decomposição térmica do polietileno (PE) e dos copolímeros polietileno/poli (cloreto de vinila) (PE/PVC) e polietileno/poliestireno (PE/PS), o que confirma a maior sensibilidade térmica atribuída ao PVC em relação a outros polímeros usados como materiais de embalagens de alimentos (PE e PS).

A figura 5 ilustra o processo de modificação colorimétrica do PVC na forma de pó não aditivado, após a irradiação gama.

Figura 5: Modificação colorimétrica pela degradação radiolítica do PVC puro.
Fonte: Adaptada de Laverne et al., (2008).



Verifica-se na figura 5 que o aumento da dose de radiação gama absorvida pelas amostras de PVC puro, em forma de pó, proporciona reações

de degradação do polímero caracterizadas pelo forte amarelamento das amostras. Assim, as amostras não aditivadas, irradiadas com altas doses de radiação gama (superiores a 10 kGy) apresentam maior propensão ao processo de degradação radiolítica, sendo o amarelamento o indicativo mais evidente desse processo (LAVERNE et al., 2008).

Por consequência da instabilidade do PVC puro aos agentes de degradação físicos (Figuras 4 e 5), o polímero é frequentemente transformado em materiais de embalagens em associação com aditivos. Os principais aditivos empregados nos materiais de PVC destinados à embalagem de alimentos são: plastificantes; estabilizantes e lubrificantes (YU et al., 2016).

Os lubrificantes são responsáveis pela melhoria da fluência e capacidade de processamento e transformação do PVC no interior do maquinário (ELAKESH et al., 2005). As funções dos outros grupos de aditivos serão detalhadas nas próximas seções deste trabalho.

A presença da eletronegatividade decorrente das ligações químicas covalentes entre os átomos de carbono e cloro das cadeias de PVC atribui ao polímero uma excelente compatibilidade e incorporação facilitada dos aditivos usados nos processos de beneficiamento, transformação e estabilização de materiais poliméricos de PVC (BACCARO et al., 2003; MARCILLA *et al.*, 2008). Essa característica diferencia o poli (cloreto de vinila) de outros polímeros sintéticos termoplásticos aplicados na produção de materiais de embalagem de alimentos.

Por consequência da facilidade de incorporação de diversos tipos de aditivos, o PVC pode ser transformado através de várias técnicas de processamento como: extrusão; moldagem; injeção; calandragem e espalmagem. Esse fato justifica a aplicação tecnológica do PVC na composição de artefatos usados em diversos segmentos industriais (RODOLFO JÚNIOR & MEI, 2007). Devido a isso, o poli (cloreto de vinila) é empregado no desenvolvimento de materiais de embalagem com propriedades mecânicas rígidas, semi-rígidas ou maleáveis (Quadro 3) (CHIELLINI et al., 2013).

Quadro 3: Classificações dos materiais de PVC em função do teor de plastificantes.

Fonte: Adaptada de Chiellini et al., (2013).

Classificação das embalagens	Teor de plastificantes % (p/p)
Rígidas	0 a 10 % (p/p)
Semi-rígidas	10 a 30 % (p/p)
Flexíveis ou maleáveis	30 a 50 % (p/p)

O quadro 3 demonstra que as classificações dos tipos de materiais de embalagem compostos por PVC são dependentes das concentrações de aditivos plastificantes incorporadas durante o beneficiamento do polímero. Na próxima seção, serão expostos os principais usos e aplicações do PVC.

3.3 Usos e aplicações do PVC

A alta transparência, leveza, alta capacidade de beneficiamento (BELTRÁN et al., 1999), baixo custo de produção (COLOMBANI et al., 2007), resistência a propagação de chamas (ITO & NAGAI, 2007), capacidade isolante elétrica (SEGUCHI et al., 2011; QUENNEHEN et al., 2015) e propriedades mecânicas favoráveis atribuem ao PVC características desejáveis ao desenvolvimento de materiais poliméricos rígidos, semi-rígidos ou bastante flexíveis (BONINI et al., 2008; DANIELS, 2009; CHIELLINI et al., 2013). A alta capacidade de associação com aditivos também é considerada uma importante característica vantajosa do PVC, em comparação a outros materiais poliméricos (RODOLFO JÚNIOR & MEI, 2007).

Por suas múltiplas propriedades, o PVC é considerado um polímero de baixo custo e alta produção (*commodity*) extremamente versátil com aplicações em diversos segmentos industriais (Quadro 4).

Observa-se no quadro 4 que em diversas aplicações tecnológicas, os materiais poliméricos de poli (cloreto de vinila) são comumente expostos à ação de agentes físico-químicos de degradação e agentes de intemperismo (umidade, oxigênio e radiação UV) durante o ciclo de vida dos artefatos (ITO & NAGAI, 2007; KOSITCHAIYONG et al., 2014).

Quadro 4: Usos e aplicações do PVC em diversos segmentos industriais.

Segmento industrial	Usos	Referências
Construção civil	Tubos, cabos, pisos, fios, janelas e papéis de parede	Bueno-Ferrer et al., (2010); Seguchi et al., (2011); Aouachria et al., (2014); Mohammed et al., (2015)
Farmacêutico	Embalagens tipo “ <i>blister</i> ” para armazenamento de medicamentos	Vinhas et al., (2004); Laverne et al., (2008)
Médico-Hospitalar	Bolsa de armazenamento de fluidos biológicos, cateteres e instrumentos cirúrgicos	Burgos & Jiménez (2009); Moulay (2010); Chiellini et al., (2013)
Automobilístico e aeroespacial	Partes de veículos	Yang et al., (2014a)
Alimentício	Filmes e garrafas plásticas	Bonini et al., (2008); Coltro et al., (2013)

Além disso, as embalagens de PVC para o acondicionamento de medicamentos e alimentos, e os aparatos/instrumentos médico-hospitalares, podem ser tratados com radiação ionizante (raios gama, feixe de elétrons ou raios-X) com objetivo de promover a esterilização dos materiais isoladamente ou a esterilização dos alimentos embalados (BURGOS & JIMÉNEZ, 2009; ZYGOURA et al., 2011a; ZYGOURA et al., 2011b).

Com base nessas observações pode-se evidenciar a importância de estudos científicos que abordem os mecanismos de deterioração do PVC ocasionados por diferentes agentes físicos e químicos de degradação de polímeros (STARNES JÚNIOR, 2012).

3.4 Usos e aplicações do PVC como material de embalagem de alimentos

A alteração no perfil dos consumidores e a demanda por materiais de embalagem de fácil manuseio e praticidade promoveram o desenvolvimento tecnológico de embalagens poliméricas denominadas embalagens plásticas flexíveis (DUIZER et al., 2009; RIQUET et al., 2016; XIA & RUBINO, 2016; ZHANG et al., 2016).

As embalagens plásticas flexíveis, como os filmes plásticos, são invólucros de espessura inferior a 300 µm, caracterizados por sua extensibilidade que permite que o procedimento de embalagem envolva todo o produto a ser acondicionado, de forma homogênea e completa (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2010).

A aplicação do PVC como material de embalagem de alimentos emprega basicamente embalagens rígidas, semi-rígidas ou flexíveis, com alto teor de plastificantes. Deste modo, o PVC plastificado, na forma de PVC flexível, é o principal material do polímero usado na composição de embalagens plásticas direcionadas ao acondicionamento de alimentos (BONINI et al., 2008). As propriedades mecânicas finais das embalagens plásticas flexíveis de PVC irão depender da natureza do processo de transformação, o tipo e a concentração de aditivos incorporados e do tipo de embalagem a ser produzido (ITO & NAGAI, 2007).

O PVC plastificado pode ser processado para a composição de embalagens de alimentos, na forma de filmes plásticos, bandejas, tampas de frascos e garrafas plásticas (BONINI et al., 2008; STERZYNSKI et al., 2010; MOHAMED et al., 2016).

O PVC, nas formas rígida e semi-rígida, é usado na elaboração de embalagens de alimentos como bandejas e recipientes, como as embalagens dos tipos *clamshell* e *tupperware*, para o acondicionamento de alimentos frescos, prontos para consumo ou alimentos minimamente processados (Figura 8). O PVC também pode ser transformado por moldagem por sopro para a composição de garrafas plásticas de alta transparência para armazenamento de água mineral e óleos vegetais (INTERNATIONAL LIFE SCIENCE INSTITUTE, 2003; MARSH & BUGUSU, 2007). Todavia, nas últimas décadas, as garrafas plásticas de PVC têm sido substituídas pelas garrafas PET devido ao melhor efeito de barreira e maior estabilidade do PET em comparação ao PVC, durante o acondicionamento de produtos (SHIN & SELKE, 2014).

O PVC com elevado teor de plastificantes (PVC flexível) apresenta vantagens para o uso como embalagem de alimentos. As principais vantagens são: o alto grau de transparência, a elevada capacidade de extensão e a possibilidade de vedação das embalagens com o uso de seladoras. Deste modo,

a aplicação tecnológica de maior relevância para o PVC, no segmento de embalagens plásticas flexíveis de alimentos, é a produção de filmes monocamada de natureza esticável (*stretch* ou *cling*) ou termo-retrátil (*shrink*), que são materiais de embalagem bastante leves, transparentes e práticos (BONINI et al., 2008; ABNT, 2010). Esses filmes são amplamente usados em ambiente industrial para embalagem de produtos frescos, como carnes, queijos, hortaliças, legumes e frutas, alimentos minimamente processados, alimentos prontos para o consumo e produtos fracionados. Os filmes plásticos de natureza esticável também são empregados no processo de embalagem de alimentos fracionados em ambiente doméstico (GROB et al., 2007; BONINI et al., 2008; COLTRO et al., 2013; COLTRO et al., 2014).

O uso de filmes plásticos flexíveis de PVC monocamada é bastante adequado ao acondicionamento de carnes vermelhas. A capacidade de troca gasosa seletiva permite a manutenção da concentração de oxigênio no interior da embalagem. Assim, é possível manter a coloração avermelhada dos produtos. Outra vantagem tecnológica dos filmes monocamada de PVC é o efeito intermediário de barreira à umidade que atenua possíveis modificações na quantidade de água livre disponível para o desenvolvimento microbiano (GERMANO & GERMANO, 2015; UBOLDI et al., 2015).

3.5 Degradação de polímeros usados como embalagens de alimentos

A degradação de polímeros é o conjunto de reações de ruptura, reticulação e/ou despolimerização das cadeias poliméricas, catalisadas por agentes de degradação (Quadro 5), que são capazes de modificar o desempenho e a estabilidade dos materiais poliméricos, durante o seu ciclo de utilização. O monitoramento da degradação de polímeros pode ser efetuado através da análise das alterações de diversas propriedades intrínsecas dos polímeros perante a ação dos agentes de degradação (DE PAOLI, 2008).

Os processos de degradação de polímeros são classificados de acordo com o tipo de agente que promove a deterioração do material (Quadro 5)

Quadro 5: Principais processos de degradação de polímeros.

Processo de degradação	Tipos de agentes causadores	Referências
Radiolítica (Radiólise)	Radiações ionizantes e não ionizantes (micro-ondas)	Laverne et al. (2008)
Fotólise ou fotodegradação	Radiações não ionizantes (UV)	Pang et al. (2016)
Termodegradação (termólise/pirólise)	Temperatura	Wu et al. (2014); Yu et al. (2016)
Biodegradação	Micro-organismos	Kumar & Maiti (2015); Palli et al. (2016)
Química	Umidade, oxigênio e substâncias químicas	Schone et al. (2016)
Mecânica	Cisalhamento	Pu et al. (2017)

As principais reações de degradação dos polímeros catalisadas por agentes físicos (radiações ionizantes, não ionizantes e temperatura) são decorrentes de modificações associadas aos processos de formação de espécies químicas com elétrons desemparelhados (radicais livres). As reações via radicais livres são divididas em três etapas, denominadas iniciação, propagação e término (MCMURRY, 2011; SEGUCHI et al., 2011). Então, os mecanismos de ruptura de ligações químicas covalentes das cadeias de polímeros gerados pela ação dos agentes físicos de degradação são bastante similares, todavia, aspectos relacionados à severidade da atuação do agente físico de degradação e as condições ambientais (atmosfera e composição gasosa) irão definir a extensão da alteração das propriedades originais dos materiais poliméricos durante o processo de deterioração (DE PAOLI, 2008).

A etapa de iniciação é caracterizada pela ruptura de ligações químicas covalentes entre átomos de carbono, hidrogênio e cloro (ligações C-C, C-H e C-Cl), através de um processo de cisão homolítica, que gera como produtos dois radicais livres (Figuras 6 e 7). Os radicais livres formados na iniciação são altamente reativos, e, difundem-se nos materiais poliméricos, atuando como propagadores das reações radicalares (SEGUCHI et al., 2011).

A ruptura homolítica das ligações químicas covalentes é baseada na energia de ligação entre os átomos que compõe as cadeias poliméricas principais e seus possíveis substituintes (Quadro 6).

Quadro 6: Entalpias de ligações químicas simples nos materiais poliméricos.

Fonte: Adaptada de Sanderson (1976) & Sanderson (1983) *apud* Michigan State University (2013).

Ligação Química	Entalpia de Ligação (KJ/mol)
C-Cl	339
C-I	213
C-Br	284
C-C	347
C-H (C primário)	414
C-H (C secundário)	410
C-H (C terciário)	390
C-H (aromático)	460

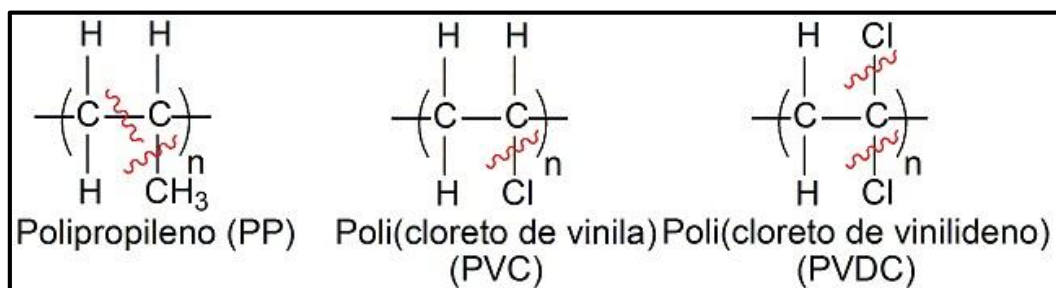
Observa-se no quadro 6 que as ligações químicas covalentes entre átomos de carbono e elementos com alta eletronegatividade (Cl, Br e I) possuem menores valores de entalpia de ligação, sendo mais facilmente rompidas que as ligações químicas entre átomos de carbono e hidrogênio (C-C e C-H). Assim, durante a etapa de iniciação, polímeros como polipropileno (PP), polietileno (PE) e poliestireno (PS) irão sofrer prioritariamente cisão das ligações químicas covalentes C-C ($\Delta H = 347$ KJ/mol), e, em menor extensão, a ruptura homolítica das ligações C-H em carbonos terciários ($\Delta H = 390$ KJ/mol) e carbonos secundários ($\Delta H = 410$ KJ/mol).

O quadro 6 sugere, ainda, que os polímeros policlorados como o poli (cloreto de vinila) (PVC) e poli (cloreto de vinilideno) (PVDC) demonstram maior tendência à cisão homolítica das ligações químicas covalentes entre C-Cl ($\Delta H = 339$ KJ/mol) em comparação às outras ligações químicas presentes nas estruturas dos polímeros PVC e PVDC (ligações C-H e C-C) (Figura 7).

A figura 6 mostra os principais pontos de cisão homolítica das cadeias dos polímeros PP, PVC e PVDC, observados durante os fenômenos de degradação mediados por agentes físicos. Através da análise da figura 6, é possível verificar que a cisão homolítica dos ligações químicas das cadeias de polímeros termoplásticos (PP, PVC e PVDC) ocorre de forma aleatória, o que proporciona a geração de produtos radiolíticos de massas moleculares diferentes.

Figura 6: Cisão homolítica durante a degradação dos polímeros PP, PVC e PVDC.

Fonte: elaborada pelo autor (2016).



A etapa de propagação é observada pelo ataque dos radicais livres formados na etapa de iniciação às cadeias poliméricas íntegras, gerando macroradicaís poliméricos e/ou radicais livres de baixo massa molecular que irão interagir, progressivamente, com novas moléculas de polímeros numa reação em cascata (Figura 8) (MCMURRY, 2011). Os radicais livres formados durante as etapas de iniciação e propagação podem permanecer no interior da matriz polimérica por intervalos de tempo de dias, semanas, meses ou anos, dependendo das características intrínsecas do polímero e da severidade da ação do agente físico de degradação. Os radicais livres que permanecem retidos no interior da matriz polimérica são responsáveis por modificações das propriedades dos materiais de embalagem, notadas durante o envelhecimento do polímero (COLOMBANI et al., 2006).

Figura 7: Mecanismo das reações radiculares de degradação de polímeros.

Fonte: Adaptada de Ramalho & Jorge (2006).



Legenda: RH é a cadeia polimérica; R· é um macroradical polimérico; H· é radical livre hidrogênio; RR é uma cadeia polimérica reticulada.

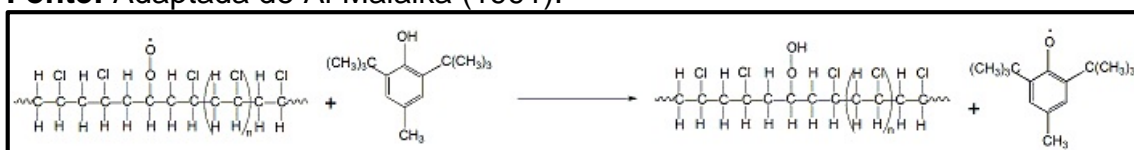
A etapa de término ocorre quando há a colisão entre dois macrorradicais poliméricos ou a colisão entre radicais livres de baixa massa molecular, formando produtos com elétrons pareados que cessam a reação em cascata (Figura 7) (MCMURRY, 2011).

Desta maneira, a estabilização de polímeros é executada pela incorporação de aditivos com natureza estabilizante. A ação estabilizante de alguns grupos de aditivos ocorre pela capacidade de neutralização dos radicais livres produzidos durante as etapas de degradação do material polimérico. Além disso, os aditivos estabilizantes com capacidade neutralizadora de ácido clorídrico (HCl) também são usados, de modo frequente, na composição de materiais poliméricos policlorados (PVC/PVDC) (BUENO-FERRER et al., 2010).

Os aditivos estabilizantes e co-estabilizantes são adicionados às formulações de PVC, numa proporção de até 5:100 partes por centena de resina (KARMALM et al., 2009). Dois grandes grupos de estabilizantes são usados para a composição de embalagens de alimentos de PVC, os estabilizantes a base de cálcio/zinco (estearatos) (Figura 9 A-B) e os óleos vegetais epoxidados (Figura 9C) (LAU & WONG, 2000; COLTRO et al., 2013 DONG et al., 2013). Os compostos organometálicos vêm sendo gradativamente substituídos devido aos aspectos toxicológicos descritos na literatura (HOCH, 2001).

Os antioxidantes sintéticos como o butil-hidroxitolueno (BHT) podem ser usados como aditivos nos materiais poliméricos de embalagens de alimentos (XIA & RUBINO, 2016). Estas moléculas atuam pela neutralização direta das espécies químicas com elétrons não pareados, através da doação de prótons (Figura 8). O radical livre formado pela abstração do elétron não pareado é deslocado para o átomo de oxigênio da molécula do antioxidante (Figura 8). Posteriormente, o elétron é estabilizado pela ressonância eletrônica e deslocalização no interior da estrutura aromática do antioxidante sintético.

Figura 8: Neutralização de radical peroxila pelo antioxidante sintético BHT.
Fonte: Adaptada de Al-Malaika (1991).

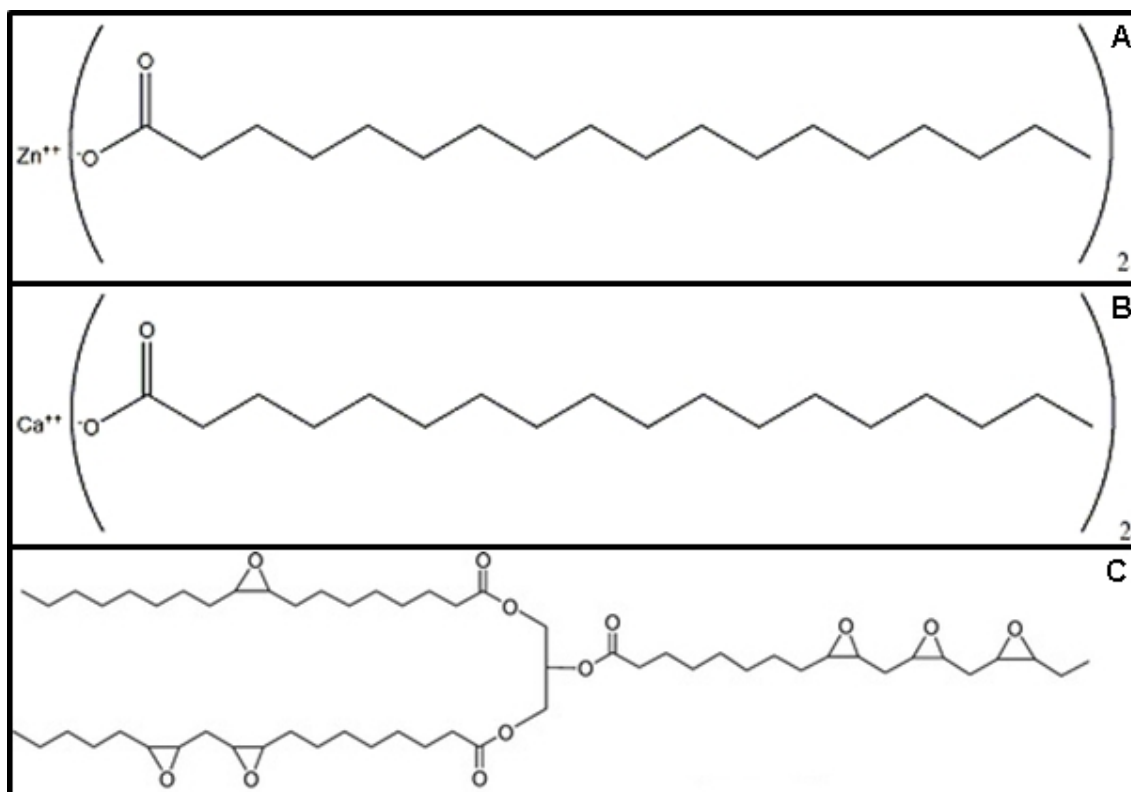


Os aditivos estabilizantes óleos vegetais epoxidados (Figura 10 C) e os estearatos de zinco/cálcio (Figura 9 A e 9 B) apresentam a capacidade de neutralizar as moléculas de ácido clorídrico (HCl) que são responsáveis por fenômenos de degradação auto-catalítica observados durante a deterioração dos polímeros policlorados, como o PVC (MOHAMED et al., 2015; MOHAMMED et al., 2015). Diversos autores relatam ainda a possibilidade de associação dos estabilizantes a base de cálcio/zinco com outros estabilizantes orgânicos e inorgânicos, o que pode potencializar a proteção do material plástico de embalagem diante da ação dos agentes de degradação de polímeros (BENANIBA et al., 2003; WANG et al., 2006).

Os estabilizantes constituídos por moléculas como estearato de zinco e estearato de cálcio irão atuar através da reação direta com o ácido clorídrico gerado durante a degradação radiolítica de polímeros (LI & YAO, 2011).

Figura 9: Aditivos estabilizantes usados na composição de embalagens de alimentos.

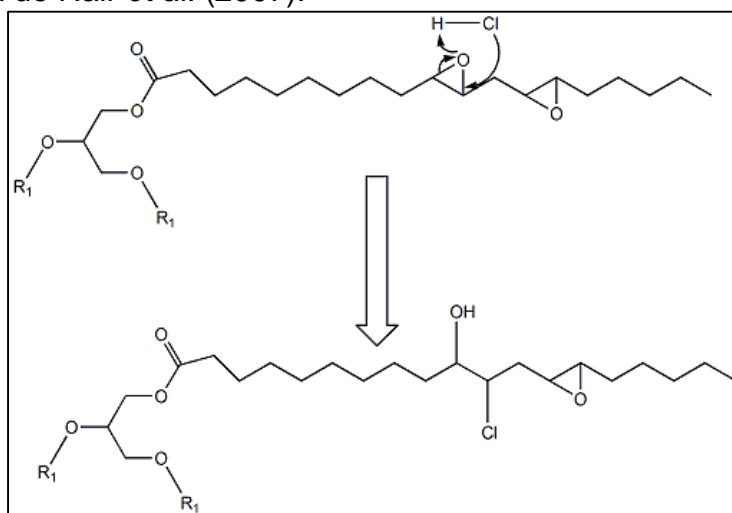
Fonte: Adaptada de Dong et al. (2013); Mohammed et al. (2015).



Os óleos vegetais epoxidados (OSE) são moléculas orgânicas que agem como estabilizantes pela presença de grupamentos epóxido em suas cadeias carbônicas. O epóxido é capaz de reagir diretamente com o ácido clorídrico gerado pela degradação do PVC, o que promove a síntese de uma cadeia contendo grupamentos hidroxila e cloreto com interações estáveis com os átomos de carbono das moléculas das cadeias dos óleos vegetais epoxidados (MOHAMMED et al., 2015) (Figura 10).

Figura 10: Processo de neutralização de HCl do OSE durante a degradação do PVC.

Fonte: Adaptada de Nair *et al.* (2007).



Legenda: $R_1 = C_{19}H_{33}O_3$

3.6 Irradiação de alimentos embalados e materiais de embalagens de alimentos

A irradiação é um método que envolve o uso das radiações não ionizantes (ultravioleta, infravermelho e micro-ondas) ou radiações ionizantes (raios-X, raios gama e feixe de elétrons) para o tratamento de alimentos embalados ou embalagens de alimentos isoladas. As radiações não ionizantes são caracterizadas por apresentarem baixa energia e alto comprimento de onda, o que gera prioritariamente o aquecimento dos materiais irradiados. As radiações ionizantes são definidas por seu comportamento eletromagnético e comprimento de onda curto que proporciona fenômenos mais evidentes de excitação e ionização eletrônicas nos materiais irradiados (BHATTACHARYA, 2000).

A irradiação comercial é executada principalmente através do uso de fontes de radiações ionizantes. As principais fontes de radiações ionizantes permitidas pelos órgãos regulatórios internacionais são: os raios gama (γ), provenientes de fontes de radioisótopos de ^{60}Co e ^{137}Cs , com níveis de energia de 1,17/1,33 MeV e 0,696 MeV, respectivamente; raios-X com nível de energia máximo de 5 MeV, e, fontes geradoras de elétrons acelerados (feixe de elétrons) com nível de energia máximo de 10 MeV (CHMIELEWSKI & HAJI-SAEID, 2004; CHMIELEWSKI et al., 2005; KUME et al., 2009).

A intensidade do efeito da radiação ionizante em alimentos embalados e materiais poliméricos de embalagens é relacionada à quantidade de energia absorvida, ou dose absorvida, em função do tempo. A quantidade de energia ou dose absorvida é medida através da unidade Gray (Gy), sendo 1 Gy definido como a absorção de 1 J de energia por um quilo de material irradiado. Até os anos 80, a quantidade de energia ou dose absorvida era expressa pela unidade rad. Atualmente, se usa o Gy, onde 0,01 Gy equivale a 1 rad (COLOMBANI et al., 2006).

A dose absorvida por alimentos embalados e materiais de embalagem de alimentos é classificada, de acordo com os critérios expressos no quadro 7.

Quadro 7: Classificações das doses de radiação absorvidas por alimentos embalados e materiais de embalagem de alimentos.

Fonte: Adaptada de LACROIX (2005); EHLERMANN (2016).

Classificação de dose	Faixa de dose absorvida (kGy)
Baixas doses de radiação absorvidas	0,01 – 1 kGy
Doses de radiação absorvidas moderadas	1 – 10 kGy
Altas doses de radiação absorvidas	>10 kGy

O tratamento de alimentos embalados por irradiação promove a inativação de micro-organismos deteriorantes/patogênicos (SHIM et al., 2012; SONG et al., 2014; YANG et al., 2014b) e desinfestação de larvas e insetos (LACROIX, 2005; MCDONALD et al., 2012) através de danos ocasionados às moléculas de DNA (TAHERGORABI et al., 2012) e outras biomoléculas presentes nas células (MEXIS & KONTOMINAS, 2009; SHIM et al., 2012; RAHAMAN et al., 2016).

A irradiação pode ser usada na inibição do brotamento de tubérculos, bulbos e raízes tuberosas (PÉREZ et al., 2007; YUN et al., 2012) ou no retardo do amadurecimento de diversas frutas (SINGH & PAL, 2009; GLÓRIA & ADÃO, 2013). Nas aplicações tecnológicas descritas são empregadas doses máximas de radiação absorvidas entre 0,01 a 10 kGy, sendo a dose de radiação de 10 kGy usada como a dose limite, recomendada pelo Codex Alimentarium e pela Organização Mundial da Saúde, desde que não seja detectada nenhuma modificação físico-química, formação de radicais livres de meia vida longa, ou alteração sensorial significativa nos alimentos embalados e irradiados (LIM et al., 2008; MOINI et al., 2009; EHLERMANN, 2016). Alguns processos tecnológicos como a esterilização comercial de alimentos congelados embalados (carnes) ou alimentos desidratados (especiarias) (KIRKIN et al., 2014; EHLERMANN, 2016), a redução da concentração de alergênicos (LUO et al., 2013; LI et al., 2014; MEINLSCHMIDT et al., 2016) podem usar doses de radiação superiores a 10 kGy.

Um fator que contribui, também, na avaliação da influência da irradiação em alimentos embalados e materiais de embalagens de alimentos é a taxa de dose dos irradiadores. A taxa de dose é a razão matemática entre a quantidade de dose de radiação absorvida pelo material, expressa em quilograys (kGy) e a unidade de tempo, expressa em minutos ou horas (WOO & SANDFORD, 2002; COSTA et al., 2004).

A avaliação da taxa de dose determina a relação entre a exposição dos alimentos embalados e materiais de embalagens de alimentos e o grau de penetração das radiações ionizantes. O tratamento com feixe de elétrons é efetuado com altas taxas de doses (superiores a 12 kGy/min) devido ao menor poder de penetração dos elétrons acelerados nos materiais irradiados (HAJI-SAEID et al., 2007; HAJI-SAEID et al., 2010; FARKAS & MOHÁCSI-FARKAS, 2011). O uso de altos níveis de energia dos irradiadores industriais de feixes de elétrons (superiores a 5 MeV) conduz à maior penetração dos elétrons acelerados nos materiais poliméricos, o que aumenta a eficiência do processo (GHEYSARI et al., 2001).

No tratamento de materiais irradiados com raios gama são usadas baixas taxas de dose (0,02 a 0,3 kGy/min), devido à alta capacidade de penetração da radiação gama (GEORGE et al., 2007; FARKAS & MOHÁCSI-FARKAS, 2011).

Por consequência, a irradiação com feixe de elétrons apresenta duração curta (segundos a dezenas de minutos) enquanto a irradiação com raios gama pode durar intervalos de tempo de horas a dias, dependendo da dose de radiação usada no tratamento dos alimentos embalados ou materiais de embalagens de alimentos (WOO & SANDFORD, 2002).

3.7 Interação entre a radiação ionizante e os polímeros

O tratamento de materiais poliméricos de embalagens pelo uso da radiação ionizante pode ser aplicado com objetivo de esterilizar os materiais de embalagens isoladamente. A esterilização comercial dos materiais de embalagens isolados emprega altas doses de radiação, na ordem de 25 kGy (VINHAS et al., 2004; HAJI-SAEID et al., 2007). Alguns países da Europa, como os países escandinavos, promovem a esterilização de embalagens em nível comercial com doses de radiação de até 50 kGy (GOULAS et al., 2004). Todavia, a irradiação dos materiais de embalagens de alimentos ocorre frequentemente quando o alimento encontra-se acondicionado na embalagem final. Deste modo, é importante avaliar as interações entre a radiação ionizante e às consequências diretas e indiretas do processo de irradiação na segurança das embalagens e, por extensão, na qualidade dos alimentos irradiados (CHYTIRI et al., 2005; ZYGOURA et al., 2011a; ZYGOURA et al., 2011b).

A previsão dos efeitos da radiação ionizante em polímeros é influenciada por três conjuntos de variáveis (ZYGOURA et al., 2011a).

- Características e propriedades inerentes ao material polimérico de embalagem → estrutura química, arranjo molecular, grau de cristalinidade, morfologia, tipo/concentração de aditivos, dimensões, número de camadas e espessura.
- Condições operacionais durante o beneficiamento, transformação e processamento do material polimérico.

- Características intrínsecas ao processo de irradiação → temperatura, atmosfera, presença de oxigênio, umidade, tipo de radiação usada, dose absorvida, taxa de dose e distribuição de dose e tempo de irradiação.

A interação primária da radiação ionizante (raios gama e feixe de elétrons) com os materiais de embalagens de alimentos irá ocorrer por fenômenos aleatórios de ejeção de elétrons secundários que resultam em processos de ionização e excitação eletrônicos nas camadas do material polimérico irradiados. Os principais fenômenos de interação entre a radiação ionizante e a matéria são: efeito fotoelétrico; efeito Compton e formação de pares (DAVENAS & THÉVENARD, 2003; CROONENBORGHES et al., 2007; YOSHIMURA, 2009).

O efeito fotoelétrico é definido pela transferência integral de energia dos fótons provenientes da radiação ionizante aos elétrons localizados nas eletrosferas mais externas do material irradiado. O efeito fotoelétrico promove fenômenos de ejeção eletrônica que irão gerar espécies químicas ionizadas e excitadas de forma concorrente (VALADARES & MOREIRA, 1998).

O efeito Compton é definido como o fenômeno de excitação dos elétrons presentes no material irradiado, através da transferência parcial da energia dos fótons incidentes pelo fenômeno de colisão eletrônica e deslocamento do elétron da eletrosfera. O elétron absorve parte da energia do gama incidente e é deslocado para uma camada mais externa do átomo. Algum tempo depois, retorna à sua órbita original, emitindo raios-X característicos. O efeito Compton é o fenômeno dominante durante o tratamento de polímeros com radiação ionizante (WOO & SANDFORD, 2002).

A produção de pares é um fenômeno pouco observado durante a irradiação de materiais poliméricos e, notadamente na irradiação de alimentos, pois as fontes de gama usadas possuem energia de no máximo 1,17 MeV e a formação de pares só ocorre com energias acima de 1,02 MeV. O processo é caracterizado pela absorção de fótons da radiação ionizante pela matéria que ocasiona acúmulo de energia e a passagem do nível energético dos elétrons para orbitais de maior energia, o que gera paralelamente a formação de pares de espécies químicas carregadas (elétrons + pósitrons) (YOSHIMURA, 2009).

3.8 Radiólise de polímeros usados como materiais de embalagens de alimentos

O uso da irradiação em materiais poliméricos de embalagens de alimentos pode promover modificações substanciais em todo o espectro de propriedades dos polímeros (CLOUGH, 2001; CHMIELEWSKI & HAJI-SAEID, 2004; GEORGE *et al.*, 2007). As alterações químicas relatadas nos polímeros submetidos ao tratamento com radiação ionizante são consequências diretas das reações radiolíticas (radiólise) das cadeias poliméricas (BUCHALLA, *et al.*, 1999; BUCHALLA *et al.*, 2000).

A radiólise de polímeros mediada pela incidência de radiação ionizante ocorre de forma aleatória, o que gera a possibilidade de ocorrência de dois tipos principais de reações simultâneas: 1) cisão de cadeias; 2) reticulação (HEGAZY *et al.*, 2009; ZYGOURA *et al.*, 2011a; ZYGOURA *et al.*, 2011b). As características químicas dos polímeros e os aspectos associados à irradiação são responsáveis pelo tipo de reação dominante. Enquanto alguns polímeros sofrem cisão de cadeias, em outros, as reações de reticulação serão dominantes (BHATTACHARYA, 2000; CLOUGH, 2001; DAVENAS *et al.*, 2002; PONCE-IBARRA *et al.*, 2007).

A radiólise de polímeros também pode ocasionar reações complexas de despolimerização de cadeias (PARK *et al.*, 2006) e peroxidação (COLOMBANI *et al.*, 2007) que ocorrem em menor proporção em comparação aos fenômenos de cisão e reticulação de cadeias (CHMIELEWSKI *et al.*, 2005; HAJI-SAEID *et al.*, 2007; DA ROCHA *et al.*, 2010; CALVO *et al.*, 2012).

3.8.1 Cisão de cadeias poliméricas

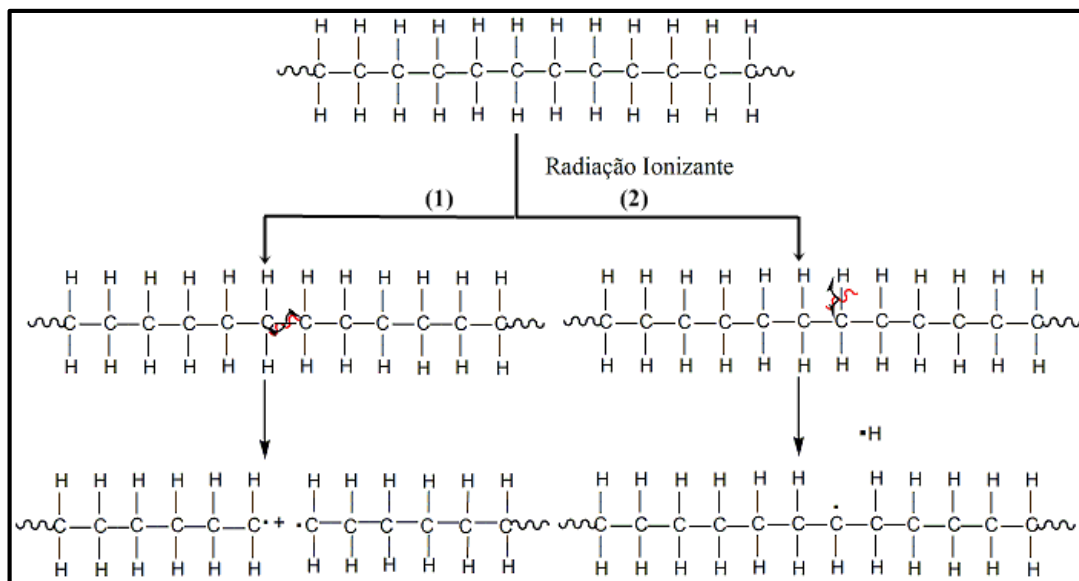
As reações de cisão de cadeias poliméricas são observadas pela ruptura de ligações químicas covalentes localizadas nas cadeias principais dos polímeros (Figura 11). As ligações químicas lábeis, ou seja, as ligações covalentes de menor energia irão sofrer à ação mais evidente dos agentes de degradação de polímeros.

A figura 11 demonstra o processo de cisão de cadeias poliméricas para o polímero polietileno, de acordo com mecanismo proposto por Davenas *et al.*,

(2002). É possível observar que a degradação radiolítica do polietileno é caracterizada, basicamente, por dois tipos de reações, a ruptura das ligações químicas entre átomos de carbono e carbono (C-C), Figura 11(1), e a quebra das ligações químicas covalentes entre os átomos de carbono e hidrogênio (C-H), Figura 11(2).

Figura 11: Reações de cisão de cadeias para o polímero polietileno.

Fonte: Adaptada de Davenas et al. (2002).



Observa-se na figura 11 que a cisão das ligações C-C das cadeias poliméricas repercute de forma negativa na manutenção da massa molecular média do polímero, devido à geração de macroradicais poliméricos de menor massa molecular, o que compromete o comportamento mecânico do polímero. Nota-se ainda que a cisão homolítica das ligações carbono-hidrogênio gera um radical livre hidrogênio e um macroradical polimérico de alto massa molecular.

3.8.2 Reticulação de cadeias poliméricas

Os fenômenos de reticulação de cadeias poliméricas são verificados durante as etapas de propagação das reações de degradação radiolítica (via radicais livres). A reticulação pode ser definida como a formação de ligações covalentes cruzadas (*cross-linking*) entre cadeias poliméricas adjacentes (Figura 12). O processo de composição de novas ligações covalentes cruzadas promove

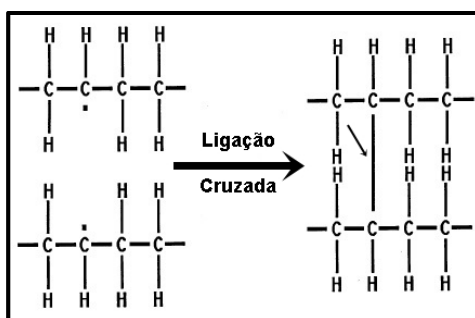
o aumento da massa molar média e a melhoria das propriedades mecânicas dos materiais poliméricos pela formação de um sistema que se assemelha a uma rede tridimensional (DAVENAS et al., 2002).

Alguns polímeros sintéticos usados em embalagens de alimentos como PP, PE e PS, quando irradiados em doses comerciais de radiação ionizante apresentam dominância das reações de reticulação (HAJI-SAEID et al., 2007).

Durante a etapa de propagação da degradação radiolítica, novas cadeias poliméricas íntegras irão sofrer processos de cisão homolítica pelo ataque de radicais livres de baixo massa molecular produzidos na etapa de iniciação. As ligações C-H e/ou carbono-substituintes serão clivadas, o que ocasiona o aumento da ocorrência de macroradicaís contendo elétrons não pareados nos átomos de carbono no interior das cadeias poliméricas. A combinação desses macroradicaís poliméricos irá formar as ligações cruzadas.

Figura 12: Reticulação entre cadeias de um polímero.

Fonte: Adaptada de Davenas et al. (2002).



3.8.3 Degradação das cadeias poliméricas por desalogenação

As reações de degradação de polímeros através das reações de desalogenação são observadas em materiais poliméricos nos quais os átomos de carbono das cadeias principais se ligam covalentemente a átomos do grupo dos halogênios (flúor, cloro, iodo e bromo). As baixas energias das ligações químicas covalentes C-Cl, C-Br e C-I favorecem as reações de desalogenação, como a reação de desidrocloração (reação de eliminação de HCl) relatada para os polímeros policlorados PVC e PVDC (LABED et al., 2013; SHIN & SELKE, 2014; MOHAMED *et al.*, 2015) O principal mecanismo de degradação dos polímeros PVC e PVDC ocorre por desalogenação. A desidrocloração será

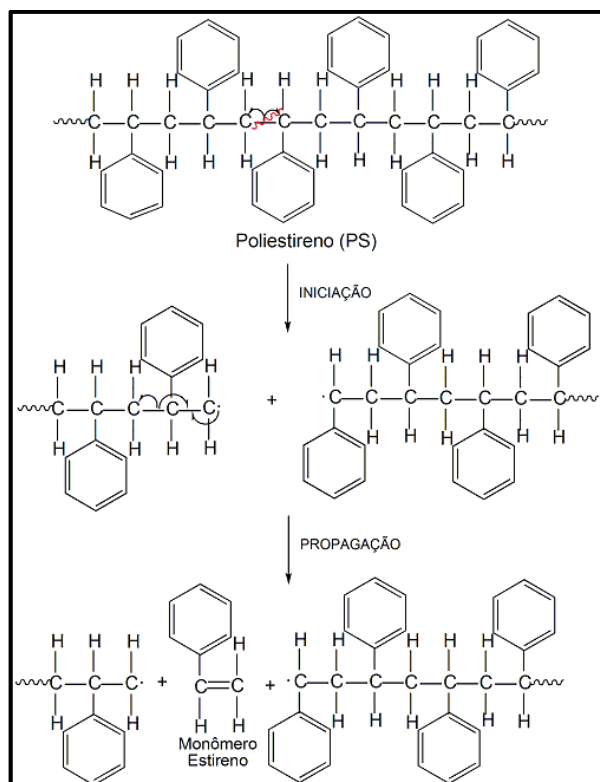
discutida em detalhes na seção que trata diretamente dos mecanismos de radiólise do PVC.

3.8.4 Reações de despolimerização

A despolimerização é um conjunto de reações observadas durante a degradação de materiais poliméricos. A reação de despolimerização é caracterizada por sucessivos processos de cisão de cadeias de um polímero, através de rearranjos moleculares, que levam a formação de uma mistura de oligômeros e monômeros. A formação progressiva de oligômeros e monômeros reduz a massa molar média das cadeias poliméricas, o que compromete as propriedades do material (DE PAOLI, 2008). Diversos autores relatam a ocorrência de reações de despolimerização para materiais poliméricos usados como embalagens de alimentos (DEMERTZIS et al., 1999; CÁCERES & CANEVAROLO, 2008; BARTOLI et al., 2015)

A formação de monômeros em materiais poliméricos pode ser considerada preocupante devido à toxicidade de algumas moléculas ao organismo humano, como o monômero cloreto de vinila que é um potencial agente carcinogênico e mutagênico (INTERNATIONAL AGENCY OF RESERACH IN CANCER, 2013).

O processo de despolimerização de cadeias poliméricas inicia-se com a cisão de cadeia através da ruptura homolítica de ligações químicas C-C entre duas unidades repetitivas (meros) no polímero, o que produz dois macrorradicais poliméricos (Figura 13). Na etapa de propagação, ocorre um novo processo de cisão homolítica de uma ligação C-C localizada entre o carbono vicinal ao elétron não pareado e o carbono subsequente, o que gera um novo macroradical polimérico e uma unidade monomérica pela ressonância de elétrons não pareados que regeneram a instauração presente na estrutura química do monômero (Figura 13). Desse modo, os processos de despolimerização constatados durante a degradação de materiais poliméricos produzem uma mistura de oligômeros e monômeros.

Figura 13: Despolimerização do PS com formação do monômero estireno.**Fonte:** Adaptada de Bartoli et al., (2015).

Demertzis et al., (1999) investigaram a influência da radiação gama (^{60}Co) em polímeros usados na embalagem e acondicionamento de alimentos como polipropileno (PP), polietileno (PE), poli (tereftalato de etileno) (PET) e poliestireno (PS). As embalagens plásticas, na forma de filmes, foram irradiadas com dose de radiação elevada (44 kGy) a baixas taxas de dose (30 Gy/min), em condições atmosféricas e temperatura ambiente.

Os autores relataram que o PP apresenta maior sensibilidade ao processo de radiólise em comparação ao PE, PS ou PET. A maior instabilidade do PP é atribuída à estrutura polimérica ramificada que durante o processo de radiólise produz radicais livres com elétron não pareado em átomos de carbono terciários, ou seja, espécies químicas mais estáveis e, por extensão, com maior tempo de permanência no material polimérico. O PE irradiado a 44 kGy demonstrou a ocorrência de um perfil de produtos similares aos relatados para o PP. O principal produto relatado para a radiólise do PS foi a acetofenona, um produto de oxidação do monômero estireno, o que demonstra a ocorrência da reação de despolimerização durante a radiólise do PS.

3.9 Mecanismos de degradação do poli (cloreto de vinila)

3.9.1 Mecanismos de degradação do PVC durante o processamento

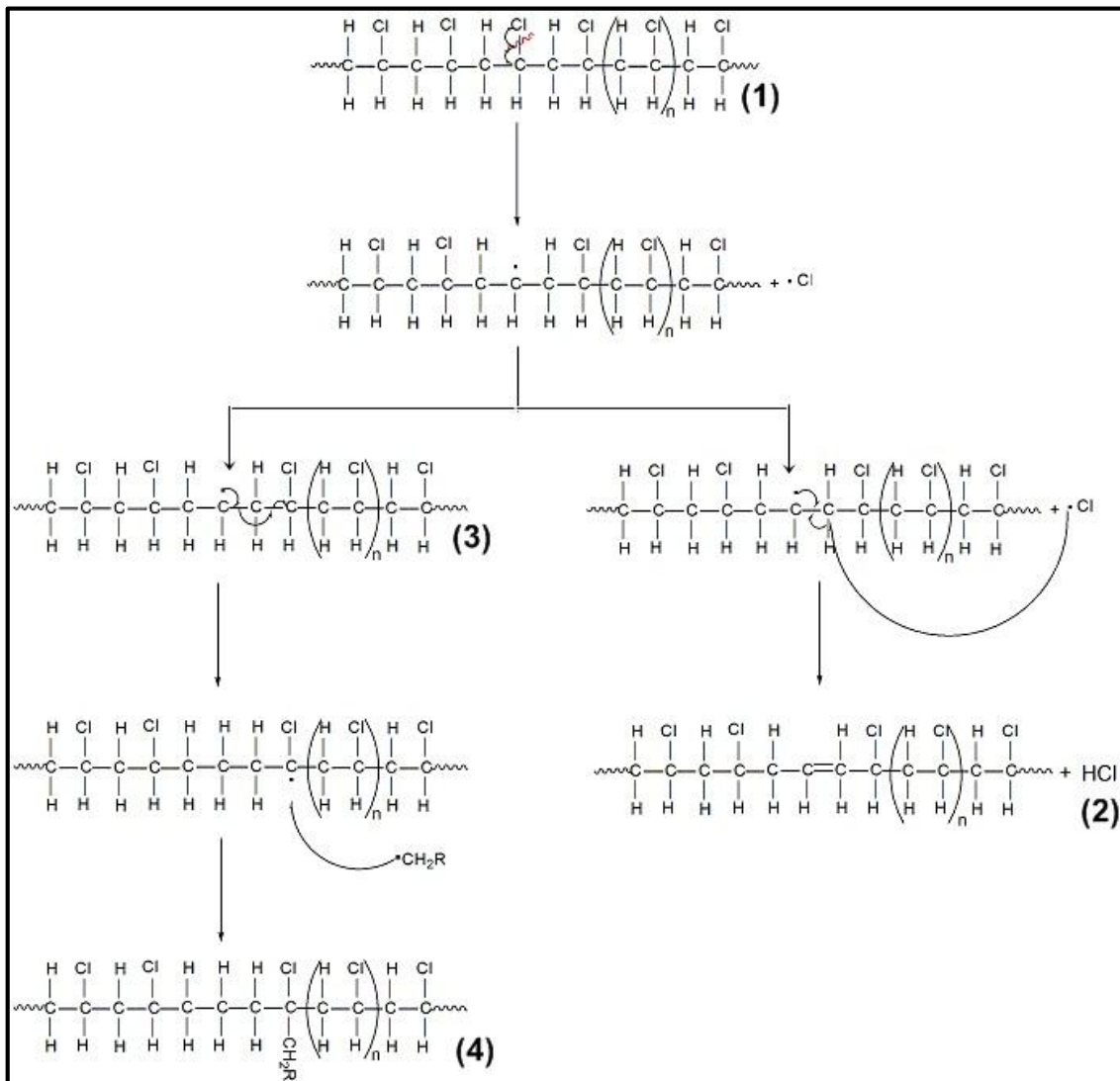
As etapas de polimerização, transformação e processamento do poli (cloreto de vinila) podem ocasionar pequenas modificações da estrutura molecular das cadeias de PVC. As modificações moleculares estão relacionadas com o efeito de degradação por agentes físicos (temperatura) e mecânicos (cisalhamento) durante o beneficiamento do polímero (PONCE-IBARRA et al., 2007; STARNES JÚNIOR, 2012). A formação de defeitos estruturais inicia-se através da reação de cisão homolítica das ligações químicas covalentes entre os átomos de carbono e cloro das cadeias de PVC Figura 14(1) (D'AQUINO et al., 2012).

A principal reação subsequente é a desidrocloração, Figura 14(2) pela abstração de um átomo de hidrogênio do carbono vicinal ao elétron não pareado que produz uma cadeia insaturada contendo um átomo de cloro em posição alílica, Figura 14(2), e ácido clorídrico (HCl) como subproduto. Outra possibilidade de reação ocorre quando o elétron não pareado do macroradical polimérico executa a ressonância para o próximo átomo de carbono que apresenta uma ligação química com um átomo de cloro, Figura 14(3). Simultaneamente, o macroradical polimérico formado pela cisão da ligação carbono-cloro pode sofrer uma reação de terminação com outro macroradical polimérico de menor massa molecular, o que forma uma cadeia contendo um átomo de cloro terciário, ligado a um átomo de carbono quaternário, Figura 14(4) (DA SILVA et al., 2008; MOHAMMED et al., 2015).

Os átomos de cloro terciários e grupamentos alílicos clorados (Figura 14) representam sítios de maior potencial de clivagem homolítica pela menor energia de ligação entre o átomo de cloro e os átomos de carbono da cadeia do PVC (Quadro 8). Deste modo, os defeitos estruturais possuem a capacidade de intensificar os processos de degradação ocasionados por diferentes fatores durante o ciclo de uso dos materiais de embalagem de PVC (DA SILVA et al., 2008; D'AQUINO et al., 2012).

Figura 14: Mecanismos de degradação do PVC durante as etapas de processamento.

Fonte: Adaptada de Mohammed *et al.*, (2015).



As entalpias de ligação química encontradas nas estruturas de polímeros policlorados como o PVC são demonstradas no quadro 8.

Observa-se no quadro 8 que a energia de ligação química da interação cloro com carbono quaternário ($\Delta H = 335 \text{ KJ/mol}$) sofre discreta redução em comparação ao valor relatado para a interação cloro-carbono terciário ($\Delta H = 339 \text{ KJ/mol}$). Na interação entre cloro e radical alila ($\Delta H = 293 \text{ KJ/mol}$) é possível verificar uma redução ainda mais significativa. Então, pode-se afirmar que os defeitos estruturais ocasionados durante o beneficiamento do PVC produzem ligações covalentes mais frágeis que são mais facilmente rompidas.

Quadro 8: Entalpias de ligação presentes nas cadeias de polímeros.

Fonte: Adaptada de Sanderson (1976) & Sanderson (1983) *apud* Michigan State University (2013).

Ligação Química	Entalpia de Ligação (KJ/mol)
Cl-CH ₃	356
Cl-CH ₂ CH ₃	343
Cl-CH-(CH ₃) ₂	339
Cl-C-(CH ₃) ₃	335
Cl-CH=CH ₂	293

3.9.2 Mecanismos de degradação radiolítica do poli (cloreto de vinila)

Na última década, os efeitos da radiação ionizante no PVC, na forma de homopolímeros ou na composição de outros materiais poliméricos, têm sido alvo de estudos mais incisivos (FACIO et al., 2007; ZYGOURA et al., 2011b; LABED et al., 2013). Nota-se, contudo, que os mecanismos de degradação do polímero PVC não foram totalmente elucidados. Além disso, a existência de poucos estudos comparando os efeitos dos diferentes tipos de radiações ionizantes (raios-X, raios gama e feixe de elétrons) nas propriedades dos materiais de embalagem de alimentos de PVC ainda representa um potencial nicho de atuação dentro da ciência de materiais (STARNES JÚNIOR, 2002).

Sabe-se que quando o poli (cloreto de vinila) (PVC) é tratado com altas doses de radiação ionizante (10 kGy a 100 MGy) ocorrem processos de degradação radiolítica (COLOMBANI et al., 2007). A radiólise em aerobiose demonstra maior potencial de degradação dos materiais de embalagem de PVC pela formação de espécies radicalares de oxigênio (peróxidos) que são bastante reativas (BUSOLO & LAGARON, 2015). Como descrito anteriormente, os fenômenos de radiólise do PVC são caracterizados por etapas sequenciais de iniciação, propagação e término (BACCARO et al., 2003; COSTA et al., 2004).

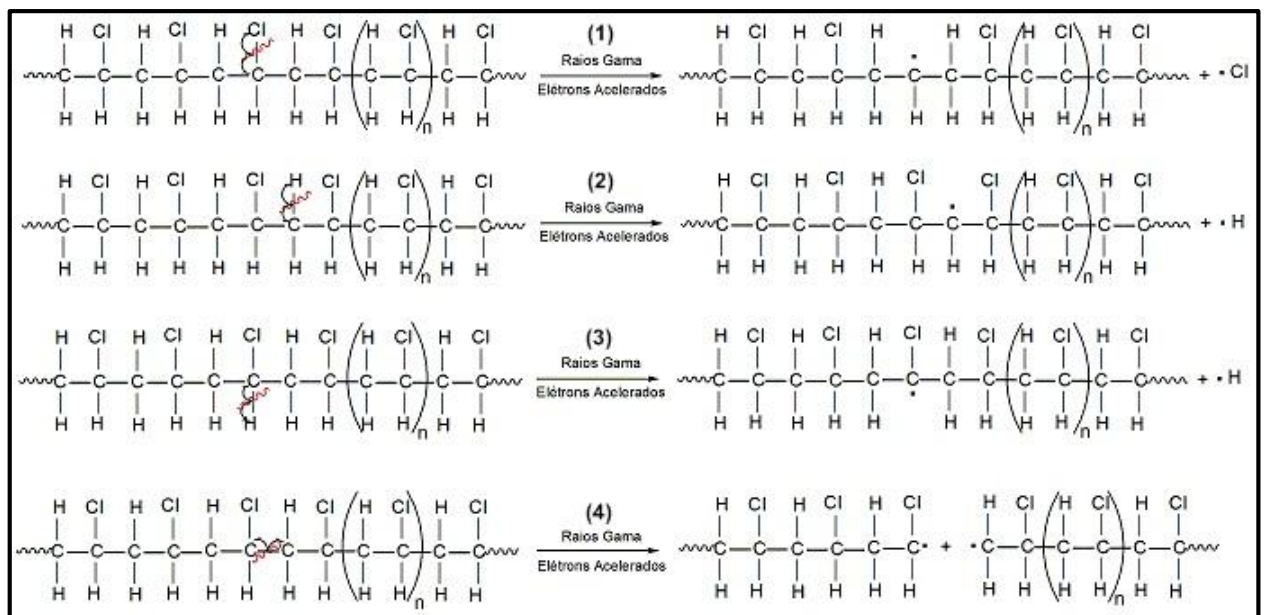
A etapa de iniciação da radiólise do PVC é observada pelo processo de cisão homolítica das ligações químicas covalentes C-Cl, Figura 15(1), e C-H, Figuras 15(2) e 15(3), ou, em menor proporção, ruptura das ligações C-C, Figura 15(4) (LAVERNE et al., 2008), de acordo com a diferença de energia de ligação (Quadro 8).

A etapa de iniciação da radiólise das cadeias de PVC irá gerar macrorradicais alquílicos e radicais livres de baixo massa molecular (radicais

hidrogênio e cloro). Além disso, de forma paralela pode ser notada a ruptura de ligações químicas covalentes C-C no meio das cadeias de PVC o que produz macrorradicais poliméricos de alto massa molecular (BACCARO *et al.*, 2003). As espécies químicas, com elétrons não pareados, produzidas durante a iniciação irão participar de reações de propagação e término.

Figura 15: Etapa de iniciação da degradação radiolítica do PVC.

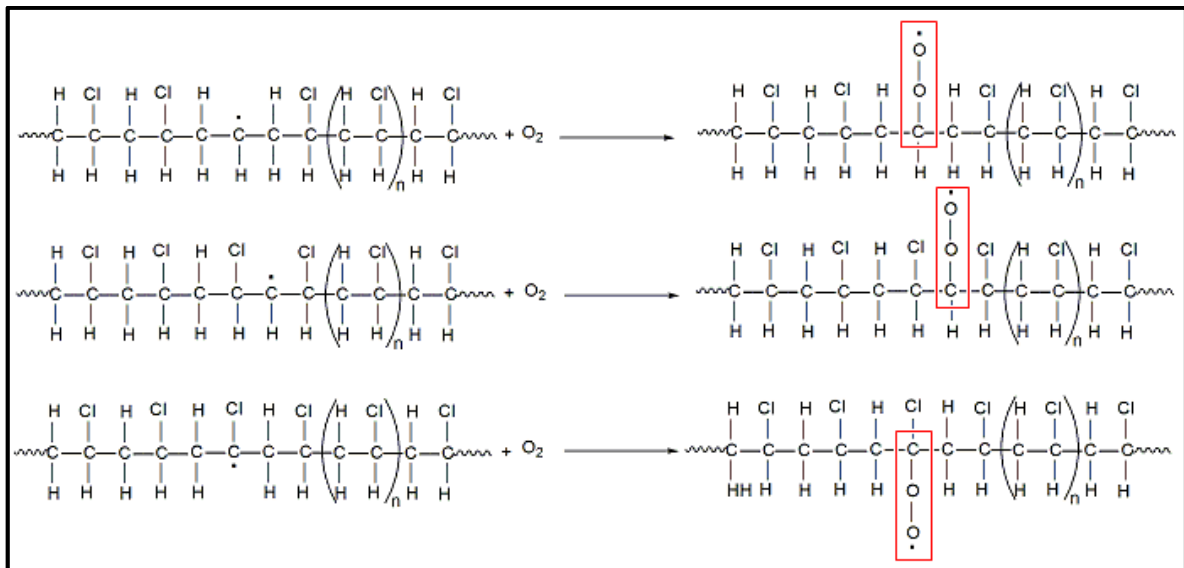
Fonte: Adaptada de Baccaro *et al.* (2003), Costa *et al.* (2004).



As etapas de propagação da degradação radiolítica do PVC são caracterizadas por processos que ocorrem simultaneamente: 1) reações de peroxidação (na presença de oxigênio); e 2) degradação através da eliminação de HCl (desidrocloração) (KARLMANN *et al.*, 2009; MOHAMED *et al.*, 2015).

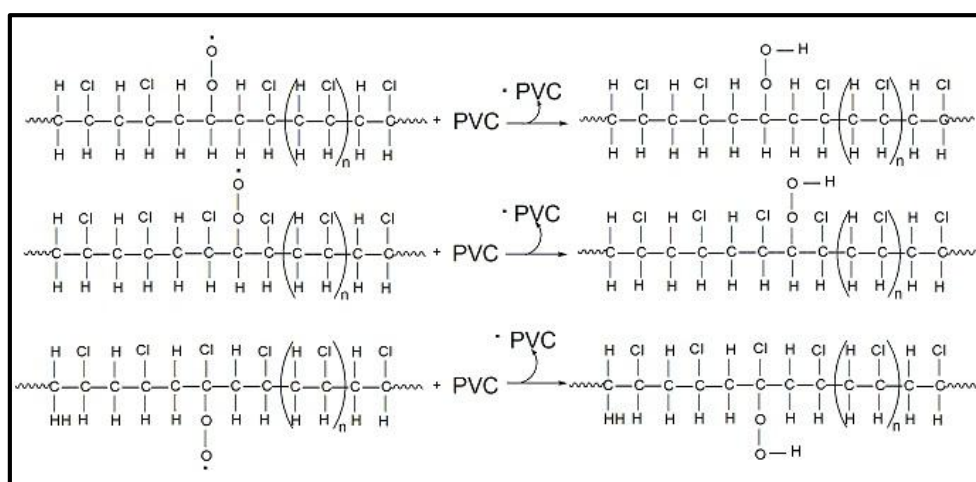
As reações de peroxidação (Figura 16) envolvem a formação inicial de radicais peroxila pela interação entre os macrorradicais alquílicos formados nas reações de iniciação, Figuras 16(1); 16(2) e 16(3), com o oxigênio em contato com o polímero no interior da câmara de irradiação (HAJI-SAEID *et al.*, 2007).

Figura 16: Formação de radicais peroxila na degradação radiolítica do PVC.
Fonte: Adaptada de Colombani et al. (2007).



Na segunda etapa das reações de peroxidação, os radicais peroxila (ROO·) (Figura 17) formados irão atuar em cadeias de PVC íntegras, através de um mecanismo de abstração de um hidrogênio ligado a carbono terciário. A reação gera hidroperóxidos (ROOH) e radicais alquílicos que prosseguem nas reações de propagação (Figura 18) (WOO & SANDFORD, 2002).

Figura 17: Formação de hidroperóxidos durante a radiólise do PVC.
Fonte: Adaptada de Colombani et al. (2006).

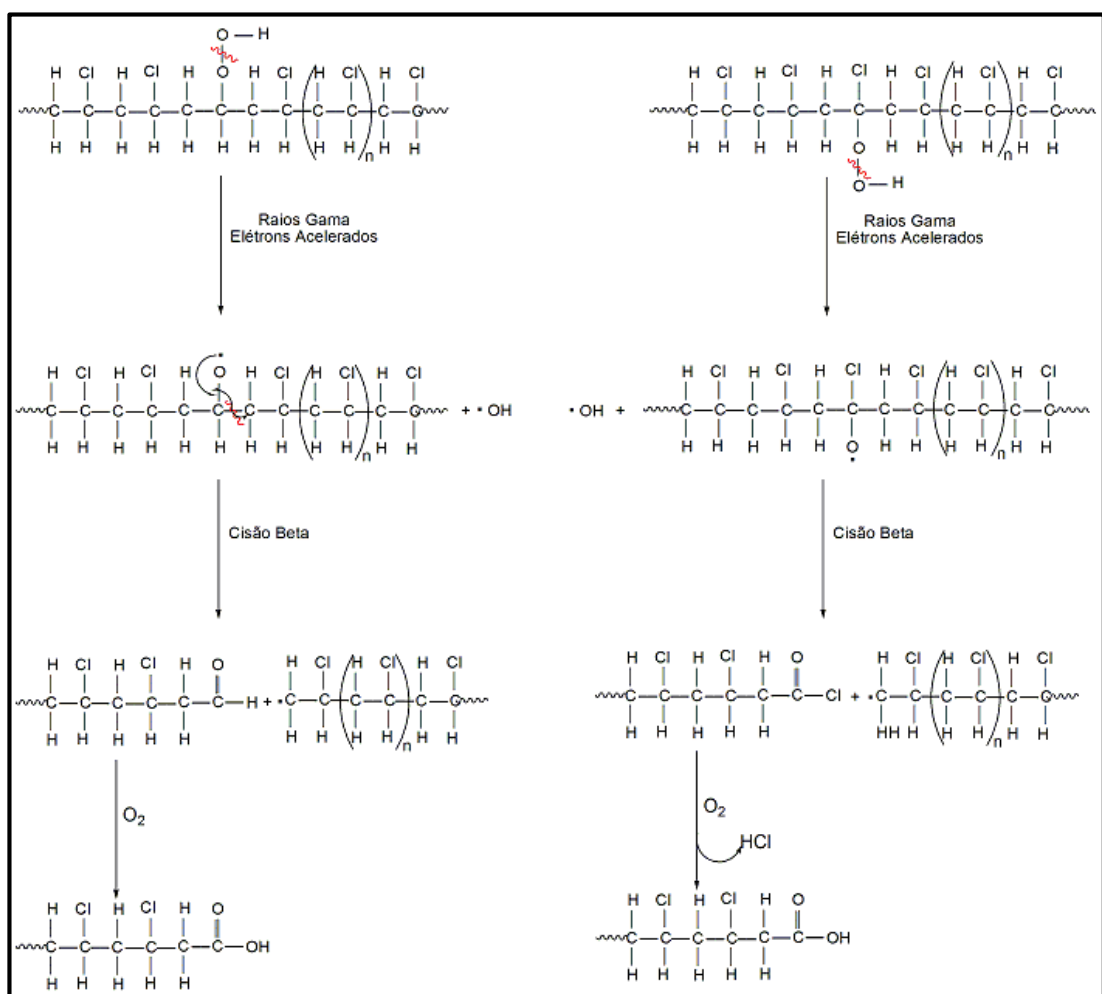


Os hidroperóxidos (ROOH) são moléculas instáveis à ação de altas doses de radiação ionizante. Observa-se, por consequência, a cisão da ligação entre

os dois átomos de oxigênio, que produz um radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$) e um radical alcóxila ($\text{RO}\cdot$). O radical alcóxila apresenta caráter instável e sofre reações subsequentes denominadas cisão β . A cisão β é responsável pela formação de substâncias com alto grau de oxidação, como produtos carbonilados, carboxilados e moléculas de água. A cisão β pode produzir ácido clorídrico como subproduto, o que intensifica o processo de degradação radiolítica do material de embalagem de PVC (Figura 18) (COLOMBANI *et al.*, 2007).

Figura 18: Mecanismos de cisão beta durante a radiólise do PVC.

Fonte: Adaptada de Colombani et al. (2007)

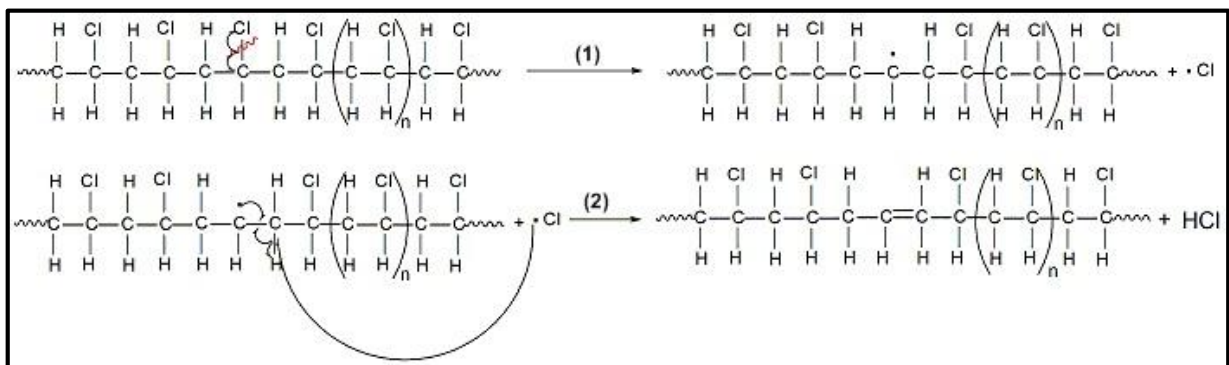


A segunda rota de reações de propagação durante a degradação radiolítica do PVC é denominada desidrocloração (Figura 19). A desidrocloração é uma reação de eliminação de ácido clorídrico e formação de compostos insaturados como principais produtos. Muitos autores relatam a ocorrência das reações de desidrocloração durante processos de degradação de polímeros

policlorados (PVC e PVDC) (SAMRA et al., 2011; FONSECA et al., 2015). A desidrocloração tem início pela cisão homolítica da ligação carbono-cloro com geração de um macroradical alquílico (R·) e um radical cloreto (Cl·), figura 19(1). Na segunda etapa da reação de desidrocloração, o radical cloreto irá abstrair um próton do átomo de carbono vicinal ao elétron não pareado do macroradical alquílica através de outra reação de cisão homolítica de uma ligação carbono-hidrogênio. Devido a ressonância dos elétrons não pareados na cadeia de PVC, será observada a formação de uma dupla ligação e HCl pela combinação dos radicais hidrogênio e cloreto, Figura 19(2) (LAVERNE et al., 2008; D'AQUINO et al., 2012).

Figura 19: Etapa de desidrocloração durante a radiólise do PVC

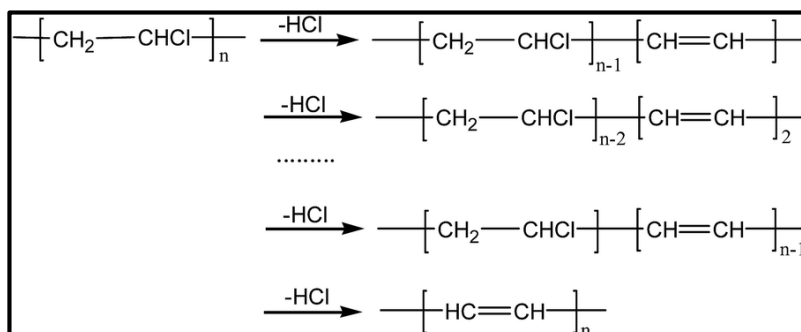
Fonte: Adaptada de Ahmad et al., (2007) e Samra et al., (2011).



A formação de HCl é um processo químico que tende a prejudicar significativamente a estabilidade de artefatos de PVC rígidos, semi-rígidos ou maleáveis pela sua característica degradativa auto-catalítica (Figura 20) (VINHAS et al., 2004; MOHAMED et al., 2015).

Figura 20: Comportamento auto-catalítico da reação de desidrocloração.

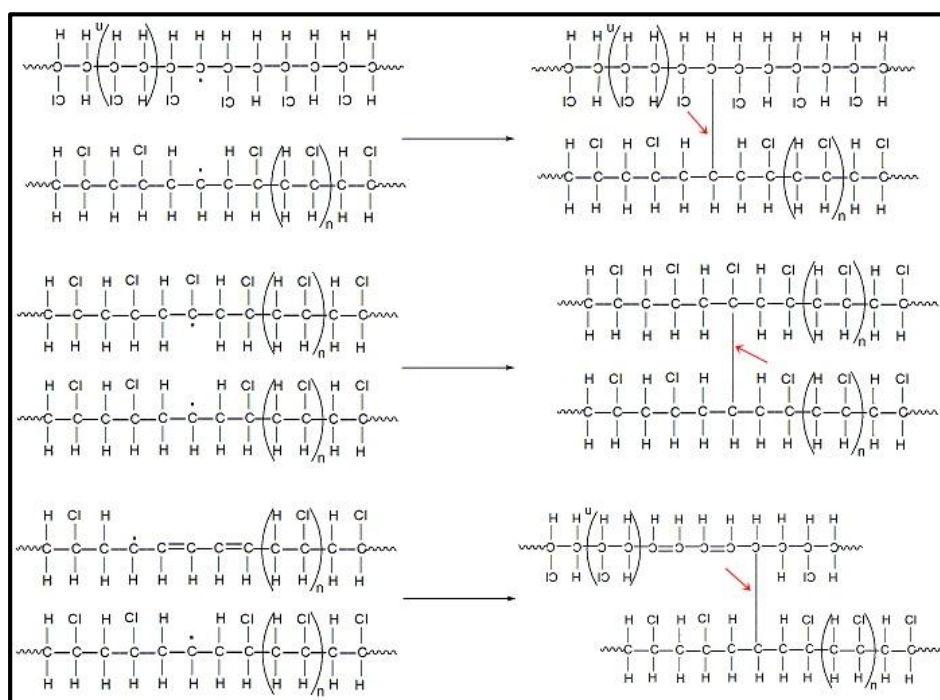
Fonte: Adaptada de Wen et al. (2015).



As cadeias poliênicas formadas durante a desidrocloreção e macrorradicais alquílicos com duplas ligações conjugadas demonstram maior estabilidade química em comparação aos macrorradicais de menor massa molecular (radical cloreto e hidrogênio) pela execução de estruturas de ressonância (DUMAS et al., 2013). Deste modo, as cadeias poli-insaturadas provenientes da degradação radiolítica do PVC podem permanecer no interior do material polimérico por períodos de tempo mais longos, o que compromete as propriedades do material durante o seu tempo de uso.

As reações de término são verificadas pela colisão de dois radicais livres provenientes do processo de degradação radiolítica do PVC. O primeiro tipo de reação de término envolve o processo de reticulação das cadeias de PVC. A reticulação ocorre quando dois macrorradicais poliméricos contendo elétrons não pareados nas porções intermediárias das cadeias formam uma ligação química covalente estável. As reações de reticulação ocorrem entre macrorradicais poliméricos saturados e/ou insaturados (Figura 21).

Figura 21: Reticulação de macrorradicais alquílicos durante radiólise do PVC.
Fonte: Adaptada de Colombani et al. (2007).



Outros mecanismos de reação de término envolvem a estabilização de radicais peroxila pela associação com macrorradicais polimérico formando uma

espécie química estável reticulada. O mecanismo descrito ocorre de forma pouco frequente devido à maior probabilidade de formação de hidroperóxidos por mecanismos de abstração de prótons, como relatado na figura 18. É possível observar também a formação de gases como hidrogênio, cloro e HCl, pela recombinação dos radicais livres de baixo massa molecular (D'AQUINO et al., 2012; LABED et al., 2013).

3.10 Migrantes de embalagens de alimentos

As embalagens de alimentos contêm frequentemente altos teores de aditivos. Dentre os aditivos de maior relevância na composição das embalagens flexíveis de PVC destacam-se o grupo dos aditivos plastificantes e aditivos estabilizantes (DANIELS, 2009). Devido à tendência de alta incorporação de aditivos nas formulações de PVC usadas como materiais de embalagens de alimentos frescos e prontos para consumo, torna-se importante monitorar a migração dos aditivos para os produtos para resguardar a segurança dos alimentos (COLTRO et al., 2014)

Os materiais de embalagens de alimentos de PVC ainda podem conter substâncias relacionadas ao beneficiamento do polímero, na forma de contaminantes e impurezas, como: monômeros; oligômeros e agentes de polimerização (GERMANO & GERMANO, 2015). Os aditivos, as substâncias de baixo massa molecular (inferior a 700 g/mol), como oligômeros e monômeros, e, os resíduos da polimerização, representam as principais moléculas que apresentam capacidade de difusão do interior do material polimérico para as regiões mais externas. Por consequência da difusão para as camadas mais externas, as substâncias de baixo massa molecular (aditivos, oligômeros, monômeros e impurezas) podem migrar para o alimento e/ou para substâncias usadas para simular os alimentos (simulantes) (MARCILLA et al., 2008).

A avaliação dos migrantes totais de embalagens (MTE) é a quantificação de todas as substâncias de baixo massa molecular (inferiores a 700 g/mol) que podem atravessar o material polimérico de embalagem que acondiciona um dado alimento, difundindo-se para o interior do alimento ou simulante (EUROPEAN COMMISSION, 2011). Então, o processo de difusão dos potenciais

migrantes de embalagens pode ocorrer de diversas formas (TITOW, 1968 *apud* MARCILLA et al., 2008; COLTRO et al., 2014):

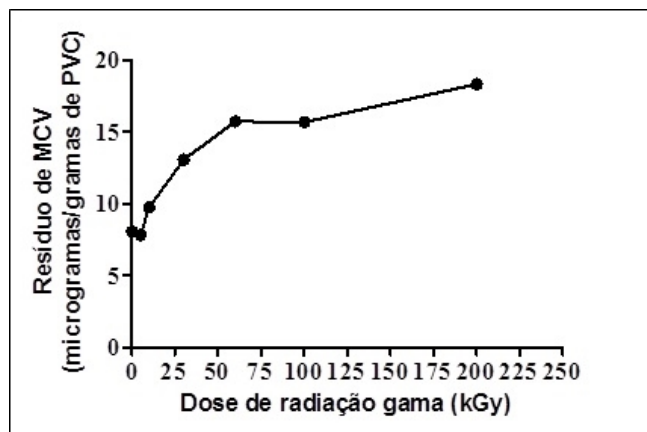
- Exsudação → difusão dos migrantes de embalagens das regiões mais internas do material polimérico para as camadas mais externas. Posteriormente, os migrantes de embalagens de baixo massa molecular podem sofrer exsudação para a superfície do material de embalagem, através da perda gradativa por volatilização ou por um novo processo de difusão para outro material de embalagem.
- Difusão e migração → ocorre a difusão dos migrantes de embalagens para as regiões mais externas dos materiais poliméricos. Assim, as substâncias de baixo massa molecular podem migrar para meios simulantes de natureza sólida, semi-sólida ou líquida, e, ainda para os alimentos.

Demertzis et al., (1999) avaliaram as mudanças físico-químicas que os materiais de embalagens de alimentos constituídos por PVC apresentaram após o tratamento com dose de radiação gama de 44 kGy (fonte de ^{60}Co). Os autores relataram que as embalagens de PVC não apresentaram resistência significativa ao tratamento com radiação gama devido a liberação de HCl, monômero cloreto de vinila, oligômeros e produtos com capacidade migratória.

Park et al., (2006) demonstraram que as técnicas de preservação de alimentos, como o tratamento com radiação ionizante, aumentam a liberação de unidades monoméricas provenientes da cisão homolítica das ligações químicas covalentes carbono-cloro do PVC. No estudo, os autores discutiram o efeito de doses de radiação gama de 5, 10, 30, 60, 100 e 200 kGy (Figura 22) na geração do monômero cloreto de vinila (MCV). Os resultados relatados por Park et al., (2006) evidenciam concentrações similares de MCV entre as amostras não irradiadas e tratadas com raios gama a 5 kGy. Para as amostras tratadas com doses comerciais de radiação gama (10 e 30 kGy), o aumento percentual da formação do MCV descrito foi de 20,7 e 61,8%, respectivamente. Nas doses de radiação superiores a 50 kGy, os percentuais de incremento do resíduo de MCV

ultrapassaram 90%. O aumento da liberação do MCV é preocupante devido à classificação da IARC como um carcinógeno (IARC, 2013).

Figura 22: Quantificação do MCV em filmes de PVC irradiados com raios gama.
Fonte: Adaptada de Park *et al.*, (2006).



A avaliação e a quantificação de migrantes totais de embalagens (MTE) para alimentos acondicionados em materiais poliméricos são executadas frequentemente a partir do uso de substâncias que substituem a presença de alimentos (simulantes de alimentos). Os simulantes de alimentos atuam como solventes aquosos ou orgânicos que apresentam propriedades físicas e químicas bastante similares à diversos grupos de alimentos (Quadro 9).

Quadro 9: Classificação dos simulantes de alimentos usados para investigação de migrantes de embalagens.

Fonte: Adaptada de Goulas *et al.*, (2004); Grob *et al.*, (2007); Zygoura *et al.*, (2007) e Zygoura *et al.*, (2011b); *adaptado de European Commission (2011).

Classificação do simulantes	Tipos de simulantes	Tipos de alimento simulados*
A	Água destilada	Águas minerais
B	Solução de ácido acético 3 % (p/v)	Bebidas não alcoólicas, sucos, néctar de frutas, café, chá, produtos de confeitaria e frutas processadas
C	Solução hidro-alcoólica 10 % (v/v)	Carnes e vegetais frescos; mel de abelhas; Bebidas de baixo teor alcoólico
D	Iso-octano/Etanol 95 %	Azeite de oliva, óleos vegetais, produtos cárneos com alto teor de lipídios e queijos

É possível notar, através da análise do quadro 9, que os simulantes de alimentos empregados nos testes de avaliação de migrantes totais de embalagens permitem a simulação do comportamento da migração de aditivos e impurezas para diversos tipos de alimentos. Pode-se afirmar que os principais critérios usados na seleção dos simulantes de alimentos são correlacionados às propriedades físico-químicas como o pH e a polaridade (hidrossolubilidade ou lipossolubilidade).

Os simulantes de alimentos A e C são empregados em testes de migração de substâncias de baixa massa molecular para simular alimentos com natureza prioritariamente hidrofílica. O simulante de alimentos B é usado para a avaliação do perfil migratório para simular alimentos com pH inferior a 4,5 e, os simulantes D, são utilizados nos testes de migração para simular alimentos lipofílicos (EUROPEAN COMMISSION, 2011). Neste sentido, a natureza química do simulante de alimentos (pH e polaridade), a área de contato entre a embalagem e o alimento/simulante, o tempo de contato entre o alimento ou simulante e o material de embalagem, e a temperatura durante os testes de migração são as principais variáveis que influenciam a capacidade de difusão e migração de possíveis migrantes de embalagens (GROB et al., 2007).

Nos testes de quantificação de migrantes de embalagens são efetuados ensaios com durações variáveis entre 2 horas e 240 horas (10 dias) para os simulantes de alimentos aquosos (simulantes A, B e C), e, entre 2 horas e 48 horas para os simulantes lipofílicos (simulantes D). A temperatura de exposição dos simulantes de alimentos aquosos aos materiais de embalagem é estipulada em, aproximadamente, 40 °C (40 ± 1 °C). Em contrapartida, a avaliação da migração de substâncias de baixa massa molecular em simulantes lipofílicos é executada em temperaturas de aproximadamente 20 °C (20 ± 1 °C) (ZYGOURA et al., 2011a; ZYGOURA et al., 2011b).

3.10.1 Aditivos plastificantes como migrantes de embalagens

Os plastificantes são moléculas orgânicas de baixa massa molecular (inferior a 700 g/mol) que melhoram o processamento do PVC pelo posicionamento entre as cadeias poliméricas, o que promove a menor interação química entre as cadeias paralelas de poli (cloreto de vinila) (DA SILVA et al.,

2011). Assim, as cadeias de PVC podem deslizar umas sobre as outras mais facilmente, o que ocasiona a diminuição da viscosidade durante o processamento e melhora as propriedades mecânicas e visco-elásticas do material (BURGOS & JIMÉNEZ, 2009; ROSA et al., 2013).

Os plastificantes modificam as propriedades térmicas do PVC. A modificação mais característica relatada é a redução da temperatura de transição vítrea (T_g) (ROSA et al., 2013). As técnicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise dinâmico-mecânico (DMA) são usadas na determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) que é a temperatura na qual as cadeias poliméricas passam de um estado de imobilidade a um estado de mobilidade molecular (DANIELS, 2009; DA SILVA et al., 2011). A temperatura de transição vítrea é detectada pela técnica de DSC, a partir de uma transição de fase de segunda ordem (HOLLER et al., 2009).

Centenas de tipos de plastificantes, naturais ou sintéticos, são compatíveis com a produção de materiais de embalagens de PVC flexíveis usados no acondicionamento de alimentos (MARCILLA et al., 2008; MADALENO et al., 2013). A escolha das classes de plastificantes recomendadas é condicionada à resistência aos agentes de degradação, estabilidade durante o tempo de vida do material de embalagem, adequação tecnológica, baixo potencial migratório e reduzido risco toxicológico (RAHMAN & BRAZEL, 2004). Dentre as classes mais relevantes de plastificantes utilizados em embalagens de alimentos, destacam-se os ftalatos, adipatos, citratos (ZYGOURA et al., 2007), trimelitatos (MARCILLA et al., 2008), sebacatos (MARCILLA et al., 2008), succinatos e maleatos (ERYTHROPEL et al., 2016) (Figura 23). Os óleos vegetais epoxidados também podem ser usados como aditivos com função plastificante pela capacidade de promover o afastamento das cadeias de PVC (RAHMAN & BRAZEL, 2004).

Os ftalatos, como o ftalato de dioctila (DOP), vêm sendo gradativamente substituídos para a aplicação direta como plastificantes de embalagem de alimentos pelo maior risco toxicológico relacionado à exposição humana (AOUACHRIA et al., 2014). Os relatos científicos demonstram que a exposição crônica aos ftalatos, provenientes da migração de embalagens plásticas de alimentos pode aumentar o risco de desenvolvimento de hepatocarcinomas,

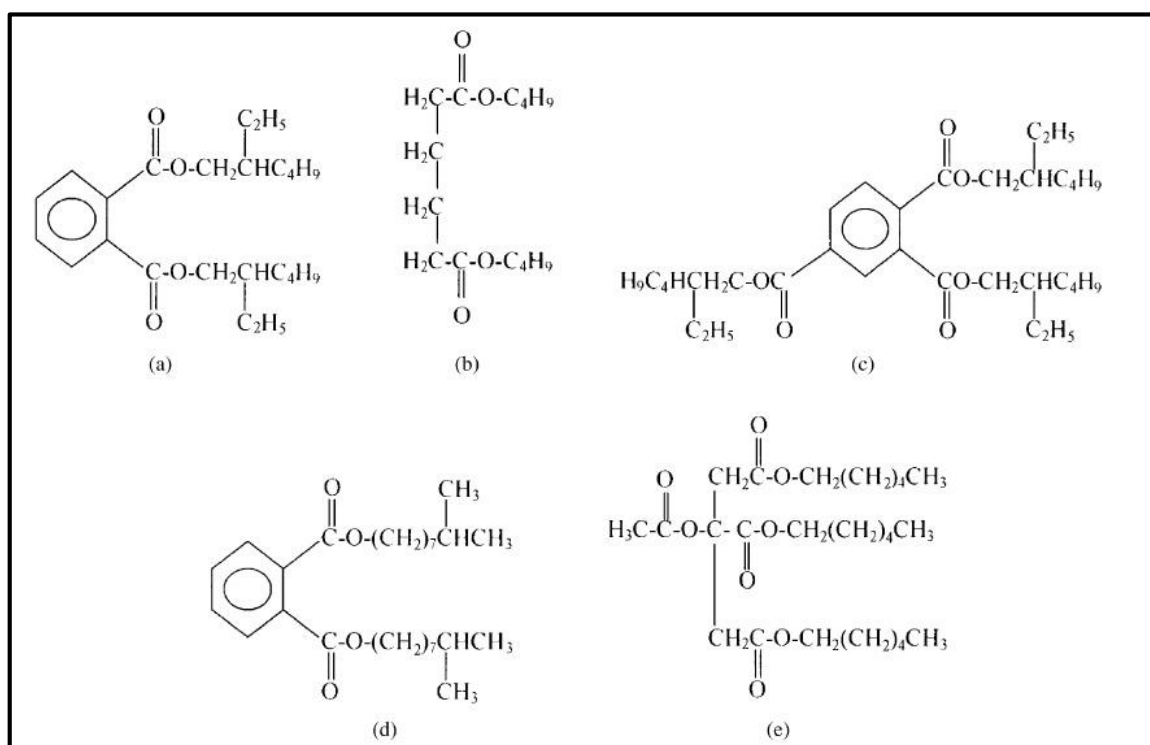
toxicidade testicular, anovulação, modificação do funcionamento das glândulas e toxicidade fetal (HAUSER & CALAFAT, 2005; MARCELLA et al., 2012).

A figura 23 demonstra que os plastificantes apresentam baixa massa molecular (inferior a 700 g/mol) e estruturas químicas preponderantemente lipofílicas (anéis aromáticos e/ou cadeias hidrocarbônicas longas). Estas observações, além da ausência de interações químicas covalentes entre os plastificantes e as cadeias poliméricas, justificam o elevado potencial de difusão e migração dos aditivos plastificantes, sendo o principal grupo de migrantes de embalagem (DA SILVA et al., 2011; ZYGOURA et al., 2011a; ZYGOURA et al., 2011b; MARCELLA et al., 2012; VEIGA et al., 2012).

Figura 23: Plastificantes usados na composição de embalagens de alimentos de PVC.

(a) ftalato de dioctila; (b) adipato de dibutila; (c) trimellitato de trioctila; (d) citrato de acetil tributila; (e) maleato de dioctila.

Fonte: Rahman & Brazel (2004).



Zygoura et al., (2007) avaliaram a migração do plastificante DOA presente em filmes de PVC submetidos ao tratamento com radiação gama (5, 15 e 25 kGy) para o simulante de alimentos iso-octano. Os autores relataram que após 48 horas de tempo de contato entre os filmes plásticos e o iso-octano, a quantidade de plastificante DOA que se difundiu para o meio simulante foi, cerca

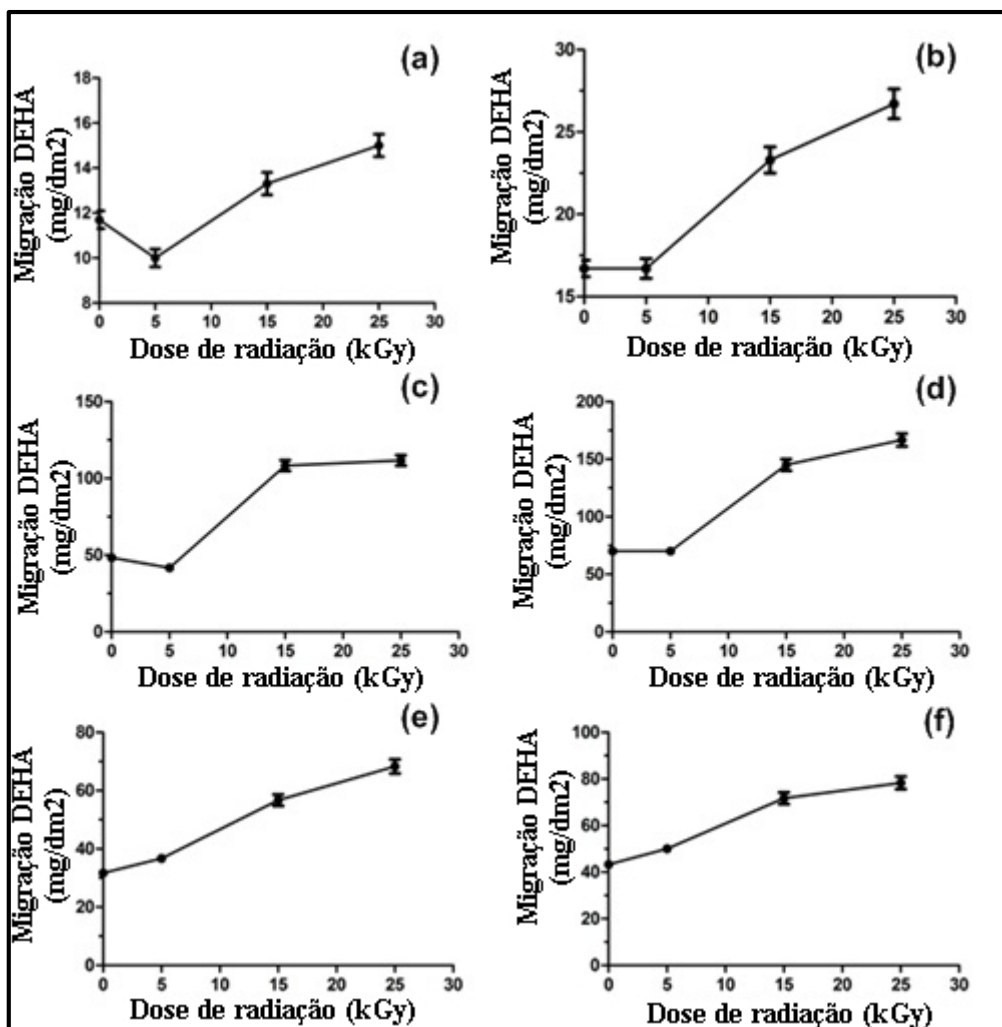
de, 18 % superior nas amostras irradiadas com as doses de radiação de 15 e 25 kGy. A amostra irradiada a 5 kGy demonstrou valores de migração do plastificante DOA proporcionais aos resultados observados para a amostra de filme plástico de PVC não irradiada.

Zygoura et al., (2011b) estudaram a migração do plastificante DOA, contido em embalagens de alimentos de PVC, durante a exposição à distintos simulantes de alimentos aquosos (água destilada, ácido acético 3 % p/v e etanol 10 % v/v) (Figura 24). A pesquisa avaliou a migração do DOA das embalagens de alimentos de PVC irradiadas (5, 15 e 25 kGy), durante tempos de contato variáveis entre 12 h e 240 h em temperaturas da ordem de 40 °C (40 ± 1 °C).

Figura 24: Avaliação da migração do plastificante DOA de embalagens plásticas de PVC.

(a) simulante A (24 h); (b) simulante A (72 h); (c) simulante B (24 h); (d) simulante B (72 h); (e) simulante C (24 h); (f) simulante C (72 h).

Fonte: Adaptada de Zygoura et al., (2011b).



A análise da figura 24 revela que o plastificante DOA apresenta um incremento do potencial migratório durante o maior tempo de contato com os diferentes simulantes de alimentos (72 h) (figura 24b, 24d e 24 f), independentemente da dose de radiação gama usada no tratamento das embalagens de PVC. Adicionalmente, pode-se observar que o tratamento com altas doses de radiação gama (superiores a 15 kGy) promoveu o aumento significativo da concentração de DOA que difundiu-se para os diferentes simulantes. Nota-se, ainda, que a migração do plastificante DOA relatada por Zygoura et al., (2011b) foi mais evidente durante o contato com o simulante ácido acético 3 % (p/v), o que provavelmente está relacionado com a influência do pH (menor que 4,5) no aumento da difusão do DOA para o meio simulante.

A literatura científica discute a importância da avaliação dos possíveis migrantes de embalagens de alimentos de PVC irradiadas com raios gama, através de poucos estudos que comparam as diferenças do perfil de migrantes totais de embalagens relacionadas ao tratamento com distintos tipos e doses de radiação ionizante (raios gama, feixe de elétrons ou raios-X) (ZYGOURA et al., 2007; ZYGOURA et al., 2011a; ZYGOURA et al., 2011b). O estudo da influência de altas doses de radiação ionizante (superiores a 25 kGy) na investigação dos migrantes totais de embalagens ainda é um tema pouco explorado.

3.11 Estudo cinético pelo método isoconversional de Flynn-Wall-Ozawa

Nas últimas décadas, os estudos da cinética das reações químicas envolvidas em processos de modificações das propriedades de materiais poliméricos (homopolímeros, copolímeros, misturas físicas e compósitos) (Quadro 10) têm sido usados com objetivo de compreender os mecanismos de decomposição e estabilidade térmica dos materiais.

Quadro 10: Reações investigadas através da aplicação do método isoconversional de FWO.

Fonte: Adaptada de Vyazovkin & Sbirrazzuoli (2006).

Reações químicas monitoradas pelo método isoconversional FWO	
Decomposição térmica	Reações de cura
Perda por volatilização	Rearranjos moleculares complexos
Transição vítrea	Fenômenos de cristalização
Processos de cristalização	Fenômenos de fusão

A interpretação de dados obtidos através das técnicas de análise termogravimétrica (TGA) ou calorimetria diferencial de varredura (DSC), executadas em múltiplas taxas de aquecimento, permite o entendimento dos fenômenos cinéticos decorrente das modificações químicas dos materiais poliméricos (FERRARI et al., 2014). Atualmente, diversos autores discutem os processos de modificação de materiais e substâncias complexas (RAVI et al., 2012) como madeiras (BIANCHI et al., 2010; POLETTO et al., 2010; POLETTO et al., 2012), óleos (ABOULKAS & HARFI, 2008; MOLINER et al., 2016) e materiais poliméricos (BIANCHI et al., 2008; SOUZA et al., 2009; BIANCHI et al., 2013; VALAPA et al., 2014) através da aplicação de modelos cinéticos isoconversionais.

Todavia, a literatura científica ainda carece de estudos que usem o método isoconversional FWO para a compreensão dos mecanismos de decomposição e estabilidade térmica dos materiais poliméricos usados como embalagens de alimentos, após o tratamento com radiação ionizante (raios gama, feixe de elétrons ou raios-X). Esta observação demonstra um novo nicho de investigação do comportamento de possíveis modificações químicas nos materiais poliméricos de embalagem irradiados.

O método isoconversional de Flynn-Wall-Ozawa afirma que a análise de diversos termogramas obtidos em taxas de aquecimento bem definidas (entre 2,5 °C/min a 50 °C/min) pode ser usada para o estudo de uma dada reação química responsável pela modificação das propriedades originais dos materiais poliméricos. Através do estudo cinético, é possível calcular a energia de ativação (E_a) relacionada às etapas de modificação química do polímero (VYAZOVKIN & SBIRRAZZUOLI, 2006; POLETTO et al., 2010). A energia de ativação (E_a) é a quantidade de energia necessária para que os reagentes de uma dada conversão química sejam transformados nos produtos da reação (GALVAN et al., 2014). Do ponto de vista termodinâmico, a E_a é representada pela barreira energética para a formação do estado de transição, ou seja, um estágio onde não há o rompimento total das moléculas de reagente e ainda não é observada a formação dos produtos da reação.

A interpretação matemática do modelo isoconversional FWO assume que uma determinada reação de decomposição térmica de um material polimérico

ocorre por processos parciais de conversão química, ou seja, em função de um parâmetro matemático denominado grau de conversão (α). O grau de conversão é calculado a partir da diferença de massas durante um ciclo de análise termogravimétrica, a um taxa de aquecimento fixa, de acordo com a equação 1 (YAO et al., 2008).

$$\alpha = \frac{M_I - M_X}{M_I - M_F} \quad (1)$$

Onde: α é o grau de conversão; M_I é a massa inicial da amostra (mg); M_X é a massa de amostra para um dado tempo (mg) e M_F é a massa final de amostra (mg).

É possível correlacionar o grau de conversão (α) com a variação do tempo (Δt) por uma função matemática denominada taxa de conversão. A taxa de conversão é descrita pelo produto de uma constante de conversão (k) e uma função matemática linear dependente do tipo de reação de modificação do material polimérico, em condições isotérmicas ou não-isotérmicas. O cálculo da taxa de conversão é expresso pela equação 2 (VYAZOVKIN & SBIRRAZZUOLI, 2006).

$$\frac{\delta\alpha}{\delta t} = k \cdot f(\alpha) \quad (2)$$

Onde: $\frac{\delta\alpha}{\delta t}$ é a taxa de conversão de massa em função do tempo (mg/min); k é a constante de conversão, segundo a equação de Arrhenius e $f(\alpha)$ é função matemática linear de conversão.

A constante de conversão k , ilustrada na equação 2, pode ser definida matematicamente pela equação de Arrhenius, conforme mostrado na equação 3 (POLETTTO et al., 2010).

$$k(T) = A \cdot \exp \frac{Ea}{RT} \quad (3)$$

Onde: k é a constante de conversão; A é o fator pré-exponencial (min^{-1}); Ea é a energia de ativação aparente (KJ/mol); R é a constante universal dos gases (8,314 J/K.mol) e T é a temperatura absoluta (Kelvin).

Substituindo-se a equação 2 na equação 3, pode-se observar a equação 4 que correlaciona a taxa de conversão diretamente com a equação de Arrhenius (POLETTTO et al., 2012).

$$\frac{\delta\alpha}{\delta t} = A \cdot f(\alpha) \cdot \exp \frac{Ea}{RT} \quad (4)$$

O uso da análise termogravimétrica (TGA) para a aplicação de modelos isoconversionais assume que a taxa de aquecimento usada na obtenção de diferentes termogramas (β) é descrita pela variação de temperatura, em função da variação do tempo, de acordo com a equação 5 (YAO et al., 2008).

$$\frac{\delta T}{\delta t} = \beta \quad (5)$$

A associação da equação 4 com a equação 5 gera a dedução matemática da equação 6 (BIANCHI et al., 2010; POLETTTO et al., 2012).

$$\frac{\delta\alpha}{\delta T} = \frac{A}{\beta} \cdot f(\alpha) \cdot \exp \frac{Ea}{RT} \quad (6)$$

A equação 6 é considerada a principal fórmula matemática para aplicação dos diversos modelos isoconversionais usados na descrição do comportamento cinético de processos de transformação de materiais poliméricos. O método de Flynn-Wall-Ozawa define o cálculo dos valores de energia de ativação aparente (Ea), em diferentes graus de conversão (α), através dos dados de TGA, observados em várias taxas de aquecimento. Em consequência, o somatório das energias de ativação aparentes para cada grau de conversão (α) permite o cálculo da energia de ativação total de uma dada reação química.

O método FWO assume ainda que a taxa de conversão ($\delta\alpha/\delta t$), para um dado grau de conversão (α), é uma variável somente da temperatura (T). A equação final do método isoconversional FWO, após a aplicação de fatores de aproximação, é expressa conforme demonstrado na equação 7 (BIANCHI et al., 2010; POLETTTO et al., 2010; JAKIC et al., 2013).

$$\log \beta = \log \left(\frac{AEa}{R} \right) - \log g(\alpha) - 2,315 - 0,4567 \left(\frac{Ea}{RT} \right) \quad (7)$$

Onde: β é a taxa de aquecimento (K/min); A é o fator pré-exponencial (min^{-1}); Ea é a energia de ativação (KJ/mol); R é a constante universal dos gases (8,314 J/K.mol); $\log g(\alpha)$ é a função integral de conversão; T é a temperatura absoluta para um dado grau de conversão (α).

A equação do método isoconversional de Flynn-Wall-Ozawa pode ser interpretada como uma equação da reta, onde $\log \beta$ é o valor de y, a variável $\log\left(\frac{AEa}{R}\right) - \log g(\alpha) - 2,315$ é o valor do coeficiente linear da reta, o recíproco da temperatura absoluta ($1/T$) é o valor de x e o coeficiente angular da reta é representado pela razão $-0,4567\left(\frac{Ea}{R}\right)$. Deste modo, a inclinação da reta do gráfico que correlaciona o logaritmo decimal da taxa de aquecimento ($\log \beta$) “versus” o recíproco da temperatura absoluta ($1/T$) multiplicado por mil (1000), para um dado grau de conversão (α), permite o cálculo da energia de ativação aparente.

No presente projeto de Tese, o método isoconversional de Flynn-Wall-Ozawa foi aplicado no estudo da primeira etapa de decomposição térmica (desidrocloração e eliminação de plastificantes) dos filmes de PVC, antes e após as irradiações com raios gama ou feixe de elétrons.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os materiais investigados foram filmes de poli (cloreto de vinila) (PVC), na forma de bobinas comerciais industriais, classificados como grau alimentício (*food-grade*), usados como embalagem de alimentos frescos e/ou produtos minimamente processados (carnes, queijos, frutas e hortaliças). A seleção dos filmes de PVC como grupo de estudo durante o delineamento experimental foi executada devido ao uso desse tipo de embalagem para o acondicionamento de peças de carnes congeladas que podem ser irradiadas visando à esterilização comercial do produto. Além disso, os filmes de PVC também são empregados em nível nacional como embalagens de carnes processadas e fatiadas nos entrepostos comerciais, o que justifica a importância do estudo das interações entre o binômio embalagem – alimento, durante e após o tratamento com radiação ionizante.

Os lotes selecionados dos filmes de PVC ($n = 3$) apresentavam em sua formulação média; a resina de PVC, adipato de dioctila (DOA) como plastificante primário (22 % p/p), ftalato de dioctila (DOP) como plastificante secundário (3 % p/p) e óleo de soja epoxidado (OSE) como aditivo co-estabilizante (5 % p/p).

4.2 Metodologia

4.2.1 Processamento e acondicionamento das amostras

As propriedades físico-químicas dos filmes comerciais de PVC não irradiados e irradiados (raios gama ou feixe de elétrons) foram avaliadas, através de técnicas de caracterização de materiais (Figura 25), com objetivo de monitorar possíveis alterações das embalagens perante o tratamento com radiação ionizante. Para garantir a representatividade e a homogeneidade durante a seleção dos filmes de PVC foram executadas amostragens aleatórias em distintas regiões do material.

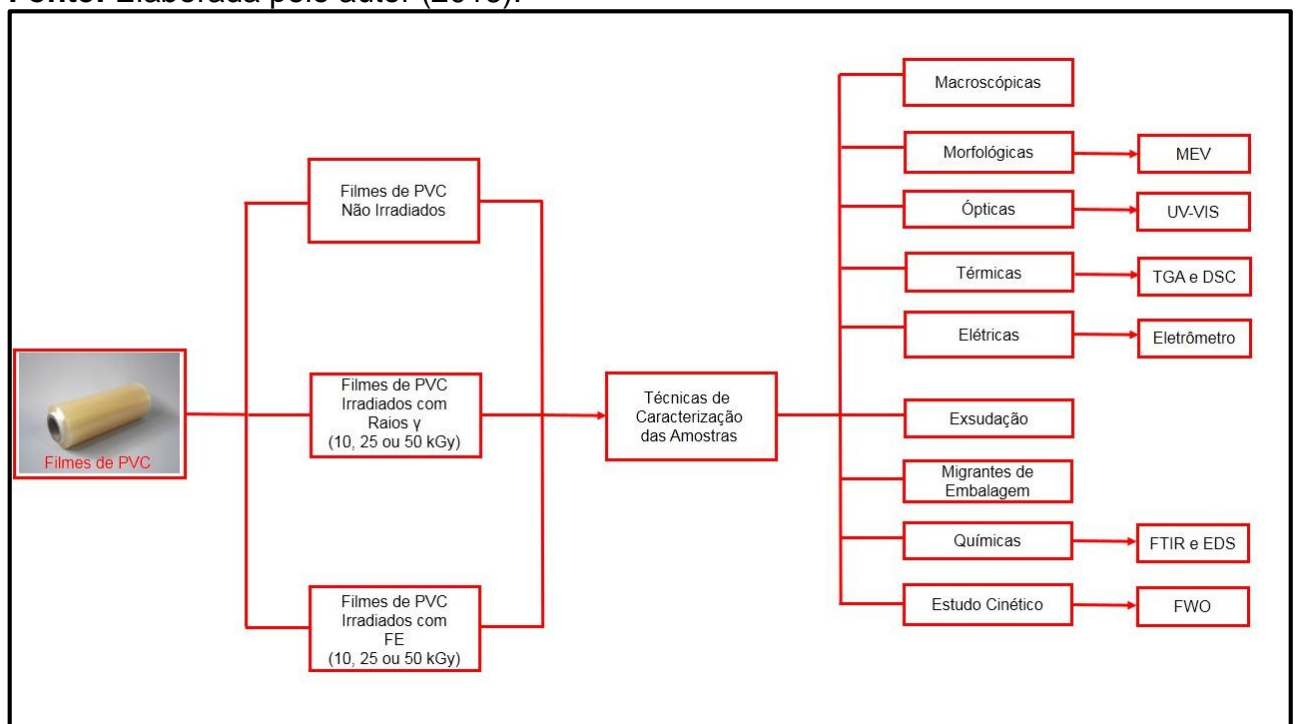
As amostras selecionadas, através da amostragem, foram armazenadas em condições controladas de temperatura (23 ± 2 °C), na presença de vácuo e ao abrigo da luz para eliminar a influência das condições ambientais na estabilidade do material. As condições de armazenamento foram monitoradas diariamente, através do uso de sensor térmico Iminipa, modelo MT-240. Após 48 horas de acondicionamento em condições controladas, as amostras não irradiadas foram direcionadas às análises físico-químicas ou tratadas com radiação ionizante (raios gama ou feixe de elétrons).

As amostras usadas para a avaliação dos efeitos pós-irradiação foram acondicionadas de acordo com as mesmas condições ambientais controladas citadas anteriormente, durante intervalos de tempo de 7, 14 e 21 dias, após o tratamento com as doses de radiação ionizante (10 kGy, 25 kGy ou 50 kGy).

4.2.2 Delineamento experimental

O delineamento experimental empregado na investigação das propriedades físico-químicas dos filmes de PVC não irradiados e irradiados (raios gama ou feixe de elétrons) é apresentado na figura 25.

Figura 25: Diagrama de blocos das técnicas de caracterização usadas.
Fonte: Elaborada pelo autor (2016).



O critério de seleção das doses de radiação ionizante usadas no tratamento dos filmes de PVC foi estipulado de acordo com as seguintes observações:

- Dose de radiação igual a 10 kGy → representa a dose de radiação máxima exigida pela legislação internacional (CODEX ALIMENTARIUS / WHO) para tratamento de alimentos nas aplicações mais tradicionais da irradiação.
- Dose de radiação igual a 25 kGy → representa a dose de radiação usada no processo de esterilização comercial de embalagens plásticas usadas no acondicionamento de alimentos.
- Dose de radiação igual a 50 kGy → representa a dose de radiação empregada no processo de esterilização comercial de carnes congeladas e especiarias.

As amostras de filmes de PVC foram irradiadas com raios gama (fonte de ^{60}Co) ou feixe de elétrons após o processo de dosimetria por filmes dosimétricos no interior dos irradiadores para comprovar a homogeneidade da distribuição de dose de radiação em cada ciclo de irradiação. Deste modo, o posicionamento fixo das amostras destinadas à irradiação com raios gama ou feixe de elétrons foi estipulado.

4.2.3 Irradiação com raios gama (^{60}Co)

Antes do processo de irradiação com raios gama, foi necessária a determinação dos parâmetros taxas e distribuições de doses do irradiador de fonte de ^{60}Co .

Então, os filmes de PVC foram fixados em suportes de aço inoxidável, com espessura de 5 mm, para evitar o dobramento das amostras e assegurar a distribuição homogênea da radiação gama em toda a superfície do material.

A irradiação com raios gama (energias de 1,17 e 1,33 MeV) foi realizada no irradiador de pesquisa GAMMA CELL 220, modelo EXCEL MSD NORDION (Figura 26) (fonte de ^{60}Co), localizado no Laboratório de Instrumentação Nuclear (LIN) COPPE/UFRJ, com taxa de dose de aproximadamente 20 Gy/min. As irradiações foram executadas na presença de ar atmosférico e em condições de

temperatura e umidade ambientes ($25 \pm 1^\circ\text{C}$; $50 \pm 5\%$). Os filmes de PVC foram irradiados com doses de radiação gama de 10, 25 e 50 kGy.

Figura 26: Irradiador de pesquisa GAMMA CELL 220, modelo EXCEL MDS NORDION.

Fonte: elaborada pelo autor (2016).



4.2.4 Irradiação com feixe de elétrons

Os filmes de PVC foram fixados em suportes de aço inoxidável, com espessura de 5 mm, para evitar o dobramento das amostras e assegurar a distribuição homogênea dos elétrons acelerados em toda a superfície do material. A irradiação com elétrons acelerados foi realizada em Irradiador Industrial Acelerador de Elétrons, modelo Titan (Figura 27) (energia de 10 MeV) e 18 kW de potência, localizado na Indústria Acelétron Irradiação Industrial, nas doses de radiação de 10 kGy, 25 kGy e 50 kGy.

As irradiações foram executadas na presença de ar atmosférico e em condições de temperatura e umidade ambientes ($25 \pm 1^\circ\text{C}$; $50 \pm 5\%$) a uma taxa de dose de, aproximadamente, 2 kGy/s. A velocidade da esteira de transporte de amostras e a corrente do feixe de aceleração linear de elétrons foram mantidas constante durante todo o ciclo de irradiação.

Figura 27: Irradiador industrial Linac modelo Titan.
(a) Câmara de irradiação; (b) esteira de acondicionamento das amostras.
Fonte: elaborada pelo autor (2016).



4.2.5 Caracterização macroscópica e exame visual

A caracterização macroscópica e exame visual dos filmes de PVC, não irradiados e irradiados (elétrons acelerados ou raios gama), foi efetuada, pelo monitoramento da transparência, grau de amarelamento, modificações de temperatura e textura das amostras.

No momento subsequente ao procedimento de irradiação, foi feito o monitoramento da temperatura da superfície das amostras ($n = 5$ medidas) durante 5 minutos, com sensor térmico Minipa, Modelo MT-240, para medir a temperatura máxima alcançada pelo material, após o procedimento de tratamento com radiação ionizante. Durante o monitoramento térmico, os termopares presentes nos sensores de temperatura foram aderidos às faces superiores dos filmes de PVC não irradiados e irradiados.

Em seguida, foi realizada a análise macroscópica das amostras irradiadas (raios gama ou feixe de elétrons), nas doses de radiação de 10 kGy, 25 kGy e 50 kGy, através do monitoramento visual da presença de regiões amareladas na superfície dos filmes de PVC. Adicionalmente, as amostras foram observadas

com o auxílio de lupa na investigação de possíveis fissuras, poros e dobramentos em nível macroscópico, decorrentes do processo de irradiação.

O monitoramento das propriedades macroscópicas dos filmes de PVC não irradiados e irradiados (raios gama e feixe de elétrons), nas doses de radiação de 10 kGy, 25 kGy e 50 kGy, durante o acondicionamento em condições controladas de umidade, luminosidade e temperatura foi efetuado para o intervalo de tempo de 7, 14 e 21 dias após às irradiações.

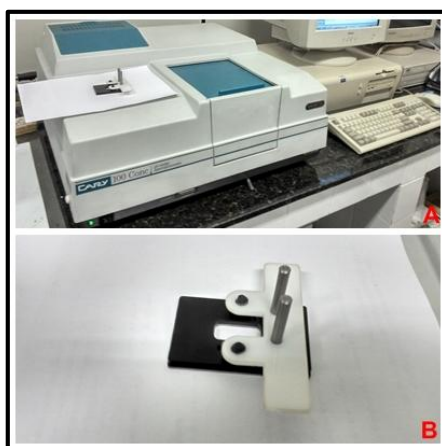
4.2.6 Espectrofotometria nas regiões do ultravioleta e visível (UV-VIS)

A avaliação da transmissão de luz foi efetuada no espectrofotômetro UV-visível VARIAN, modelo Cary 100 Conc. (Figura 28A), localizado no Instituto de Macromoléculas Profa. Eloísa Mano (IMA/UFRJ), com uso de suporte para leitura espectrofotométrica de filmes poliméricos (Figura 28B).

Os espectros nas regiões ultravioleta e visível (UV-VIS) foram obtidos a partir de processos de varredura espectrofotométrica, entre os comprimentos de onda de 200 e 800 nanômetros (nm), sendo definida a taxa de variação de comprimento de onda em 120 nanômetros por minuto (nm/min), de acordo com metodologia proposta por Sarantópoulos et al., (2002). A obtenção dos espectros UV-VIS foi executada em condições controladas de temperatura e umidade (20 ± 1 °C; 30 ± 5 %) no momento subsequente às irradiações, e, após o acondicionamento durante 7, 14 e 21 dias, após a irradiação.

Figura 28: Análise de transmitância por espectrofotometria UV-visível. (a) Espectrofotômetro UV-Visível VARIAN modelo Cary 100 Conc; (b) Suporte para análise espectrofotométrica de filmes poliméricos.

Fonte: elaborada pelo autor (2016).



4.2.7 Determinação do índice de amarelamento

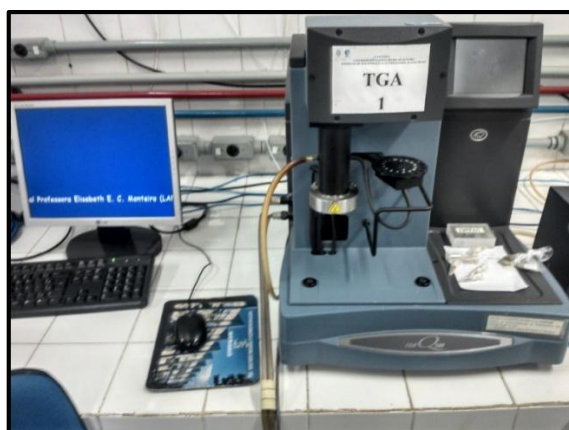
Para complementar o processo de monitoramento das propriedades ópticas das amostras não irradiadas, irradiadas com raios gama ou feixe de elétrons procedeu-se a avaliação do índice de amarelamento.

Os índices de amarelamento foram obtidos através de leituras de absorbância ($n = 5$ medidas) no espectrofotômetro UV-visível VARIAN, modelo Cary 100 Conc, para comprimento de onda de 400 nm, conforme metodologia proposta por Vinhas et al., (2004).

4.2.8 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi efetuada para as amostras de filmes de PVC não irradiados e irradiados, em um analisador termogravimétrico marca TA Instruments, modelo Q100 (Figura 29), localizado no Instituto de Macromoléculas Profa. Eloísa Mano (IMA/UFRJ). A análise foi realizada sob atmosfera de nitrogênio (60 mL/min), entre 25 e 700 °C, à taxa de aquecimento de 10 °C/min. A massa de amostra usada na TGA foi de, aproximadamente, 10 mg. A partir das curvas termogravimétricas para cada amostra em estudo, foram determinadas as temperaturas iniciais (T_i), temperaturas máximas (T_{max}) e temperaturas finais para cada etapa de degradação térmica do material. As perdas de massa de cada estágio de decomposição térmica e o resíduo final também foram determinados pela TGA.

Figura 29: Analisador Termogravimétrico marca TA Instruments, modelo Q100.
Fonte: elaborada pelo autor (2016).



4.2.9 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi executada em equipamento DSC, marca TA Instruments, modelo Q1000 (Figura 30), localizado no IMA/UFRJ, para a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) das amostras não irradiadas e irradiadas. A DSC foi realizada envolvendo dois ciclos de aquecimento. As amostras foram aquecidas de $-50\text{ }^\circ\text{C}$ a $120\text{ }^\circ\text{C}$, sob fluxo de nitrogênio (60 mL/min), à taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C/min}$, sendo mantidas nestas condições por 3 minutos para eliminar o histórico térmico do material. O segundo ciclo de aquecimento foi efetuado nas mesmas condições experimentais e a T_g foi registrada como uma curva de relaxação entálpica (transição de segunda ordem).

Figura 30: Calorímetro diferencial de varredura marca TA Instruments, modelo Q1000.

Fonte: elaborada pelo autor (2016).



4.2.10 Avaliação das propriedades elétricas

As amostras de filmes de PVC não irradiadas e irradiadas, para a avaliação das propriedades elétricas foram elaboradas, por corte, com auxílio de molde e estilete, com dimensões circulares de $0,7\text{ cm}$ de raio ($A= 1,54 \times 10^{-4}\text{ m}$) e com comprimento da sessão transversal de, cerca de, $1,5 \times 10^{-5}\text{ m}$.

A determinação dos parâmetros resistência elétrica e resistividade volumétrica foi efetuada no eletrômetro marca Keithley, modelo 6517B (Figura 31), localizado no IMA/UFRJ. A variação da faixa de corrente foi configurada

automaticamente entre 2 microampères (mA) e 2 picoampères (pA), sendo o valor de potencial elétrico fixo de + 20,0 V. A avaliação das propriedades elétricas foi executada em condições de temperatura e umidade controladas (22 ± 1 °C; $35 \pm 5\%$).

Figura 31: Eletrômetro marca Keithley, modelo 6517 B.
Fonte: elaborada pelo autor (2016).



As resistências elétricas e as resistividades elétricas corrigidas das amostras não irradiadas e irradiadas, conforme demonstrado pelas equações 8 e 9, respectivamente.

$$R = \frac{V}{I} \quad (8)$$

Onde: R é a resistência elétrica, expressa em Ohm (Ω); V é a diferença de potencial, expressa em volts; i é a corrente elétrica, expressa em Ampères.

$$\rho_c = \frac{(R - R_e) \cdot A}{l} \quad (9)$$

Onde: ρ_c é a resistividade elétrica volumétrica corrigida (ohm.m); R é a resistência elétrica (ohm); R_e é a resistência elétrica do eletrodo limpo (ohm); A é a área da seção transversal dos espécimes (m^2); l é o comprimento dos espécimes (m).

As resistividades elétricas corrigidas foram obtidas através de determinação das resistências elétricas com faixa de corrente de 200 pA no intervalo de tempo de 60 segundos. Após os ensaios, os comportamentos gráficos das resistências elétricas nas varreduras de 60 s foram verificados, sendo consideradas válidas as medidas que os valores de resistências elétricas apresentavam uma distribuição em torno de um valor médio, durante todo o tempo do experimento.

O cálculo dos valores de condutividade elétrica dos filmes de PVC não irradiados e irradiados (raios gama ou feixe de elétrons), expressos em Siemens, foi realizado através da equação 10.

$$\sigma = \frac{1}{\rho c} \quad (10)$$

Onde: σ é a condutividade elétrica, expressa em ($\text{ohm}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) ou $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$; ρc é resistividade volumétrica corrigida ($\text{ohm} \cdot \text{m}$).

4.2.11 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier foi efetuada no FTIR Thermo Scientific Nicolet, modelo IS5 (Figura 32), localizado no IFRJ, utilizando-se como metodologia analítica o método de leitura direta em suporte magnético para filmes, realizado em três regiões das amostras não irradiadas e irradiadas (raios gama ou feixe de elétrons).

Figura 32: FTIR Thermo Scientific Nicolet Modelo IS5

Fonte: <http://www.thermofisher.com>



A obtenção dos espectros de FTIR foi efetuada em condições experimentais de temperatura e umidades controladas (20 ± 1 °C; $35 \pm 5\%$) e na presença de ar atmosférico. Os testes foram feitos para as amostras no momento subsequente à irradiação e nos dias 7, 14 e 21, após as irradiações. As

condições operacionais definidas para a obtenção dos espectros de FTIR foram: faixa de varredura de número de onda entre 4000 - 650 cm^{-1} (infravermelho médio), resolução de 4 cm^{-1} , abertura do equipamento de 230 e número total de varreduras igual a 32.

4.2.12 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

A análise por espectroscopia por energia dispersiva (EDS) foi executada através de detector de EDS acoplado ao microscópio eletrônico de varredura Phenom Pro X (Figura 33), localizado no Laboratório de Microscopia do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia (IFRJ). A análise semi-quantitativa dos elementos químicos presentes nos filmes de PVC não irradiados e irradiados (raios gama ou feixe de elétrons) foi feita pela obtenção da composição elementar para os átomos de carbono, oxigênio e cloro presentes em dez regiões distintas da superfície das amostras. A obtenção dos percentuais de contribuição de cada elemento químico para cada região das amostras não metalizadas foi realizada em sistema de alto vácuo, com tensão igual a 15 kV.

Figura 33: Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Phenon Pro X.

Fonte: <http://www.phenon-world.com>



4.2.13 Avaliação da exsudação de migrantes de embalagens

As amostras de filmes de PVC não irradiadas e irradiadas foram cortadas em fragmentos de dimensões regulares de 4,0 x 4,0 cm ($A = 16 \text{ cm}^2$). Após o procedimento de corte, foram elaborados dois sistemas de avaliação do processo de exsudação dos migrantes: a) análise do processo de exsudação

para papel vegetal, simulando a presença do contato com embalagens de papel (procedimento 1); b) análise do processo de exsudação para isopor, simulando o contato do filme polimérico de PVC com embalagens de alimentos na forma de bandejas (procedimento 2).

As amostras não irradiadas e irradiadas foram inseridas entre duas camadas dos materiais usados nos procedimentos 1 e 2, de modo que ambas as extremidades do material plástico estivessem em contato direto com o segundo material de embalagem (papel ou isopor). Posteriormente, os sistemas elaborados para os procedimentos 1 e 2 foram colocados em estufa de secagem à vácuo, na temperatura de 40 °C por 48 horas. O aumento de massa das embalagens de papel vegetal ou isopor foi determinado por método gravimétrico, ou seja, pela diferença de massa entre o sistema antes e após às 48 h de acondicionamento em estufa de secagem à vácuo.

4.2.14 Avaliação de migrantes totais de embalagem

A análise dos migrantes totais de embalagens em simulantes de alimentos foi realizada de acordo com metodologia proposta pelo Instituto Adolfo Lutz (2005). As amostras não irradiadas e irradiadas foram preparadas por corte, com auxílio de estilete, para a elaboração de espécimes com área superficial total de, exatamente 600 cm².

A quantificação de migrantes totais dos filmes de PVC usados como embalagens de alimentos foi realizada pelo uso dos simulantes de alimentos: água destilada (simulante A), solução de ácido acético 3 % v/v (simulante B), solução hidro-alcoolica a 10 % v/v (simulante C) e álcool 95 % (simulante D). O simulante álcool 95 % foi usado como substitutivo para o simulante iso-octano.

As cubas de extração de migrantes de embalagens foram preenchidas com 300 mL dos simulacros (água destilada, solução de ácido acético 3 % v/v, solução hidro-alcoólica a 10 % v/v ou álcool 95 %). A relação entre área de contato dos espécimes pelo volume de simulantes (A, B, C ou D) foi 2 cm²/mL.

Os procedimentos de quantificação dos migrantes de embalagens foram realizados para os tempos de extração de 2 horas, 24 horas, 48 horas e 72 horas, a temperatura de 40 ± 1 °C, nos ensaios com os simulantes A, B ou C. A

avaliação da migração de aditivos com o simulante D foi executada para os tempos de extração de 2 h, 24 h e 48 h, a temperatura de 20 ± 1 °C.

Posteriormente aos testes de migração total de aditivos nos simulantes de alimentos (água destilada, ácido acético 3 % v/v, solução hidro-alcóolica a 10 % v/v e álcool 95 %), as amostras de filmes de PVC nas condições não irradiada e irradiadas, foram retiradas e lavadas com os mesmos simulantes de alimentos empregados nos ensaios. Os simulantes de alimentos contendo os resíduos de aditivos foram evaporados até redução significativa de volume e foi executada a transferência quantitativa para uma cápsula tarada.

O cálculo dos migrantes totais de embalagens foi efetuado de acordo com a equação 11, proposta pelo Instituto Adolfo Lutz (2005):

$$Q = \frac{R}{A} \quad (11)$$

Onde: Q é a concentração de migrantes totais de embalagem, expressa em mg/dm^2 ; R é a massa do resíduo seco corrigida, expressa em mg; A é a área total de contato da amostra com o simulantes de alimentos (6 dm^2).

Os resultados obtidos para os testes de migração de aditivos para os diferentes simulantes de alimentos (A, B, C ou D) foram confrontados com os limites preconizados pelos órgãos regulatórios que definem que os migrantes totais de embalagens não devem exceder $8 \text{ mg}/\text{dm}^2$ ou $50 \text{ mg}/\text{Kg}$.

4.2.15 Aplicação do método isoconversional de Flynn-Wall-Ozawa (FWO)

O método isoconversional de Flynn-Wall-Ozawa foi realizado a partir dos dados gerados pela análise termogravimétrica (TGA) dos filmes de PVC não irradiados e irradiados (raios gama e feixe de elétrons). As análises termogravimétricas foram efetuadas para as amostras, em um analisador termogravimétrico, marca TA Instruments, modelo Q100 (Figura W) (IMA/UFRJ). Os termogramas ($n = 3$) foram obtidos sob atmosfera de nitrogênio ($60 \text{ mL}/\text{min}$), entre 25 e 700 °C, à taxas de aquecimento de 10 °C/min, 20 °C/min, 25 °C/min e 30 °C/min. A massa de amostra usada na TGA foi de, cerca de, 10 mg .

As análises foram feitas em triplicata, para cada razão de aquecimento, gerando um modelo linear com 12 pontos experimentais. Os valores das razões

de aquecimento e temperaturas foram convertidos para a unidade Kelvin para adequação de unidades com o sistema internacional (SI).

Os gráficos que correlacionam o logaritmo decimal da razão de aquecimento ($\log \beta$) (K/min) *versus* o recíproco da temperatura absoluta ($1/T$) multiplicado por mil (1000) foram obtidos para a primeira etapa de decomposição térmica dos filmes de PVC, em diferentes graus de conversão (α) entre 0,1 e 1,0.

Os valores das energias de ativação parciais (Ea_α) foram calculados para cada grau de conversão (0,1 a 1,0), de acordo com a equação 13.

$$Ea_\alpha = \frac{a.R}{0,4567} \quad (12)$$

Onde: Ea_α é a energia de ativação parcial para um determinado grau de conversão; a é o coeficiente angular da reta obtido pela plotagem $\log \beta \times 1/T \cdot 1000$; R é a constante universal dos gases perfeitos (8,314 J/K.mol); 0,4567 é o valor da aproximação de Doyle.

A energia de ativação aparente (Ea_T) da primeira etapa de degradação térmica dos filmes de PVC foi obtida através do somatório das energias de ativação parciais aparentes, conforme a equação 14.

$$Ea_T = \frac{\sum_{0,1}^{0,9} Ea_\alpha}{10} \quad (13)$$

Onde: Ea_T é a energia de ativação aparente (KJ/mol); Ea_α é a energia de ativação parcial aparente para cada grau de conversão (0,1 a 0,9).

Posteriormente, o teste de análise de variância (ANOVA) foi efetuado usando os valores de energias de ativação aparente obtidos experimentalmente, em nível de significância de 5 %, para detecção de possíveis diferenças significativas entre o material não irradiado e o material irradiado com radiação ionizante nas doses de radiação usadas neste trabalho.

4.2.16 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Antes do procedimento de microscopia eletrônica de varredura, os filmes de PVC não irradiados ou irradiados foram fixados em suportes. As amostras aderidas aos suportes foram metalizadas com uma fina camada de ouro no

metalizador marca Elmitech, modelo K550 (Figura 34).

Figura 34: Metalizador Marca Elmitech, modelo K550

Fonte: Elaborada pelo autor (2016)



O exame das características morfológicas dos filmes de PVC não irradiados ou irradiados (raios gama ou feixe de elétrons) foi executado no microscópio eletrônico de varredura marca JEOL, modelo JSM 6460LV, acoplado ao detector por EDS NORAN SYSTEM SIX, modelo 200 (Figura 35), localizados no Laboratório Multiusuário de Microscopia (PEMM/UFRJ).

Figura 35: Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL, modelo JSM6460LV.

Fonte: elaborada pelo autor (2016)



O exame microscópico das amostras foi executado usando voltagem de aceleração de 15 kV, em aumentos de 1000 e 5000 vezes, observando-se a topografia da superfície das amostras, antes e após às irradiações. A MEV foi usada também para a investigação de possíveis poros, fissuras e rupturas da superfície dos filmes de PVC não irradiados e irradiados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

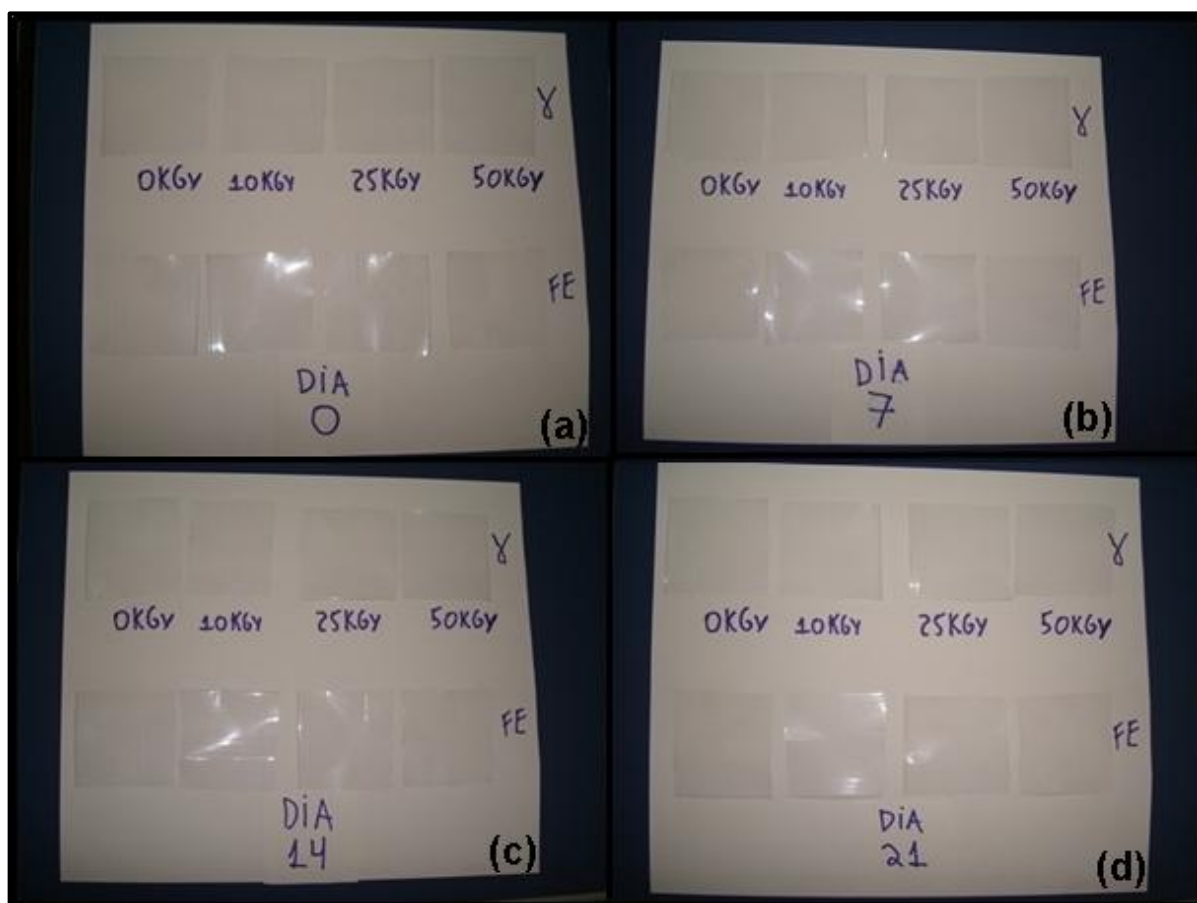
5.1 Exame visual e caracterização macroscópica

O exame visual e a caracterização macroscópica têm como objetivo avaliar a ocorrência de possíveis alterações de cor e transparência perceptíveis a olho nu, observadas antes e após o tratamento com radiação ionizante.

O exame visual a olho nu das amostras dos filmes de PVC não irradiados e irradiados com radiação ionizante (raios gama e feixe de elétrons) nas doses de radiação de 10 kGy, 25 kGy e 50 kGy é apresentado na Figura 36, considerando os intervalos de tempo de 0, 7, 14 e 21 dias de acondicionamento em condições controladas de temperatura (23 ± 2 °C) e na presença de vácuo.

Figura 36: Aspecto visual dos filmes de PVC não irradiados e irradiados (raios gama e feixe de elétrons) durante o acondicionamento, em condições controladas de temperatura e umidade no intervalo de tempo de 0, 7, 14 e 21 dias.

(a)Dia 0; (b) Dia 7; (c) Dia 14; (d) Dia 21.



A figura 36 (a) mostra que o filme de PVC não irradiado apresenta alta transparência e nenhum amarelamento perceptível. Além disso, não foram observadas modificações estruturais aparentes na superfície dos filmes de PVC não irradiados.

A figura 36 (a) demonstra ainda que os filmes de PVC irradiados com doses crescentes (10 kGy, 25 kGy e 50 kGy) de radiação ionizante (raios gama ou feixe de elétrons) não demonstraram amarelamento perceptível ou modificações aparentes em nível macroscópico, considerando o momento subsequente às irradiações (Dia 0). Desse modo, o aspecto visual dos filmes de PVC irradiados é similar ao observado para as amostras não irradiadas.

A ausência de modificações macroscópicas para as amostras tratadas com radiação ionizante (raios gama ou feixe de elétrons), nas doses de radiação em estudo, sugere a ação estabilizante dos aditivos como estearato de zinco e óleo de soja epoxidado, presentes na formulação de filmes de PVC investigados. O estearato de zinco e o OSE atuam como estabilizantes através do efeito bloqueador das reações autocatalíticas de desidrocloração observadas durante a degradação radiolítica de polímeros policlorados como o PVC (KARMALM et al., 2009; BUENO-FERRER et al. 2010; DONG et al., 2013).

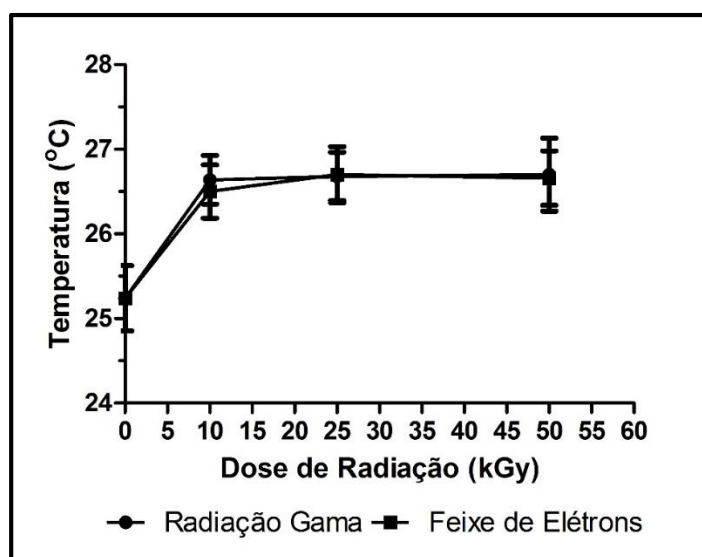
Os resultados obtidos durante a análise macroscópica dos filmes de PVC irradiados com raios gama e feixe de elétrons (10 kGy, 25 kGy e 50 kGy) estão de acordo com os relatos de Clough et al. (1996), Hutzler et al. (2000) e Fellows (2006) que afirmam que os materiais de PVC aditivados submetidos ao processo de irradiação só apresentariam modificações perceptíveis em nível macroscópico (escurecimento) em doses de radiação entre 50 kGy e 150 kGy.

A análise do comportamento macroscópico dos filmes de PVC não irradiados e irradiados (raios gama e feixe de elétrons) acondicionados ao abrigo da luz e, em condições controladas de temperatura e umidade, durante 7, 14 ou 21 dias (Figura 36 (b); (c) e (d)), não demonstrou modificações no grau de amarelamento e transparência de todas as amostras investigadas. Esse comportamento sugere que o armazenamento dos filmes de PVC não irradiados e irradiados (raios gama e feixe de elétrons), em condições controladas de umidade, temperatura e luminosidade, não ocasionou mudanças visuais perceptíveis.

A manutenção da transparência dos filmes de PVC irradiados, usados como embalagens de alimentos, durante o acondicionamento entre 0 e 21 dias é uma característica desejável dentro da cadeia de processamento e comercialização de alimentos embalados irradiados. Pode-se afirmar que a manutenção das características originais das embalagens poliméricas usadas no acondicionamento de alimentos é um importante critério na seleção e aquisição de produtos nos entrepostos comerciais (DELLA LUCIA et al. 2007). Deste modo, os alimentos irradiados embalados com filmes de PVC não poderiam, assim, apresentar uma tendência a rejeição devido à possíveis alterações visuais da embalagem.

O monitoramento da temperatura superficial dos filmes de PVC não irradiados e irradiados (raios gama ou feixe de elétrons) é mostrado na figura 37.

Figura 37: Temperatura da superfície dos filmes de PVC, antes e após as irradiações com raios gama ou feixe de elétrons.



Os resultados demonstrados na Figura 37 mostram que o tratamento com radiação ionizante (raios gama ou feixe de elétrons) promove um discreto incremento da temperatura (até 1,5 °C) na superfície dos filmes de PVC, no momento subsequente às irradiações. As amostras irradiadas com raios gama ou feixe de elétrons apresentaram redução progressiva da temperatura até alcançarem valores iguais aos reportados para a amostra não irradiada. Observa-se, ainda, que o aumento de temperatura verificado após as irradiações

não apresentou comportamento proporcional ao incremento das doses de radiação absorvidas.

O incremento pouco expressivo das temperaturas após o processo de irradiação (Figura 37) não é capaz de modificar as propriedades originais dos filmes de PVC. Como relatado por diversos autores, a degradação térmica do polímero inicia-se em temperaturas superiores a 100 °C (NAIR et al. 2007; WU et al. 2014), o que não foi verificado para nenhuma das amostras irradiadas investigadas.

5.2 Espectrofotometria nas regiões do ultravioleta e visível (UV-VIS)

A análise da absorbância e transmitância de luz por espectrofotometria nas regiões do ultra-violeta e visível (UV-VIS) tem como objetivo avaliar o comportamento da radiação ultravioleta ou visível incidente nas amostras de filmes de PVC não irradiados e irradiados com raios gama ou feixe de elétrons.

Os espectros UV-VIS das amostras de filmes de PVC, antes e após a irradiação (raios gama ou feixe de elétrons) são ilustrados pelas figuras 38 e 39, respectivamente. É possível observar que os espectros UV-VIS dos filmes de PVC não irradiados e irradiados apresentam três regiões principais (quadro 11, figuras 38 e 39).

Quadro 11: Comportamento do espectro UV-VIS para a amostra não irradiada.

Região do espectro UV-VIS	Comportamento do espectro
200 – 280 nm	Absorção total da radiação UV
280 – 400 nm	Pico de transmitância em 303 nm, decréscimo entre 303 e 350 nm, e, incremento progressivo até 400 nm
400 – 800 nm	Valor de transmitância máximo (> 80 %)

A primeira região do espectro UV-VIS é descrita pela variação de comprimento de onda entre 200 e 280 nm, onde é possível observar que todas as amostras de filmes de PVC não irradiadas e irradiadas absorvem 100 % da radiação ultra-violeta incidente. A região do espectro UV-VIS entre 280 nm e 400 nm demonstra variações mais expressivas dos percentuais de transmitância, onde a irradiação com raios gama e feixe de elétrons promoveu uma redução da

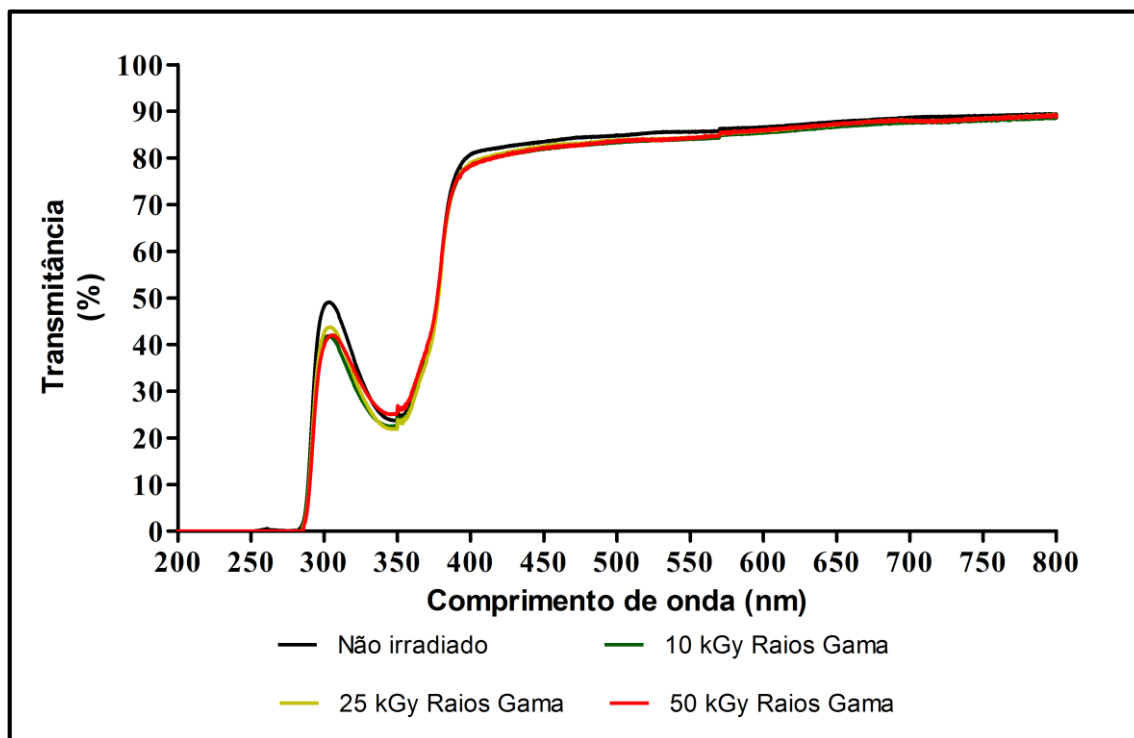
transmitância em percentual entre 2 e 10 %, considerando o comprimento de onda de 303 nm. Entre os comprimentos de onda de 303 nm a 400 nm, os espectros UV-VIS mostram tendência à sobreposição das curvas das amostras de filmes de PVC não irradiadas e irradiadas a 10 kGy, 25 kGy e 50 kGy.

A terceira região do espectro UV-VIS entre 400 nm e 800 nm exibiu altos valores de percentuais de transmitância (85 a 90 %). Os valores reportados neste estudo estão de acordo com os dados obtidos por Coltro et al. (2013) que verificaram para filmes de PVC não irradiados valores de transmissão regular de luz entre 80 e 90 % para a região do visível dos espectros UV-VIS.

Os valores de percentuais de transmitância superiores a 80 %, na região do visível, mostram que os filmes de PVC não irradiados e irradiados (raios gama e feixe de elétrons) são altamente transparentes, conforme verificado nos resultados obtidos durante a investigação do exame macroscópico (Figura 36).

Os resultados da espectrofotometria UV-VIS dos filmes de PVC irradiados com raios gama (10 kGy, 25 kGy e 50 kGy), são apresentados pela figura 38. A figura 38 ilustra que as amostras irradiadas com raios gama apresentam perfil do espectro UV-VIS bastante similar ao relatado para a amostra não irradiada. Na região do espectro do ultravioleta, entre 280 e 303 nm, observa-se que as amostras irradiadas mostram uma pequena redução dos valores percentuais de transmitância em comparação à amostra não irradiada. Este aspecto indica que o processo de irradiação com raios gama, em doses de radiação de até 50 kGy, promove um aumento pouco expressivo da absorbância da radiação UV entre 280 e 303 nm.

Hutzler et al. (2000) estudaram as modificações das propriedades ópticas de filmes de PVC aditivados, submetidos ao tratamento com doses de radiação gama de até 50 kGy. Os autores observaram que os espectros UV-VIS dos filmes de PVC irradiados apresentaram redução dos valores de transmitância decorrentes do aumento da dose de radiação gama absorvida.

Figura 38: Espectros UV-VIS das amostras, antes e após a irradiação gama.

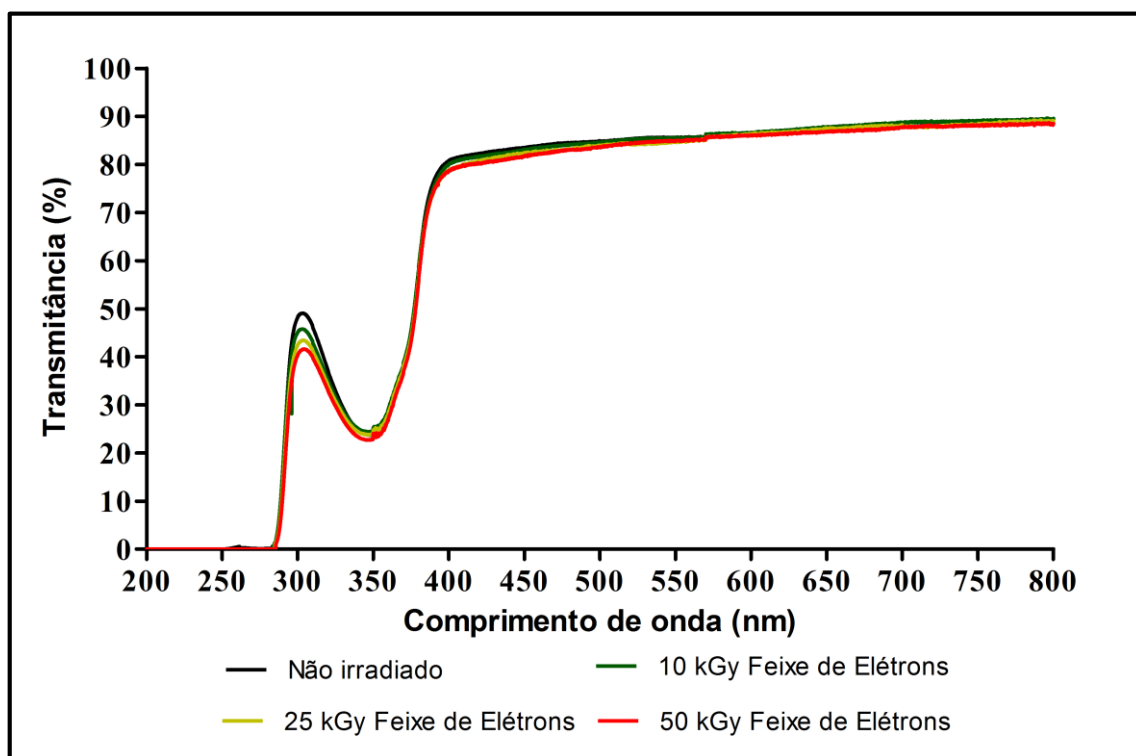
A figura 39 mostra os resultados da espectrofotometria UV-VIS dos filmes de PVC irradiados com feixe de elétrons (10 a 50 kGy).

De acordo com a análise da figura 39, é possível verificar que as amostras irradiadas com feixe de elétrons apresentaram perfil dos espectros UV-VIS bastante similar aos resultados observados para as propriedades ópticas dos filmes de PVC irradiados com raios gama. Os decréscimos dos percentuais de transmittância, entre 2 a 5 %, das amostras irradiadas com feixe de elétrons indicam ligeira redução da transparência.

Pode-se afirmar que as reduções dos percentuais de transmittância em regiões de baixo comprimento de onda (280 a 350 nm), observadas para as amostras irradiadas (raios gama ou feixe de elétrons) estão provavelmente associadas com a formação de compostos insaturados (polienos) provenientes da reação de desidrocloração catalisada pela degradação radiolítica do PVC (LAVERNE et al., 2008). As cadeias insaturadas formadas durante a desidrocloração do PVC absorvem a radiação incidente na região do espectro UV-VIS entre 280 a 420 nm, o que corresponde a formação de cadeias com

número de duplas ligações entre 2 a 10 unidades, conforme relatado por Zhang & Li (2008).

Figura 39: Espectros UV-VIS das amostras, antes e após a irradiação com feixe de elétrons.



Os perfis da região do ultravioleta do espectro UV-VIS das amostras de filmes de PVC não irradiadas e irradiadas com raios gama ou feixe de elétrons (Figuras 38 e 39) indicam comportamento similar ao relatado por Coltro et al. (2013) que investigaram as propriedades ópticas de filmes de PVC não irradiados. Os espectros UV-VIS obtidos por Coltro et al. (2013) sugerem a presença dos aditivos DOA e OSE que também estão contidos na amostra investigada no presente estudo.

O apêndice A mostra os espectros UV-VIS obtidos para os filmes de PVC não irradiados e irradiados (raios gama ou feixe de elétrons), acondicionados em condições controladas de temperatura, umidade e luminosidade, durante o intervalo de tempo de 7, 14 e 21 dias.

Observa-se, através da análise do apêndice A1, que as amostras não irradiadas acondicionadas ao abrigo da luz e, em condições controladas de

temperatura e umidade não apresentaram diferenças nas propriedades ópticas, após o armazenamento durante 7, 14 ou 21 dias, o que corrobora os resultados obtidos durante a análise macroscópica dos filmes de PVC não irradiados armazenados sob condições controladas (Figura 36).

O apêndice A2 mostra os espectros UV-VIS das amostras irradiadas com raios gama usados na avaliação dos efeitos pós-irradiação, durante 7, 14 e 21 dias. É possível observar através da análise do apêndice A2 que não foram detectadas diferenças nos espectros UV-VIS para as amostras irradiadas com raios gama nas doses de 10 kGy, 25 kGy e 50 kGy, durante o acondicionamento entre 7 a 21 dias. Então, pode-se afirmar que não foram detectados efeitos pós-irradiação nas propriedades ópticas dos filmes de PVC irradiados com radiação gama. Esse resultado corrobora os dados relatados durante a investigação das propriedades macroscópicas (Figura 36).

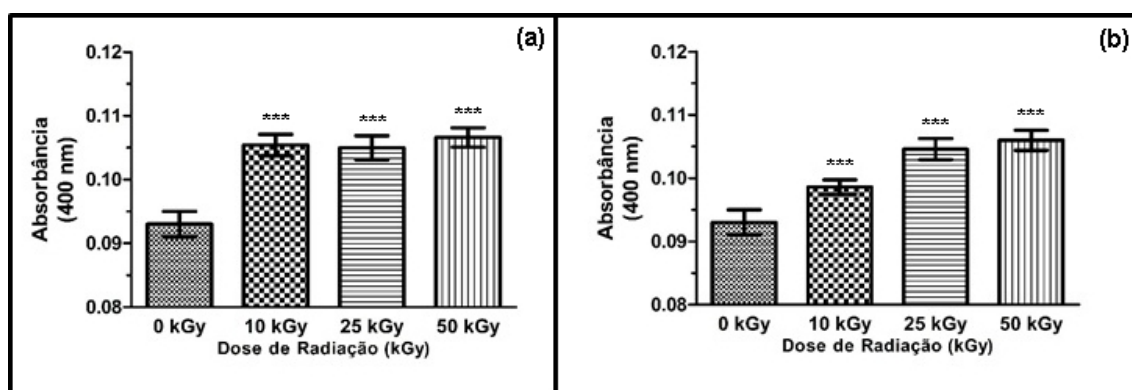
O apêndice A3 demonstra os espectros UV-VIS das amostras irradiadas com FE para avaliação dos efeitos pós-irradiação, durante 7, 14 e 21 dias. Nota-se, através da análise do apêndice A3, que os espectros UV-VIS das amostras acondicionadas durante 7, 14 e 21 dias, após a irradiação com feixe de elétrons, mostram variações discretas da transmitância (%). É possível verificar, ainda, que as variações dos espectros UV-VIS das amostras irradiadas com FE são mais evidentes que as mudanças dos espectros UV-VIS das amostras tratadas com radiação gama (Apêndice A2). Este aspecto pode ser justificado pela maior capacidade de interação dos elétrons acelerados com as camadas superficiais dos filmes de PVC (FARKAS & MOHÁCSI-FARKAS, 2011) que permite a ocorrência de alterações das propriedades ópticas mais evidentes durante períodos de tempo mais prolongados.

Os resultados do apêndice A3 indicam modificações dos espectros UV-VIS próximas ao comportamento dos espectros obtidos no momento subsequente à irradiação com feixe de elétrons. Então, pode-se afirmar que não foram detectados efeitos pós-irradiação durante o acondicionamento em condições controladas durante 7, 14 ou 21 dias.

5.3 Determinação do índice de amarelamento

A determinação do índice de amarelamento foi executada com objetivo de investigar a influência do tratamento com radiação ionizante (raios gama ou feixe de elétrons) na ocorrência da reação de desidrocloração nos filmes de PVC. Para o cálculo do índice de amarelamento foi adotada a metodologia que se baseia na leitura espectrofotométrica no comprimento de onda de 400 nm, de acordo com Vinhas et al. (2004). A figura 40 mostra a determinação do índice de amarelamento dos filmes de PVC não irradiados e irradiados com raios gama e feixe de elétrons.

Figura 40: Valores de absorbância a 400 nm dos filmes de PVC, antes e após às irradiações. (a) Raios gama; (b) Feixe de elétrons



*** Indica diferença significativa da amostra de filme de PVC não irradiada ($p < 0,05$).

A figura 40 (a) demonstra que o processo de irradiação gama, com doses de 10 kGy, 25 kGy e 50 kGy, promoveu um aumento significativo da absorbância a 400 nm ($p < 0,05$) em comparação à amostra não irradiada.

O aumento percentual das intensidades das absorbâncias das amostras irradiadas com raios gama foi de, 13 a 15,2 %. Os resultados mostram concordância com os relatos de Vinhas et al. (2004) que estudaram a degradação radiolítica ocasionada pelos raios gama em filmes de PVC. Os autores mostraram a existência da proporcionalidade entre o incremento da dose de radiação gama absorvida e o aumento da absorbância a 400 nm das amostras irradiadas com doses de radiação de até 60 kGy. Esse fato confirma os dados

obtidos no presente estudo para as mesmas doses de radiação gama investigadas (10 kGy e 25 kGy).

A figura 40 (a) mostra ainda que as amostras irradiadas com raios gama (10, 25 e 50 kGy), apresentaram valores de absorvância a 400 nm bastante próximos. Essa observação indica que o amarelamento proveniente da irradiação gama está provavelmente associado ao comportamento exposto pelos resultados das propriedades ópticas (figura 38).

A figura 40 (b) demonstra o monitoramento da absorvância a 400 nm das amostras não irradiadas e irradiadas com feixe de elétrons. É possível notar que os valores de intensidade das leituras de absorvância a 400 nm evidenciaram um aumento proporcional ao incremento da dose de feixe de elétrons absorvida pelos filmes de PVC irradiados. A elevação, em percentual, dos valores de intensidades das absorvâncias observadas neste estudo foi de 5,4, 12 e 13 %, respectivamente, para as amostras irradiadas com doses de feixe de elétrons de 10 kGy, 25 kGy e 50 kGy. Observa-se, ainda, que a amostra tratada com 10 kGy de feixe de elétrons apresentou aumento da absorvância a 400 nm menos expressivo em comparação às outras amostras irradiadas (25 kGy e 50 kGy). Tal fato indica que a reação de desidrocloração para esta amostra ocorre, provavelmente, em menor proporção do que nas amostras irradiadas com doses de feixe de elétrons superiores.

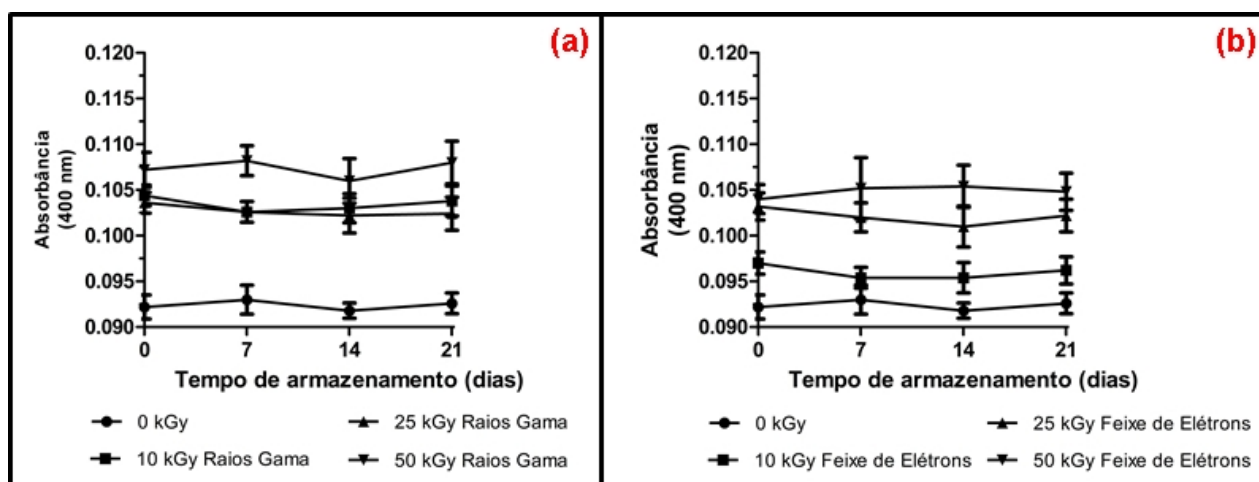
A determinação da absorvância a 400 nm, para as amostras irradiadas (Figuras 40 (a) e 40 (b)) demonstrou que o aumento da dose de radiação ionizante absorvida pelos filmes de PVC ocasionou uma maior ocorrência da reação de degradação por desidrocloração, induzida pela interação entre a radiação ionizante e os filmes de PVC. O processo de degradação radiolítica do PVC com produção de compostos poli-insaturados cromóforos e ácido clorídrico é relatado por diversos autores como Colombani et al. (2007), Laverne et al. (2008), Labeled et al. (2013) e Mohammed et al. (2015).

A leitura da absorvância a 400 nm foi executada para as amostras não irradiadas e irradiadas (raios gama ou feixe de elétrons), acondicionadas em condições controladas de temperatura, umidade e luminosidade, durante 7, 14 e 21 dias. As análises foram feitas com objetivo de avaliar se as condições de

armazenamento e os efeitos pós-irradiação poderiam alterar o índice de amarelamento dos filmes de PVC.

A figura 41 mostra as intensidades das absorbâncias das amostras não irradiadas e irradiadas com raios gama e feixe de elétrons, após 7, 14 e 21 dias de acondicionamento.

Figura 41: Valores das intensidades das absorbâncias a 400 nm das amostras de filmes de PVC não irradiadas e irradiadas com raios gama acondicionadas durante 7, 14 ou 21 dias em condições controladas.



É possível notar na figura 41 (a) e 41 (b) que não foram detectadas diferenças na intensidade das absorbâncias a 400 nm das amostras não irradiadas e irradiadas com raios gama, acondicionadas em condições controladas durante 7, 14 e 21 dias, o que indica a ausência da influência dos fatores ambientais no amarelamento dos filmes de PVC não irradiados e irradiados (raios gama ou feixe de elétrons). Deste modo, pode-se afirmar que não ocorrem efeitos pós-irradiação que alteram o índice de amarelamento das amostras irradiadas, armazenadas em condições controladas de umidade, temperatura e luminosidade.

5.4 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) tem como objetivo avaliar o comportamento da perda de massa e da derivada termogravimétrica (DTG) de uma amostra em função de um processo controlado de elevação de temperatura, ou variação de tempo, em condições atmosféricas e taxas de aquecimento bem definidas. A análise termogravimétrica gera curvas termogravimétricas que permitem interpretar o comportamento de estabilidade e degradação térmicas das amostras investigadas (HOLLER et al 2009). Diversos autores afirmam que é possível monitorar, ainda, o perfil de reações químicas decorrentes da decomposição térmica de materiais poliméricos de PVC, dentro da faixa de temperatura proposta no presente estudo (25 a 700 °C) (ELAKESH et al., 2005; AOUACHRIA et al. 2014; WU et al. 2014).

O monitoramento do nível de degradação térmica de materiais poliméricos submetidos à TGA pode ser executado pela avaliação das temperaturas iniciais de perda de massa (T_i), temperatura para o máximo de velocidade de perda de massa (T_{max}) e pela diferença entre os parâmetros T_{max} e T_i , para os estágios de decomposição térmica dos distintos materiais (DE PAOLI, 2008). Os valores dos parâmetros térmicos obtidos durante a TGA dos filmes de PVC não irradiados e irradiados (raios gama ou feixe de elétrons) são mostrados no apêndice B.

As curvas termogravimétricas obtidas para os filmes de PVC não irradiados e irradiados com raios gama são mostrados na figura 42. A interpretação das curvas termogravimétricas das amostras não irradiadas e irradiadas com raios gama permite a visualização da ocorrência de um processo de decomposição térmica que possui três estágios principais (Figura 42). A constatação da existência de múltiplas etapas de degradação térmica para o PVC é descrita por diversos autores (NAIR et al., 2007; AOUACHRIA et al., 2014; WU et al., 2014).

A análise da figura 42 e do apêndice B1 indicam que na faixa de temperatura entre 0 e 120 °C, o filme de PVC não irradiado não demonstrou perda de massa detectável, o que sugere a ausência de moléculas de água.

A primeira etapa de decomposição térmica dos filmes de PVC não irradiados e irradiados (raios gama ou feixe de elétrons) é atribuída a eliminação

de plastificantes pela formação de um ombro nas curvas termogravimétricas, conforme visualizado nas figuras 42 (b) e 43 (b). O processo de eliminação de plastificantes (DOP e DOA) ocorre, de forma mais expressiva, em temperaturas superiores a 200 °C (AOUACHRIA et al., 2014).

A perda de massa observada na primeira etapa de degradação térmica do filme de PVC não irradiado foi de, aproximadamente 5 a 10 %, entre a T_i de, aproximadamente, 130 °C e a T_f , cerca de, 240 °C.

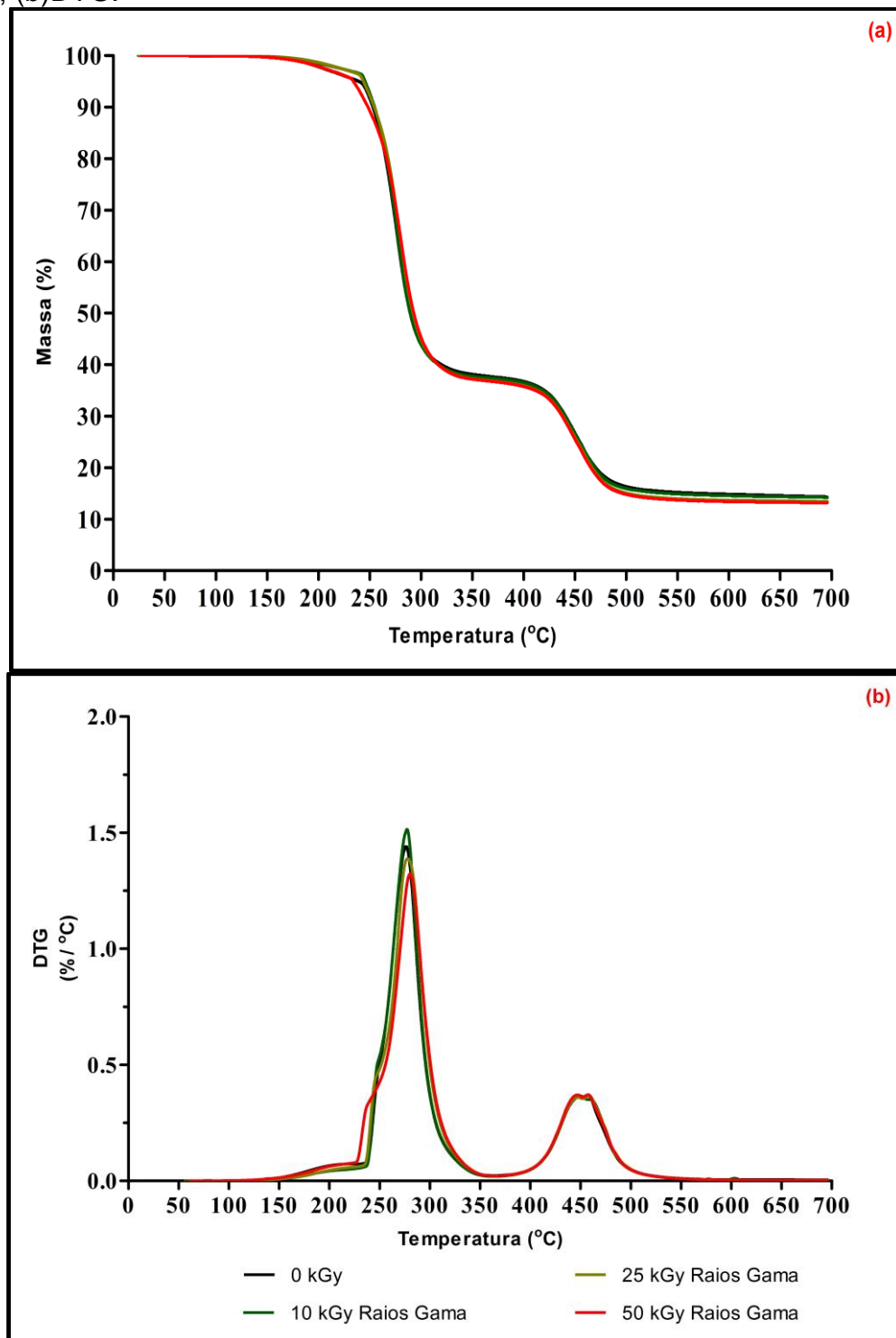
A segunda etapa de degradação térmica dos filmes de PVC não irradiados e irradiados (raios gama ou feixe de elétrons) é a reação de desidrocloração decorrente do processo de cisão das ligações químicas covalentes carbono-cloro e carbono-hidrogênio, catalisado pelo aquecimento da amostra durante a TGA. A desidrocloração é responsável pela formação de compostos poli-insaturados que possuem resistência térmica e, como subproduto, ácido clorídrico. A formação de cadeias diênicas (poli-insaturadas) durante os processos de decomposição do PVC por agentes físicos (temperatura e/ou radiação ionizante) é reportada por Krongauz (2011) e D'Aquino et al., (2012).

As figuras 42 (b) e 43 (b) mostram que a segunda etapa de degradação térmica dos filmes de PVC tem início na T_i de, cerca de, 250 °C e apresenta a T_f , na ordem de 300 °C. A segunda etapa de decomposição térmica é responsável por uma perda de massa da ordem de 50 a 60 %.

A terceira etapa de degradação térmica dos filmes de PVC não irradiados e irradiados (raios gama e feixe de elétrons) é relacionada ao processo de rearranjo dos compostos poli-insaturados formados durante a reação de desidrocloração, através de reações de ciclização que produzem compostos aromáticos como benzeno e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Esse estágio ocorre, de modo mais evidente, entre 400 °C e 500 °C (Figuras 42 (b) e 43 (b)). A perda de massa desse estágio é de, aproximadamente, 15 a 20 %. Posteriormente, é verificada a pirólise dos políenos remanescentes no material, sendo observada a formação de um resíduo carbonoso a 700 °C (Figuras 42 (b) e 43 (b)), onde o percentual de resíduo final foi entre 15 e 25 %.

Figura 42: Curvas Termogravimétricas dos filmes de PVC não irradiados e irradiados com raios gama.

(a)TG; (b)DTG.



Da Silva et al., (2011) executaram a TGA de filmes de PVC não irradiados (puro ou aditivados com plastificantes). Na análise do comportamento térmico dos filmes de PVC plastificados, os autores observaram valores dos picos de

máxima perda de massa com valores de T_{max} entre 284 a 288 °C, e, 467 a 470 °C para a segunda e a terceira etapas de degradação térmica do material. Os valores de T_{max} reportados por Da Silva et al., (2011) estão próximos aos valores observados no presente estudo. Adicionalmente, Da Silva et al., (2011) verificaram que a perda de massa final da TGA dos filmes de PVC plastificados de 84,7 %, valor bastante próximo observado no presente estudo (85,0 a 87%).

Os resultados dos apêndices B1 e B2 demonstram que o acondicionamento das amostras de filmes de PVC, durante 7, 14 e 21 dias, em condições controladas de umidade, luminosidade e temperatura, não apresenta influência marcante nas propriedades térmicas dos filmes de PVC não irradiados.

Observa-se na figura 42 que as curvas termogravimétricas (TG) e as derivadas termogravimétricas (DTG) das amostras irradiadas com raios gama apresentam perfil similar ao observado para os filmes de PVC não irradiados. O apêndice B3 ilustra as diferenças entre os parâmetros $T_{máx}$ e T_i para os estágios de decomposição térmica das amostras não irradiadas e irradiadas com raios gama.

Pode-se verificar que as amostras irradiadas com raios gama exibiram menores valores de T_i para a primeira etapa de decomposição térmica do PVC, o que indica a redução da estabilidade térmica do material, embora os valores de $T_{máx}$ da segunda etapa de decomposição térmica apresentem discreto aumento (3 a 4 °C). Esta observação está provavelmente relacionada com a eliminação de moléculas de água e compostos oxidados de baixa massa molecular, observados em temperaturas inferiores a 100 °C. Essas substâncias (compostos oxidados e água) são geradas pela radiólise do PVC, na presença de oxigênio, durante a irradiação gama (COLOMBANI et al. 2007). A formação de água e compostos oxidados de baixa massa molecular relatada é associada, ainda, aos valores ligeiramente maiores de perda de massa (P_m) (0,3 a 1,0 %) verificados para as amostras irradiadas com raios gama (Apêndice B3).

As amostras irradiadas com raios gama apresentaram mudanças menos expressivas nos parâmetros T_{max} e T_i , durante a terceira etapa de decomposição térmica dos filmes de PVC irradiados, o que sugere menor influência da radiação gama na cinética de formação de compostos aromáticos.

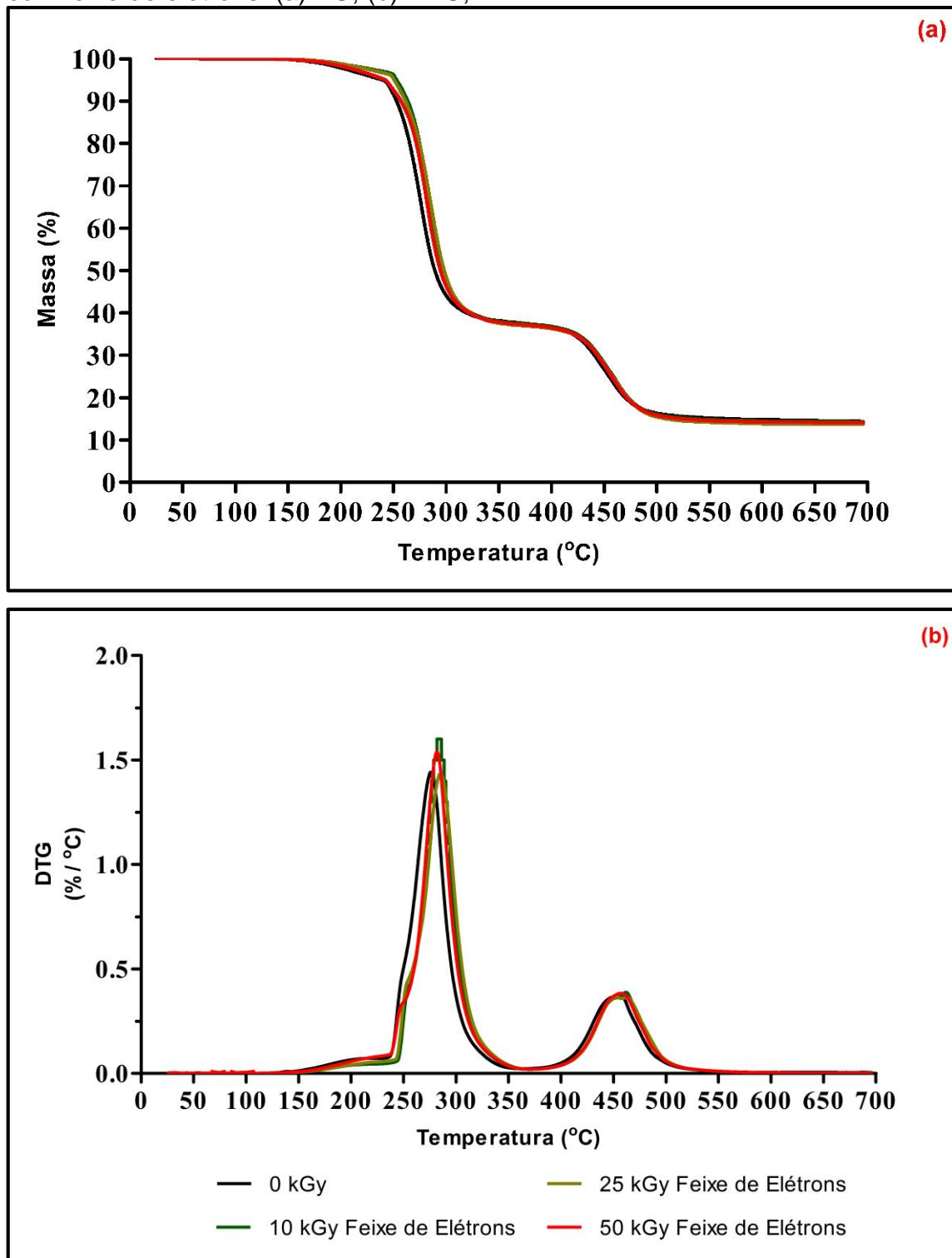
A avaliação dos efeitos da irradiação gama, após 7, 14 e 21 dias, nas propriedades térmicas é mostrada no apêndice B5. A análise do apêndice B5 demonstra que não existem diferenças evidentes entre as curvas termogravimétricas obtidas para as amostras irradiadas com raios gama nas doses de radiação de 10 kGy e 25 kGy, durante 7, 14 e 21 dias, após a irradiação gama. Assim, não foram detectados efeitos pós-irradiação expressivos que possam influenciar no comportamento das propriedades térmicas dessas amostras. A amostra irradiada com raios gama na dose de radiação de 50 kGy mostrou maior deslocamento das curvas termogravimétricas em comparação às amostras não irradiadas e irradiadas com raios gama, o que sugere a ocorrência de possíveis efeitos pós-irradiação em curto prazo que poderiam modificar discretamente o comportamento térmico da amostra.

A figura 43 e o apêndice B4 mostram os dados da TGA das amostras não irradiadas e irradiadas com feixe de elétrons.

As curvas termogravimétricas (TG e DTG) das amostras irradiadas com feixe de elétrons (Figura 43) demonstraram pequeno deslocamento das curvas para regiões de maiores valores de temperatura, o que sugere que a irradiação com feixe de elétrons, nas doses de radiação de 10, 25 e 50 kGy, promoveu um ligeiro aumento da resistência térmica dos filmes de PVC em comparação às amostras não irradiadas. O apêndice B4 evidencia, ainda, que as amostras irradiadas com feixe de elétrons (10 kGy, 25 kGy e 50 kGy) exibiram maiores valores de $T_{\text{máx}}$ (7 a 8°C) em comparação ao valor observado para a amostra não irradiada. Para a amostra irradiada a 50 kGy foi verificado, ainda, uma redução significativa da T_i do primeiro estágio de decomposição térmica do PVC para valores inferiores a 100 °C.

A análise do comportamento das amostras irradiadas com feixe de elétrons durante o terceiro estágio de decomposição térmica do PVC (Apêndice B3) evidenciou, novamente, diferenças pouco expressivas entre as diferenças de T_{max} e T_i , o que indica que a irradiação com feixe de elétrons não promoveu alterações substanciais nesta etapa da degradação térmica dos filmes de PVC.

Figura 43: Curvas Termogravimétricas das amostras não irradiadas e irradiadas com feixe de elétrons. (a) TG; (b) DTG;



A amostra irradiada com 50 kGy apresentou comportamento bastante similar ao relatado para a amostra irradiada com raios gama na mesma dose, devido à ocorrência de perda de massa em temperaturas inferiores a 100 °C. Este fato indica a formação de moléculas de água e compostos oxidados de

baixa massa molecular durante a radiólise em atmosfera oxidante, conforme descrito por Colombani et al., (2007).

Por consequência da formação de compostos oxidados de baixa massa molecular e moléculas de água, as amostras irradiadas com feixe de elétrons demonstraram, ainda, pequeno incremento dos valores de perda de massa (0,2 a 0,7 %), durante o processo de decomposição térmica do material.

Observa-se, ainda, no apêndice B4, que assim como descrito para as amostras irradiadas com raios gama, a irradiação com feixe de elétrons não ocasionou variações expressivas do resíduo final (inferiores a 1,5 %), após a TGA. Assim, a figura 43 e o apêndice B4 ilustram que não foram detectadas modificações relevantes nas propriedades térmicas das amostras irradiadas com feixe de elétrons (10 kGy, 25 kGy e 50 kGy).

A avaliação dos efeitos da irradiação, após 7, 14 e 21 dias, nas propriedades térmicas das amostras tratadas com feixe de elétrons é mostrada no apêndice B6, respectivamente. O apêndice B6 evidencia que não foram detectadas mudanças expressivas no perfil das curvas termogravimétricas obtidas para as amostras irradiadas com feixe de elétrons nas doses de 10 kGy e 25 kGy. A amostra irradiada com feixe de elétrons na dose de 50 kGy demonstrou comportamento similar a amostra irradiada com raios gama na mesma dose, sugerindo a ocorrência de efeitos pós-irradiação em curto prazo.

A identificação de modificações mais perceptíveis na primeira e na segunda etapa de decomposição térmica dos filmes de PVC, após a irradiação (raios gama e feixe de elétrons) fomentou a aplicação do modelo de FWO para a compreensão do comportamento cinético e termodinâmico, durante os estágios de degradação térmica das amostras.

5.5 Calorimetria diferencial de varredura

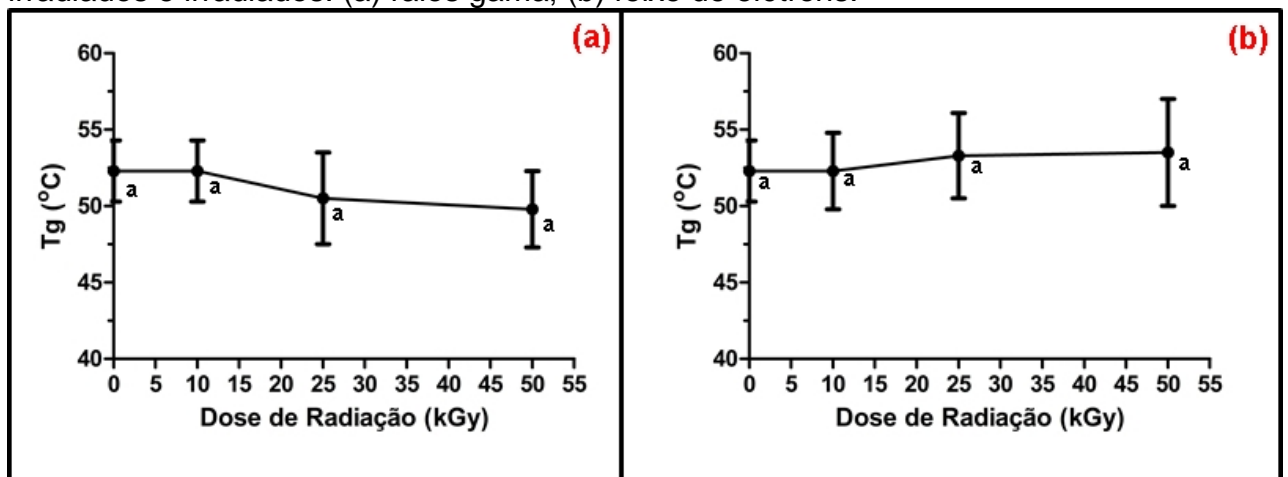
A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é uma técnica analítica que permite a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) de diversos materiais poliméricos (DA SILVA et al., 2011). A técnica de DSC foi empregada para avaliação da temperatura relacionada ao processo de mobilidade das

cadeias poliméricas. Os valores das Tg para as amostras não irradiadas e irradiadas com raios gama são ilustrados na figura 44 (a).

A temperatura de transição vítrea para a amostra não irradiada apresentou valor de 52,3 °C. O valor observado é ligeiramente inferior aos valores propostos por Sterzynski et al., (2010) (65 - 71 °C) e Da Silva et al., (2011) (65,8 °C). Esta diferença é possivelmente associada à diferença de composição química entre as amostras usadas no presente estudo e os filmes de PVC investigados pelos autores.

As amostras irradiadas com raios gama com doses de radiação de 10 kGy, 25 kGy e 50 kGy demonstraram valores médios de Tg, da ordem de 52 °C, 50,5 °C e 49,8 °C, respectivamente (Figura 44 (a)). Os resultados sugerem que a irradiação gama não gerou mudanças significativas na temperatura de transição vítrea ($p > 0,05$). A discreta redução dos valores de Tg pode indicar um pequeno incremento das reações de cisão de cadeias decorrentes da irradiação gama que ocasionariam um discreto aumento da mobilidade das cadeias poliméricas de PVC.

Figura 44: Temperaturas de transição vítrea das amostras de filmes de PVC não irradiados e irradiados. (a) raios gama; (b) feixe de elétrons.



A figura 44 (b) mostra os valores das temperaturas de transição vítrea das amostras não irradiadas e irradiadas com feixe de elétrons. As amostras irradiadas com feixe de elétrons com doses de radiação de 10 kGy, 25 kGy e 50 kGy, evidenciaram valores médios de Tg de 52,3 °C, 53,3 °C e 53,5 °C, respectivamente. Os resultados sugerem que a irradiação com feixe de elétrons também não promoveu alterações significativas na temperatura de transição

vítrea ($p > 0,05$). O discreto aumento dos valores de Tg pode indicar um pequeno incremento das reações de reticulação de cadeias que ocasionariam uma pequena diminuição da mobilidade das cadeias poliméricas de PVC. A reticulação de materiais poliméricos de PVC, através do tratamento com radiação ionizante com partículas aceleradas, é relatada por García-Castañeda et al. (2010).

5.6 Avaliação das propriedades elétricas

A análise das propriedades elétricas foi executada com objetivo de investigar a influência das reações radiolíticas induzidas pelas radiações gama ou feixe de elétrons na capacidade isolante/resistiva dos filmes de PVC, usados como embalagens de alimentos.

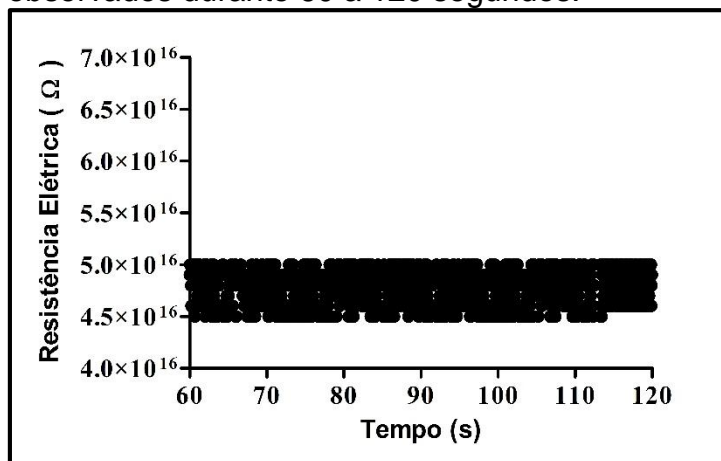
A determinação eletrométrica direta permite o acompanhamento de alterações nos filmes de PVC, decorrentes da presença de espécies radicalares. O uso da determinação eletrométrica direta ainda apresenta como vantagem frente aos métodos de ressonância eletrônica de Spin (ESR) e ressonância eletrônica paramagnética (EPR), o monitoramento das possíveis mudanças das propriedades elétricas em intervalos de tempo de médio e longo prazo, o que é um limitante da aplicação da ESR e EPR, em função do rápido decaimento, da ordem de segundos a minutos, dos picos de alguns radicais livres formados após as irradiações.

A resistência elétrica (R) das amostras de filmes de PVC não irradiadas e irradiadas (raios gama ou feixe de elétrons) foi obtida conforme ilustrado na figura 45. A figura 45 demonstra que a resistência elétrica da amostra não irradiada é descrita por uma dispersão de pontos obtidos em intervalo de tempo de 60 segundos (1 minuto). A dispersão de pontos em torno de um valor médio de resistência elétrica corrobora a validação dos dados experimentais para a realização dos cálculos de resistividade volumétrica e condutividade elétrica.

A observação dos dados experimentais de resistência elétrica das amostras não irradiadas e irradiadas (raios gama e feixe de elétrons) evidenciou que cada replicata obtida experimentalmente apresentou comportamento similar ao relatado na figura 45, o que valida o uso dos dados no cálculo das

propriedades elétricas investigadas no presente estudo.

Figura 45: Valores de resistência elétrica (Ohm) da amostra de filme de PVC não irradiada, observados durante 60 a 120 segundos.



A tabela 1 mostra os valores das resistividades volumétricas e condutividades elétricas das amostras, antes e após a irradiação gama.

Tabela 1: Resistividades elétricas volumétricas corrigidas (ρ_c) e condutividade elétrica (σ) das amostras, antes e após a irradiação gama.

Dose de radiação (kGy)	ρ_c^* (Ohm.m) ($\times 10^{16}$)	σ Ohm ⁻¹ .m ⁻¹
0	$3,5 \pm 0,2^a$	10^{-17}
10	$3,6 \pm 0,1^a$	10^{-17}
25	$3,9 \pm 0,2^a$	10^{-17}
50	$4,7 \pm 0,5^a$	10^{-17}

*Valores expressos em média \pm desvio padrão para $n = 5$ replicatas; letras iguais na mesma coluna indicam similaridade no teste de Tuckey ($p > 0,05$).

Pode-se afirmar, inicialmente, que todas as amostras não irradiadas e irradiadas com raios gama mostram comportamento de materiais com características isolantes elétricas, ou seja, valores de condutividade elétrica superiores a 10^{-20} ohm⁻¹.m⁻¹ e inferiores a 10^{-10} ohm⁻¹.m⁻¹. Os dados obtidos para as amostras não irradiadas e irradiadas (raios gama e feixe de elétrons) estão próximos aos valores propostos por Rodolfo Júnior et al. (2006).

Verifica-se, na tabela 1, que embora as resistividades elétricas volumétricas das amostras irradiadas com raios gama demonstrem incremento ($3,6$ a $4,7 \times 10^{16}$ ohm.m) proporcional ao aumento da dose de radiação gama

absorvida, a condutividade elétrica não sofreu modificações em nível de ordem de grandeza ($10^{-17} \text{ ohm}^{-1}.\text{m}^{-1}$). A tabela 1 mostra que não foram detectadas diferenças significativas do ponto de vista estatístico ($p > 0,05$) para as resistividades elétricas corrigidas.

A manutenção dos valores de condutividade elétrica observados para as amostras, após a irradiação gama (10 a 50 kGy), indica que embora ocorram mecanismos de degradação radiolítica do PVC, a formação de radicais livres e produtos radiolíticos poli-insaturados não foi capaz de promover alterações nas propriedades elétricas dos filmes de PVC irradiados com raios gama.

Os resultados da avaliação das propriedades elétricas das amostras não irradiadas e irradiadas com feixe de elétrons são expressos pela tabela 2.

A interpretação da tabela 2 permite observar que assim como as amostras irradiadas com raios gama, foi possível verificar que os filmes de PVC irradiados com feixe de elétrons conservaram o comportamento isolante elétrico devido aos valores extremamente reduzidos de condutividade elétrica, da ordem de $10^{-18} \text{ ohm}^{-1}.\text{m}^{-1}$. Além disso, as amostras irradiadas com feixe de elétrons mostraram aumento significativo da resistividade elétrica volumétrica corrigida ($p < 0,05$) proporcional ao incremento da dose de radiação absorvida (10 a 50 kGy).

Tabela 2: Resistividades elétricas volumétricas (ρ_c) e condutividade elétrica (σ) das amostras, antes e após a irradiação com feixe de elétrons.

Dose de radiação (kGy)	ρ_c^* (ohm.m) (x 10^{18})	σ (ohm.m) ⁻¹
0	$0,04 \pm 0,01^a$	10^{-17}
10	$2,1 \pm 2,0^b$	10^{-18}
25	$2,2 \pm 2,0^b$	10^{-18}
50	$2,3 \pm 2,0^b$	10^{-18}

*Valores expressos em média \pm desvio padrão para $n = 5$ replicatas; letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa no teste de Tuckey ($p > 0,05$).

Pode-se afirmar, ainda, a partir dos dados de condutividade elétrica ilustrados pela tabela 2 que a irradiação com feixe de elétrons é capaz de aumentar discretamente o caráter isolante dos filmes de PVC. A discreta redução da condutividade elétrica observada nas amostras irradiadas com feixe de elétrons pode sugerir a ocorrência, em pequena proporção, de reações de reticulação do material que dificultam a condução elétrica do material. Todavia,

esta observação torna-se insignificante diante da ordem de grandeza da condutividade elétrica do material não irradiado, de, cerca de, $10^{-17} \text{ ohm}^{-1}.\text{m}^{-1}$.

A investigação das propriedades elétricas dos filmes de PVC não irradiados e irradiados (raios gama ou feixe de elétrons) foi executada para as amostras, antes e após a irradiação, durante o intervalo de acondicionamento, em condições controladas de luminosidade, temperatura e umidade, entre 0 e 21 dias (Tabela 3 e figuras 46 e 47).

Observa-se, através da tabela 3, que não foram detectadas modificações das propriedades elétricas das amostras não irradiadas armazenadas durante 7, 14 e 21 dias, em condições controladas de luminosidade, temperatura e umidade. Este fato comprova que as condições de acondicionamento das amostras não influenciaram na avaliação das propriedades elétricas.

Tabela 3: Resistividades elétricas corrigidas (ρ_c) e condutividade elétrica (σ) das amostras não irradiadas, acondicionadas durante 7, 14 e 21 dias.

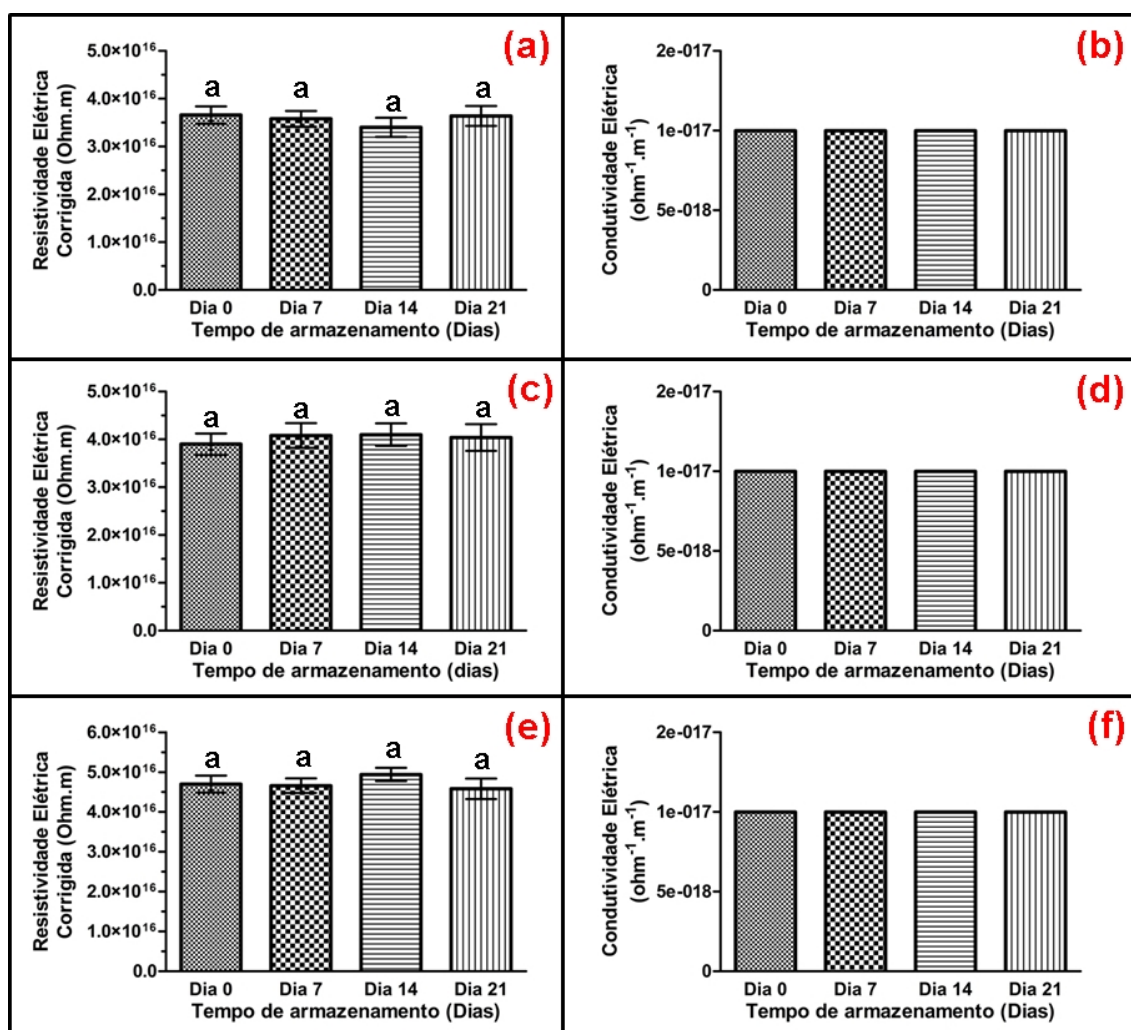
Tempo de armazenamento (Dias)	ρ_c^* (ohm.m) (x 10^{16})	σ (ohm.m) ⁻¹
0	$3,5 \pm 0,2^a$	10^{-17}
7	$3,5 \pm 0,2^a$	10^{-17}
14	$3,7 \pm 0,2^a$	10^{-17}
21	$3,6 \pm 0,2^a$	10^{-17}

*Valores expressos em média \pm desvio padrão para n = 5 replicatas; letras iguais na mesma coluna indicam similaridade no teste de Tuckey ($p > 0,05$).

A figura 46 mostra a variação do comportamento das resistividades elétricas volumétricas e os valores de condutividade elétrica obtidos para as amostras irradiadas com raios gama e, acondicionamento durante 7, 14 e 21 dias, em condições controladas.

A figura 46 revela que não foram detectados efeitos pós-irradiação nas propriedades elétricas das amostras irradiadas com raios gama, nas doses de radiação de 10 kGy, 25 kGy e 50 kGy, durante o armazenamento entre 7 e 21 dias. Deste modo, as propriedades elétricas dos filmes de PVC submetidos à irradiação gama não apresentam modificações da capacidade isolante em função do tempo transcorrido após a irradiação.

Figura 46: Resistividades elétricas volumétricas e condutividades elétricas das amostras irradiadas com raios gama, acondicionadas durante 7, 14 e 21 dias. (a) e (b) 10 kGy; (c) e (d) 25 kGy; (e) e (f) 50 kGy.

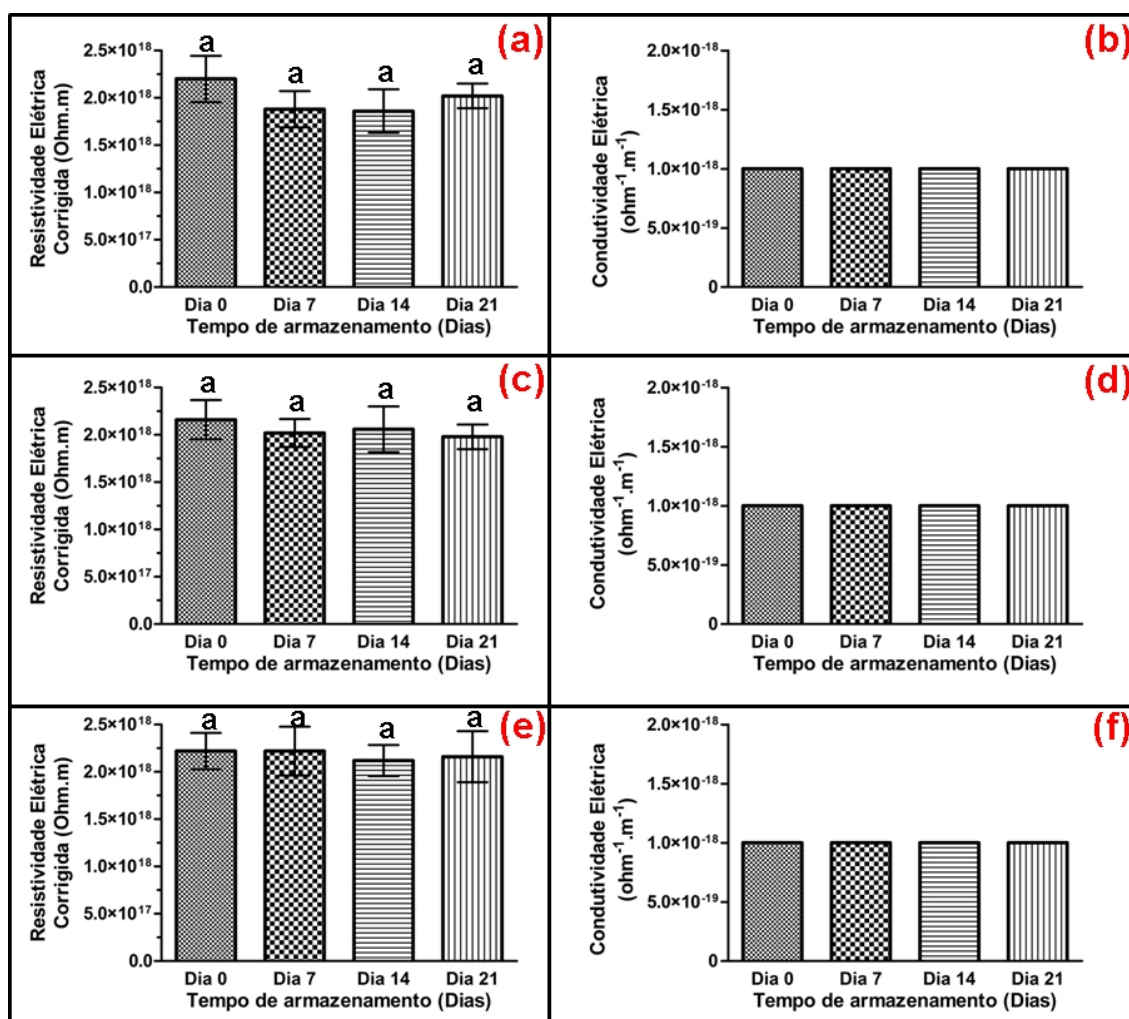


^aLetras iguais no mesmo gráfico indicam similaridade no teste de Tuckey ($p > 0,05$).

A figura 47 exibe o resultado da avaliação das propriedades elétricas dos filmes de PVC, acondicionados, após a irradiação com feixe de elétrons durante 7, 14 ou 21 dias.

A figura 47 mostra que as amostras irradiadas com feixe de elétrons nas doses de 10 kGy, 25 kGy e 50 kGy apresentaram comportamento similar as amostras irradiadas com raios gama, ou seja, não foram verificadas alterações substanciais nas propriedades elétricas (resistividade e condutividade elétrica) após o período de armazenamento de até 21 dias. Estas observações confirmam a inexistência de efeitos pós-irradiação evidentes nas amostras após o tratamento com feixe de elétrons.

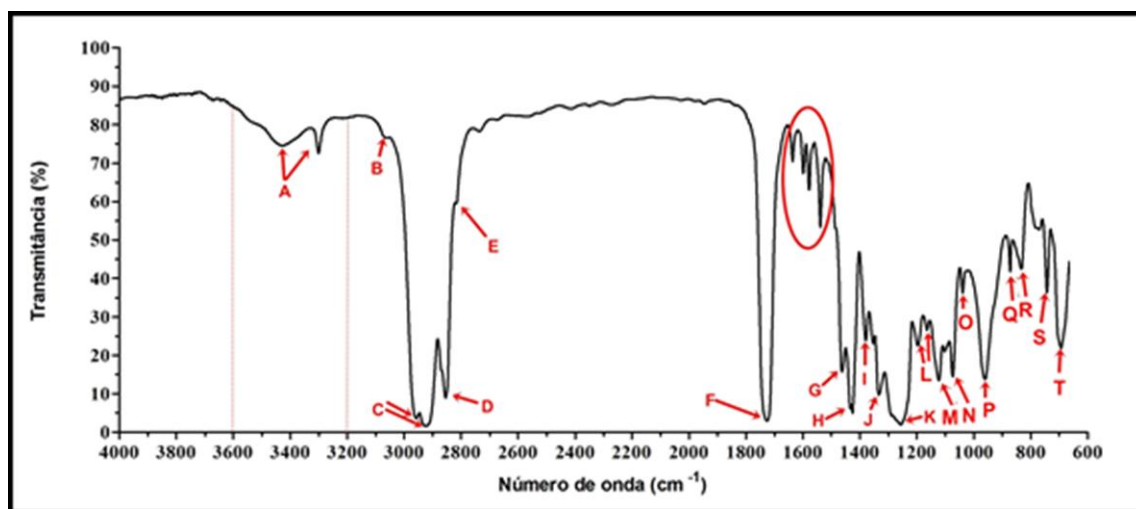
Figura 47: Resistividades elétricas volumétricas e condutividades elétricas das amostras irradiadas com feixe de elétrons, durante 7, 14 e 21 dias. (a) e (b) 10 kGy; (c) e (d) 25 kGy; (e) e (f) 50 kGy.



^aLetras iguais no mesmo gráfico indicam similaridade no teste de Tuckey ($p > 0,05$).

5.7 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A análise por FTIR tem como objetivo identificar os principais grupamentos orgânicos presentes nos filmes de PVC e verificar a ocorrência de mudanças significativas nas bandas de absorção ou transmissão referentes aos grupamentos funcionais do polímero e dos aditivos, mediadas pelo tratamento com radiação ionizante (raios γ ou feixe de elétrons). A técnica de FTIR pode ser usada para interpretações de caráter qualitativo e/ou quantitativo (COSTA NETO, 2004). A figura 48 mostra o espectro de FTIR, em percentual de transmitância, do filme de PVC não irradiado.

Figura 48: Espectro de FTIR da amostra de filme plástico de PVC não irradiada.

A análise do espectro de FTIR revelou a existência de vinte e cinco bandas principais (letras A – T), conforme exposto pela figura 48.

O espectro de FTIR da amostra de filme de PVC demonstrou a presença da banda de hidroxila ($3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$) que está provavelmente relacionada à ação estabilizadora do aditivo OSE durante o beneficiamento do filme de PVC. O relato da presença da banda de hidroxila para formulações de PVC contendo OSE como aditivo estabilizante está de acordo com estudo de Bueno-Ferrer et al. (2010).

A análise dos resultados da TGA expressos pelo apêndice B sugere que a banda de hidroxila não está associada à presença de água devido à perda de massa inicial do filme de PVC não irradiado apresentar a T_i em torno de $130 \text{ }^\circ\text{C}$. A presença de bandas entre 4000 e 3000 cm^{-1} , de intensidade bastante reduzida (bandas A e B), pode ser visualizada em algumas formulações comerciais de PVC contendo OSE e DOP, sendo consideradas menos relevantes que as principais bandas de caracterização de aditivos, como a banda F da figura 48.

A banda B com número de onda de, aproximadamente 3040 cm^{-1} , refere-se a vibração axial da ligação C-H do anel aromático presente na estrutura química do DOP. A baixa intensidade, em transmitância (%), é associada ao reduzido momento de dipolo da ligação C-H de estruturas aromáticas (DE SOUZA et al., 2009).

As bandas C, D e E (2963 , 2924 , 2855 e 2814 cm^{-1}) representam as vibrações axiais simétricas e assimétricas dos grupamentos CH_3 e CH_2

presentes no polímero PVC e nos aditivos DOP, DOA e OSE. A banda F com designação de número de onda de 1724 cm^{-1} é a banda de vibração axial de estiramento da ligação C=O dos grupamentos ésteres, especificamente relacionados aos aditivos esterificados DOP, DOA e OSE.

O círculo da figura 48 mostra a ocorrência de quatro bandas entre os números de onda de 1700 a 1500 cm^{-1} , referentes à região do espectro de FTIR que descreve a presença de duplas ligações de cadeias alifáticas e aromáticas. A banda em 1636 cm^{-1} é atribuída às vibrações de estiramento da ligação C=C de cadeias alifáticas. A observação dessa banda na amostra não irradiada sugere a ocorrência de defeitos estruturais do PVC durante a polimerização e o beneficiamento do polímero para a produção do filme plástico, conforme relatado por Mohammed et al (2015). As três bandas em números de onda de, aproximadamente, 1599 cm^{-1} e 1579 cm^{-1} são relacionadas às vibrações de estiramento das ligações C=C presentes no anel aromático do DOP.

A banda em torno de 1540 cm^{-1} é provavelmente atribuída ao grupamento amina presente na estrutura química dos agentes anti-embaçantes usados na composição dos filmes de PVC.

A banda G, em 1463 cm^{-1} , descreve a vibração de estiramento da ligação C-O-C presente nas moléculas dos aditivos DOP, DOA e OSE. A banda H, em 1426 cm^{-1} é atribuída à deformação angular da ligação entre o grupamento metileno e o átomo de cloro da estrutura do PVC. As bandas em 1379 e 1333 cm^{-1} (bandas I e J) descrevem às deformações angulares dos grupamentos CH_3 e CH_2 , observadas nas estruturas químicas dos polímeros e dos aditivos. Na região entre 1300 e 1000 cm^{-1} , é possível notar as deformações axiais assimétricas da ligação C-O e C-O-O dos aditivos DOP, DOA e OSE, em sobreposição, o que dificulta a identificação separada de cada designação de banda.

A banda K de elevada intensidade, com designação de número de onda de 1256 cm^{-1} , é relacionada à deformação angular da ligação CH-Cl, proveniente da estrutura do polímero PVC.

Entre os números de onda de 1200 e 1000 cm^{-1} (bandas L, M e N), é possível observar as bandas referentes às vibrações de estiramento das ligações C-O-C presentes na estrutura do DOA (bandas L) entre 1190 e 1150

cm^{-1} . As bandas M e N (1123 e 1074 cm^{-1}) descrevem às deformações da ligação C-H do plano do anel da estrutura do DOP.

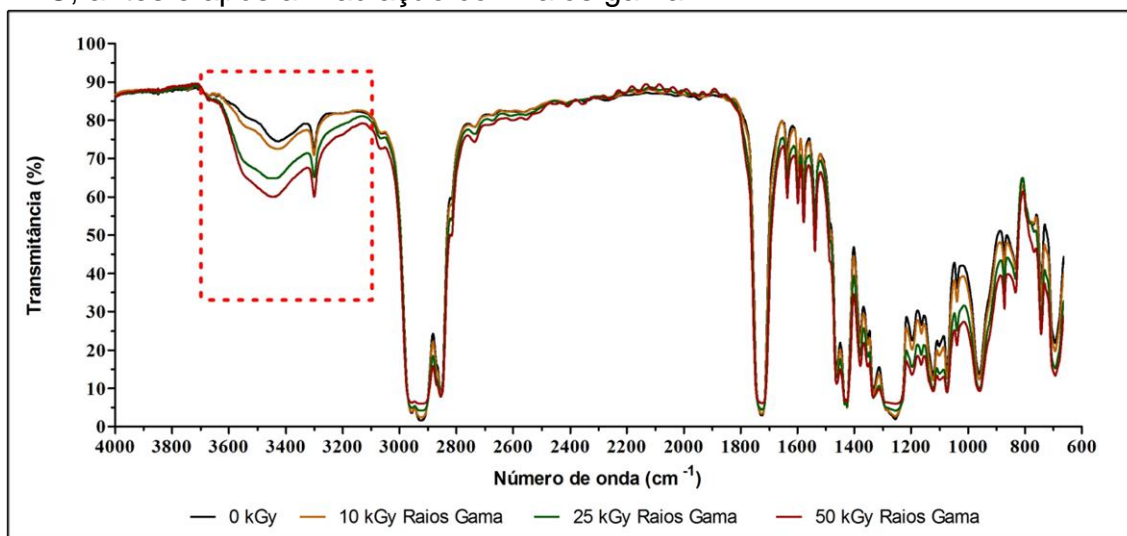
A banda O, em 1039 cm^{-1} , é atribuída ao estiramento simétrico da ligação C-O presente na estrutura do OSE. A banda P (960 cm^{-1}) é provavelmente relacionada à deformação trans fora do plano da ligação C-H. Na região entre 900 e 800 cm^{-1} (bandas Q e R) é possível observar duas bandas em 872 cm^{-1} e 832 cm^{-1} , relacionadas às deformações das ligações C-C no plano do anel aromático do DOP e uma das bandas de estiramento da ligação C-Cl da estrutura do polímero PVC. A banda S, em 743 cm^{-1} , define a deformação angular fora do plano das ligações C-H de anéis aromáticos orto-substituídos, conforme verificado pela estrutura do DOP. A banda T, em 694 cm^{-1} , descreve a segunda banda da vibração de estiramento da ligação C-Cl do PVC.

As designações de banda dos grupamentos epóxido da estrutura química do OSE em regiões entre 1250 - 1200 cm^{-1} e 900 - 700 cm^{-1} não foram prontamente identificadas devido à sobreposição com picos do PVC e dos aditivos DOP e DOA.

A classificação das bandas obtidas através da aplicação da técnica de FTIR está em conformidade com os valores expressos por De Souza et al. (2009), Madaleno et al. (2009), Bueno-Ferrer et al. (2010) Coltro et al. (2013) e Wu et al. (2014) para o PVC plastificado. A figura 49 mostra o comparativo dos espectros FTIR, em transmitância (%), dos filmes de PVC não irradiados e irradiados com raios gama.

A figura 49 mostra que não foram constatadas alterações significativas no padrão de bandas dos espectros de FTIR das amostras irradiadas com raios gama (10 kGy , 25 kGy e 50 kGy) em comparação à amostra não irradiada, o que sugere que os principais grupamentos presentes nas moléculas do PVC e dos aditivos (plastificantes e estabilizantes) não são substancialmente modificados. A modificação mais evidente apresentada pelas amostras após a irradiação gama foi o aumento da intensidade da banda de hidroxila ($3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$) (retângulo da figura 49).

Figura 49: Espectros de FTIR, em transmitância, das amostras de filmes de PVC, antes e após a irradiação com raios gama.



O aumento da banda de hidroxila pode sugerir a formação de água e compostos oxidados nos filmes de PVC relacionados ao processo de cisão β do PVC durante a irradiação gama, na presença de oxigênio, conforme mecanismo proposto por Colombani et al. (2007). Outra justificativa plausível para o aumento da intensidade da banda de hidroxila é a ação estabilizadora do OSE que neutraliza o HCl formado durante a irradiação gama, através da abertura do anel epóxido e formação de hidroxilas alcoólicas.

Estas observações estão relacionadas à TGA, onde foi observada a redução das temperaturas iniciais do primeiro estágio de decomposição térmica das amostras irradiadas (raios gama ou feixe de elétrons), possivelmente, pela formação de compostos oxidados de baixa massa molecular e moléculas de água pela condensação dos radicais hidrogênio e hidroxila.

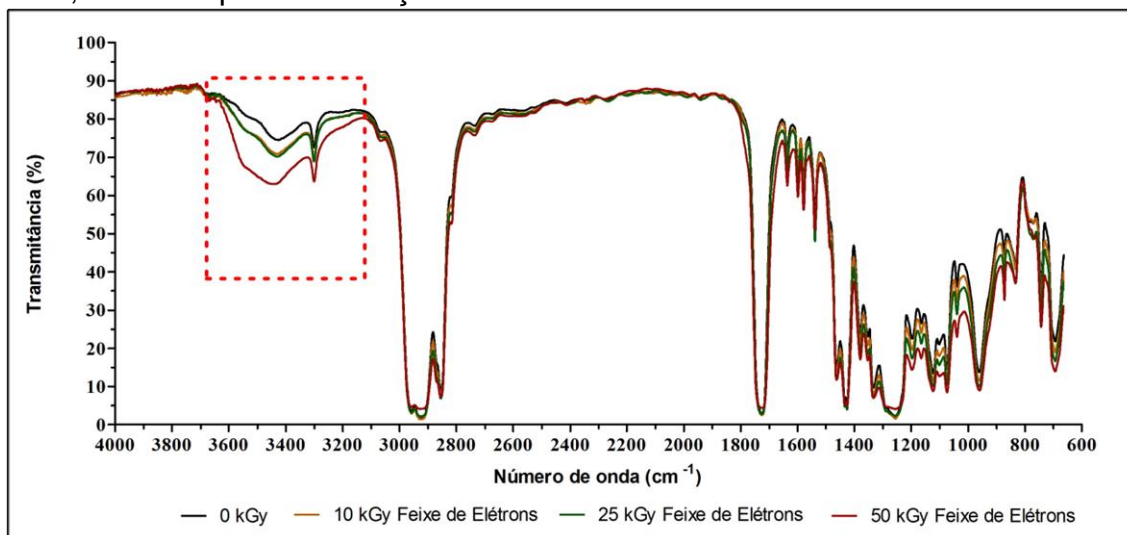
Assim, a análise qualitativa das propriedades químicas das amostras de filmes de PVC após a irradiação gama não revelou mudanças expressivas nas transmitâncias das principais bandas, embora seja notado o aumento da degradação radio-oxidativa dos filmes de PVC irradiados com doses de radiação gama iguais ou superiores a 10 kGy.

A figura 50 mostra os espectros de FTIR das amostras não irradiadas e irradiadas com feixe de elétrons.

Assim como os resultados expressos para as amostras irradiadas com raios gama (Figura 50), foi verificado o aumento progressivo da banda de

hidroxila ($3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$) com o incremento da dose de radiação (retângulo da figura 50). A observação é atribuída, novamente, à formação de compostos de baixo massa molecular e água, e a ação estabilizante do grupamento epóxido do aditivo OSE, durante a radiólise do PVC na presença de oxigênio.

Figura 50: Espectros de FTIR, em transmitância, das amostras de filmes de PVC, antes e após a irradiação com feixe de elétrons.



Todavia, observa-se, que o padrão das principais bandas do espectro de FTIR das amostras irradiadas com feixe de elétrons é bastante similar ao reportado para a amostra não irradiada e irradiada com raios gama, o que indica que o material sofreu mudanças pouco substanciais das propriedades químicas, após o tratamento com altas doses de feixe de elétrons (10 a 50 kGy).

Diante do exposto, pode-se considerar a ocorrência das reações de desidrocloração e oxidação que são detectáveis pela técnica de FTIR.

Os apêndices C1 a C3 do apêndice C mostram os espectros de FTIR obtidos para as amostras não irradiadas, irradiadas com raios gama e irradiadas com feixe de elétrons, respectivamente. Os espectros de FTIR foram gerados após o acondicionamento das amostras, em condições controladas, durante 7, 14 e 21 dias.

Os resultados dos apêndices C1 a C3 do apêndice C revelaram que não foram verificadas mudanças expressivas no comportamento dos espectros de FTIR das amostras não irradiadas e irradiadas (raios gama e feixe de elétrons) durante o acondicionamento entre 7 e 21 dias. Este relato demonstra que a

inexistência de efeitos pós-irradiação significativos que poderiam influenciar no comportamento das propriedades químicas das amostras, após todo o período de acondicionamento, assim como, evidencia a ausência de influência das condições de armazenamento nos resultados obtidos para a análise por FTIR.

5.8 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

A espectroscopia por energia dispersiva (EDS) foi empregada com objetivo de avaliar a composição qualitativa e semi-quantitativa dos filmes de PVC não irradiados e irradiados (raios gama e feixe de elétrons). A precisão dos resultados da aplicação da técnica de EDS é justificada pela capacidade do método gerar perfis de composições elementares com limites de detecção de 0,1 a 1,0 %, em percentual de massa das amostras (NEWBURN & RITCHIE, 2013).

A metodologia de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) foi usada ainda com objetivo de monitorar a reação de desidrocloração, através da concentração de cloro, presente na superfície das amostras investigadas.

A tabela 4 mostra os resultados da EDS para as amostras não irradiadas e irradiadas com raios gama.

Tabela 4: Análise da composição elementar dos filmes de PVC, antes e após a irradiação gama.

Amostra	Carbono (C)*	Oxigênio (O)*	Cloro (Cl)*
0 kGy	72,2 ± 2,0 ^a	22,5 ± 2,0 ^a	3,5 ± 0,3 ^a
10 kGy	72,8 ± 2,6 ^a	23,0 ± 1,2 ^a	3,4 ± 0,3 ^a
25 kGy	72,4 ± 2,3 ^a	23,5 ± 1,1 ^a	3,0 ± 0,4 ^a
50 kGy	72,5 ± 2,8 ^a	23,7 ± 1,2 ^a	2,6 ± 0,6 ^b

*n = 5 análises por filme; resultados expressos em percentual (%) ± desvio padrão

Observa-se, através da análise da tabela 4, que as amostras de filmes de PVC possuem, essencialmente, carbono, oxigênio e cloro na composição química elementar. O método de EDS usado na análise das amostras não é capaz de detectar o elemento hidrogênio e outros elementos químicos como nitrogênio e zinco devido as baixas concentrações de aditivos anti-embaçantes e estabilizantes (inferiores a 2 pcr). A composição química elementar está de acordo com a especificação dos principais componentes químicos do material pela presença do polímero (PVC) e aditivos (DOP, DOA e OSE).

A tabela 4 demonstra que não foram verificadas diferenças significativas do ponto de vista estatístico ($p > 0,05$) na concentração de carbono entre os filmes de PVC não irradiados e irradiados com raios gama.

A composição elementar de oxigênio não revelou modificações significativas ($p > 0,05$) após a irradiação gama em comparação aos filmes de PVC não irradiados (Tabela 4). O pequeno incremento da concentração de oxigênio após o tratamento com raios gama pode indicar a formação de hidroperóxidos decorrentes da degradação radio-oxidativa do material, conforme reportado por Colombani et al. (2006).

A tabela 4 indica que foi observada uma redução significativa do ponto de vista estatístico ($p < 0,05$) da concentração elementar de cloro para a amostra irradiada com 50 kGy. Embora seja relatado essa redução, não é possível afirmar categoricamente que ocorre a perda mais substancial dos átomos de cloro devido à técnica de EDS apresentar natureza semi-quantitativa com sensibilidade de até 1 %. Entretanto, o resultado obtido para a amostra irradiada a 50 kGy estaria em conformidade com os dados observados durante as investigações das propriedades ópticas, térmicas e através da técnica de FTIR.

A tabela 5 demonstra os resultados da aplicação da técnica de EDS para os filmes de PVC não irradiados e irradiados com feixe de elétrons.

Tabela 5: Análise da composição elementar dos filmes de PVC, antes e após a irradiação com feixe de elétrons.

Amostra	Carbono (C)*	Oxigênio (O)*	Cloro (Cl)*
0 kGy	72,2 ± 2,0 ^a	22,5 ± 2,0 ^a	3,5 ± 0,2 ^a
10 kGy	71,8 ± 1,2 ^a	23,5 ± 2,1 ^a	3,4 ± 0,2 ^a
25 kGy	73,0 ± 0,6 ^a	23,6 ± 2,0 ^a	2,9 ± 0,3 ^b
50 kGy	73,5 ± 0,9 ^a	23,9 ± 2,3 ^a	2,8 ± 0,3 ^b

*n = 5 análises por filme; resultados expressos em percentual (%) ± desvio padrão

Os resultados observados na tabela 5 são bastante similares aos dados constatados para os filmes de PVC irradiados com raios gama. Então, pode-se afirmar que as amostras irradiadas com feixe de elétrons mostraram o mesmo comportamento perante a aplicação da técnica de EDS.

A tabela 5 mostra que não foram notadas alterações significativas ($p > 0,05$) nos teores do elemento carbono após a irradiação com feixe de elétrons. Além disso, foram observados aumentos não significativos do ponto de vista estatístico ($p > 0,05$) dos teores de oxigênio e reduções significativas dos teores

de cloro ($p < 0,05$) para os filmes de PVC irradiados com feixe de elétrons nas doses de radiação de 25 kGy e 50 kGy. Esse relato sugere a ocorrência das reações radiolíticas de degradação dos filmes de PVC irradiados com feixe de elétrons em atmosfera contendo oxigênio, conforme reportado por Colombani et al. (2006). Novamente, em função da sensibilidade da técnica de EDS, não é possível afirmar categoricamente a ocorrência de tais modificações, embora os dados obtidos na tabela 5 corroboram, o comportamento observado para a análise por FTIR e avaliação das propriedades ópticas e térmicas.

5.9 Testes de exsudação de migrantes de embalagens

O teste de exsudação de migrantes de embalagens foi usado com objetivo de analisar a passagem de possíveis migrantes de embalagens de alimentos para outros materiais de embalagem em contato direto com os filmes de PVC.

Durante os testes de exsudação de migrantes de embalagens para os filmes de PVC não irradiados e irradiados (raios gama ou feixe de elétrons) não foram detectados ganhos de massa para os sistemas A (papel vegetal) e B (isopor), o que indica que os possíveis migrantes de embalagens não possuem a capacidade de difundir-se de forma eficiente para outros materiais de embalagens em contato direto com os filmes de PVC, antes e após as irradiações. Este fato pode estar relacionado à baixa tendência a partição dos migrantes de embalagem para meios sólidos de natureza inerte, o que limita a difusividade molecular, considerando outros materiais de embalagens como referência.

5.10 Quantificação de migrantes totais de embalagens

A determinação de migrantes totais de embalagens para simulantes de alimentos foi executada com objetivo de analisar a influência da irradiação de altas doses de radiação ionizante (raios gama ou feixe de elétrons) nos fenômenos de difusão e migração dos aditivos dentro da matriz polimérica para os distintos tipos de simulantes aquosos (simulantes A, B e C) ou lipofílicos (simulante D).

5.10.1 Quantificação de migrantes de embalagens para o simulante A

A quantificação de migrantes totais de embalagens para o simulante A, embora seja resguardada pelos órgãos fiscalizadores e, feita para os diversos tipos de materiais poliméricos de embalagens, não é uma condição frequentemente observada durante o uso do PVC como material de embalagem. Esta constatação ocorre em decorrência da substituição do PVC por polímeros como o PET, na composição de garrafas para acondicionamento de águas minerais (SHIN & SELKE, 2014). Assim, o fenômeno de difusão/migração dos aditivos de embalagens plásticas de PVC para o simulante A não representa a condição real de uso do material no acondicionamento de alimentos.

A figura 51 mostra a quantificação de migrantes totais de embalagens dos filmes de PVC não irradiados e irradiados (raios gama ou feixe de elétrons) para o simulante A, durante intervalos de tempo de até 72 horas.

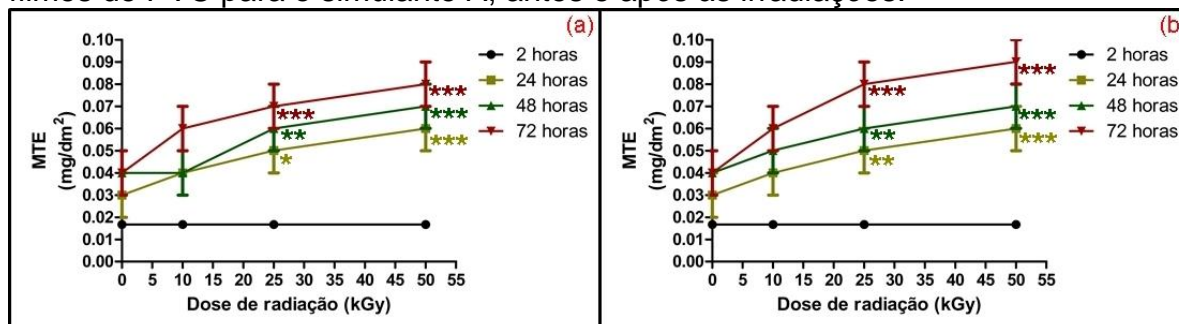
Observa-se na figura 51 que as concentrações de migrantes de embalagens para a água destilada (simulante A) para os filmes de PVC não irradiados e irradiados (raios gama ou feixe de elétrons) são bastante reduzidas (<0,02 a 0,09 mg/dm²). Os valores de MTE para o simulante A estão em conformidade com os limites de resíduos de migrantes totais de embalagem preconizados pela legislação vigente (8 mg/dm²).

Pode-se justificar a baixa taxa de difusão de migrantes de embalagem de todas as amostras para o simulante A devido à diferença de polaridade entre o simulante água destilada (polar) e as moléculas dos aditivos plastificantes e estabilizantes que possuem natureza lipofílica (apolar). Deste modo, a capacidade de partição dos aditivos para o simulante A (água destilada) é extremamente reduzida, o que limita os fenômenos difusionais (ZYGOURA et al., 2011a; ZYGOURA et al., 2011b).

Verifica-se ainda, através da análise estatística dos dados da figura 51, que os filmes de PVC irradiados com raios gama ou feixe de elétrons com altas doses de radiação (25 e 50 kGy) apresentaram valores de MTE significativamente maiores que os filmes de PVC não irradiados ($p < 0,05$), após o tempo de contato de 24 horas. O aumento dos valores de MTE para as amostras irradiadas, com 25 kGy e 50 kGy, está provavelmente relacionado à

maior difusão dos aditivos das regiões mais internas do material de embalagem para as áreas mais externas, através de um mecanismo de mobilidade para atenuar os danos radiolíticos nas camadas mais superficiais dos filmes de PVC durante o processo de irradiação com raios gama ou feixe de elétrons.

Figura 51: Migrantes totais de embalagens (MTE) (mg/dm^2) das amostras de filmes de PVC para o simulante A, antes e após às irradiações.



$T = 40 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$; $n = 5$ replicatas; *,**,*** grau de diferença significativa em relação à amostra não irradiada, através do teste de Tuckey ($p < 0,05$).

5.10.2 Quantificação de migrantes de embalagens para o simulante B

O simulante de alimentos B (solução de ácido acético a 3 % p/v) é usado para replicar o armazenamento de alimentos como bebidas não alcoólicas (sucos de frutas, néctares e chás) e produtos panificados, e em menor proporção no acondicionamento de frutas processadas (Quadro 9).

O acondicionamento de bebidas não alcoólicas (sucos de frutas, néctares e chás) é frequentemente executado pelo uso de embalagens poliméricas compostas por PP e PET, garrafas de vidro ou embalagens Tetra-Pak, o que novamente sugere que o uso do PVC no armazenamento desses produtos é pouco representativo em termos comerciais.

O uso dos filmes de PVC como embalagem de alimentos panificados é comumente verificado em entrepostos comerciais. Neste contexto, os produtos permanecem acondicionados em temperatura ambiente, o que poderia representar uma situação real de análise. Todavia, é importante ressaltar que o grande limitante desse tipo de interpretação é a baixa aplicação da irradiação em produtos panificados.

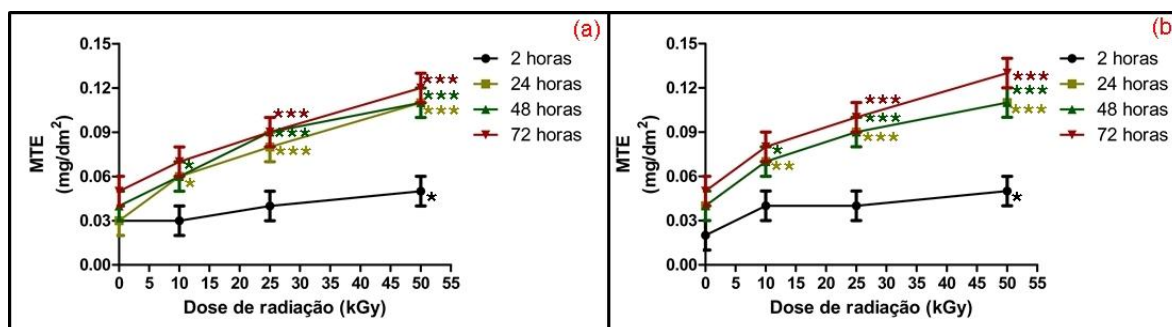
A avaliação de fenômenos de difusão e migração provenientes das

embalagens plásticas de PVC para frutas processadas também pode ser considerada uma situação incomum em virtude do uso de outros materiais poliméricos (PE, PP e PET) para o armazenamento desse tipo de produto.

Portanto, assim como relatado para a quantificação de MTE para o simulante A, a análise de MTE dos filmes de PVC para o simulante B representa uma condição pouco observada em termos práticos.

A figura 52 mostra os valores dos resíduos de migrantes totais de embalagem para os filmes de PVC não irradiados e irradiados (raios gama e feixe de elétrons) para o simulante B (solução de ácido acético 3 % p/v), durante intervalos de tempo de até 72 horas.

Figura 52: Resíduos de migrantes totais de embalagens (MTE) (mg/dm^2) das amostras de filmes de PVC para o simulante B, antes e após às irradiações.



$T = 40 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$; $n = 5$ replicatas; *, **, *** grau de diferença significativa em relação à amostra não irradiada, através do teste de Tuckey ($p < 0,05$).

A interpretação da figura 52 permite constatar que os valores de MTE observados para os filmes de PVC não irradiados e irradiados (raios gama ou feixe de elétrons) foram superiores ($0,03$ a $0,13 \text{ mg}/\text{dm}^2$) aos valores obtidos para os testes de migrantes totais de embalagem para o simulante A (Figura 51). Esta observação pode ser justificada pelo valor de pH do meio simulante B ($\text{pH} < 4,5$) que tende a exercer uma ação mais intensa na superfície dos filmes de PVC não irradiados e irradiados. Este fato contribui para a maior difusão de aditivos das camadas mais internas do material para as camadas externas dos filmes de PVC, ou seja, verifica-se uma maior partição dos migrantes totais para o meio simulante B.

A figura 52 mostra ainda que os valores de MTE em todas as condições avaliadas experimentalmente apresentaram valores inferiores aos dados preconizados pelos órgãos fiscalizadores ($8 \text{ mg}/\text{dm}^2$).

A análise estatística, através do teste de Tuckey, demonstrou que após o tempo de contato de 2 horas, as amostras irradiadas (raios gama ou feixe de elétrons) com dose de radiação de 50 kGy apresentaram aumento significativo dos MTE ($p < 0,05$) em comparação às outras amostras investigadas. Este panorama foi observado, também, para todos os tempos de contato investigados (24, 48 e 72 horas). Nota-se ainda que as amostras irradiadas (raios gama ou feixe de elétrons) com doses de radiação de 10 kGy e 25 kGy exibiram aumento significativo de MTE ($p < 0,05$) em tempos de contato iguais ou superiores a 24 horas.

Assim como relatado durante a investigação dos MTE para o simulante A, foi verificado que os filmes de PVC irradiados (raios gama e feixe de elétrons) com doses de radiação iguais ou superiores a 25 kGy demonstraram aumentos mais expressivos do ponto de vista estatístico dos TEM para o meio simulante B, o que sugere novamente a maior difusão dos aditivos para as regiões mais externas dos filmes de PVC durante à irradiação.

5.10.3 Quantificação de migrantes de embalagens para o simulante C

O simulante de alimentos C é empregado com intuito de representar o contato entre os filmes de PVC com alimentos como carnes/vegetais frescos. Pode-se destacar que estes dois tipos de alimentos são tratados com radiação ionizante (raios gama ou feixe de elétrons) e são frequentemente embalados com filmes de PVC. Pode-se ressaltar ainda que os produtos cárneos congelados ou refrigerados podem ser irradiados. Então, a interpretação destes resultados pode gerar informações mais fidedignas sobre o fenômeno de difusão/migração de aditivos, embora, muitos produtos sejam armazenados em baixas temperaturas, o que repercute significativamente na redução da mobilidade molecular e no processo de difusão/migração de aditivos de baixa massa molecular.

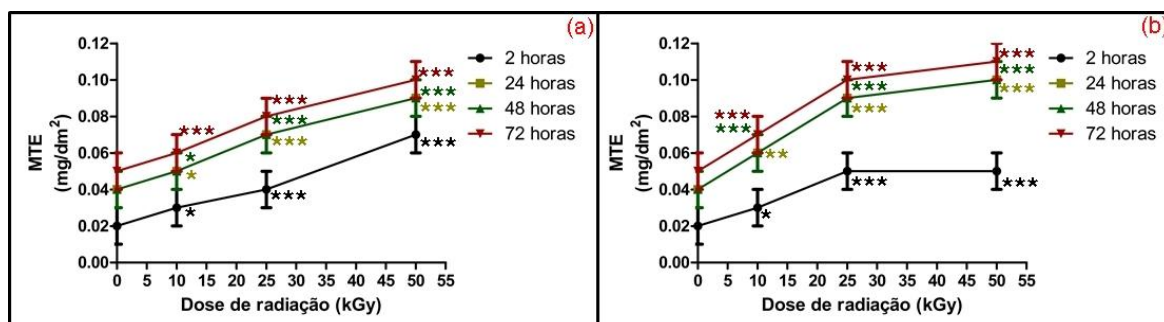
Os resultados da quantificação de MTE das amostras de filmes de PVC não irradiados e irradiados com raios gama ou feixe de elétrons para o simulante C (solução hidro-alcoólica a 10% v/v) são expressos na figura 53.

A figura 53 ilustra que os resultados de resíduos de MTE para o simulante C apresentaram valores próximos à quantificação de resíduos de MTE

executada para o simulante B, o que indica que ambos os simulantes (B e C) possuem capacidade de extrair os possíveis migrantes de embalagens. O simulante C tem facilidade mais expressiva de extração de migrantes devido à sua menor polaridade em comparação à água destilada. Outra justificativa para os maiores valores de MTE da figura 53, é a maior capacidade de partição dos aditivos para o simulante C, o que intensifica os fenômenos de difusão e migração para a solução hidro-alcoólica a 10 % (v/v) (simulante C).

Assim como observado nas figuras 51 e 52, foi possível constatar que os valores de migrantes totais de embalagens são inferiores aos limites preconizados pela legislação vigente (8 mg/dm²).

Figura 53: Resíduos de migrantes totais de embalagens (MTE) (mg/dm²) das amostras de filmes de PVC para o simulante C, antes e após às irradiações.



T = 40 ± 1 °C; n = 5 replicatas; *,**,*** grau de diferença significativa em relação à amostra não irradiada, através do teste de Tuckey (p < 0,05).

A análise estatística dos resultados expressos pela figura 53 revelam que a irradiação (raios gama ou feixe de elétrons) com doses de radiação iguais ou superiores a 10 kGy ocasiona o aumento significativo da concentração de resíduos de migrantes totais de embalagens (p < 0,05) para todos os tempos de contato investigados (2 h, 24 h, 48 h e 72 h).

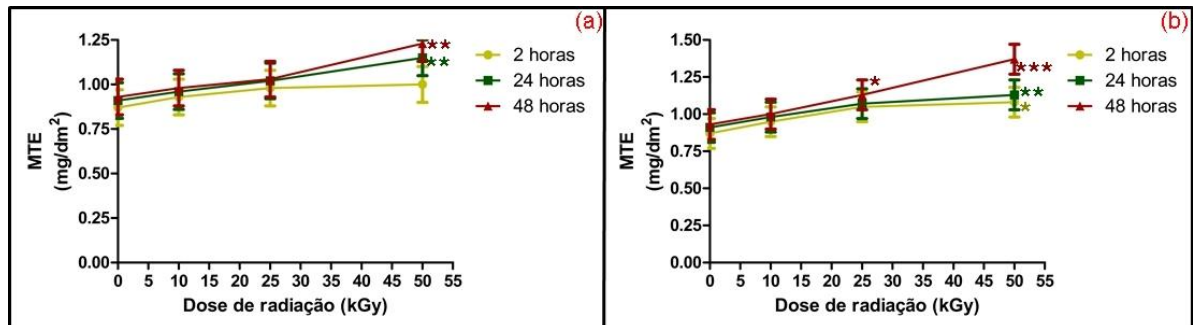
5.10.4 Quantificação de migrantes de embalagens para o simulante D

O uso do simulante de alimento etanol 95 % (simulante D) é responsável por aparentar o contato entre os filmes de PVC e alimentos como produtos cárneos de elevado teor de lipídios e queijos (Quadro 9). Estes produtos podem ser tratados com radiação ionizante, o que define que os fenômenos de difusão/migração de aditivos para estes alimentos pode ser observado.

A figura 54 mostra a análise de resíduos de MTE para os filmes de PVC

não irradiados e irradiados (raios gama e feixe de elétrons) para o simulante D (etanol 95 %), após os tempos de contato de até 48 horas.

Figura 54: Resíduos de migrantes totais de embalagens (MTE) (mg/dm^2) das amostras de filmes de PVC para o simulante D, antes e após às irradiações.



$T = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$; $n = 5$ replicatas; *,**,*** grau de diferença significativa em relação à amostra não irradiada, através do teste de Tuckey ($p < 0,05$).

A figura 54 mostra que os filmes de PVC não irradiados e irradiados (raios gama e feixe de elétrons) expostos em diferentes tempos de contato com o simulante D (etanol 95 %) apresentaram maiores concentrações de MTE em comparação aos simulantes aquosos (A, B e C). A maior migração de aditivos para o simulante D está provavelmente relacionada ao caráter menos polar do etanol 95 %. A menor polaridade do simulante D possibilita uma maior afinidade química com as moléculas de aditivos (plastificantes e estabilizantes) por suas estruturas químicas lipofílicas. Deste modo, verifica-se uma maior capacidade de extração dos aditivos para o simulante D. Assim, o uso de embalagens plásticas de PVC na estocagem de alimentos com natureza preponderantemente lipídica é a situação mais crítica para a ocorrência do fenômeno de migração de aditivos.

Nota-se, ainda, na figura 54, que a migração dos aditivos (plastificantes e estabilizantes) para o simulante D ocorreu, de forma mais expressiva, nas primeiras duas horas de contato entre o material de embalagem e o meio simulante. Os resultados obtidos para os tempos de contato de 24 h e 48 h indicam a redução da capacidade de difusão dos aditivos em decorrência da maior saturação do meio simulante D com concentrações elevadas de migrantes de embalagens.

A análise estatística dos dados obtidos para a quantificação de resíduos de MTE evidenciou que a irradiação (raios gama ou feixe de elétrons) dos filmes

de PVC com doses de radiação de 50 kGy proporcionou o aumento significativo da concentração de MTE no simulante D ($p < 0,05$). A irradiação nas doses de radiação de 10 kGy (raios gama e feixe de elétrons) e 25 kGy (raios gama) não ocasionou o incremento significativo dos MTE ($p > 0,05$). Em contrapartida, a irradiação com feixe de elétrons nas doses de radiação de 25 kGy mediou a elevação significativa da migração de aditivos ($p < 0,05$), o que sugere que a irradiação com feixe de elétrons nas doses de radiação investigadas promoveu maior influência no processo de migração dos aditivos provenientes dos filmes de PVC usados na embalagem de alimentos.

Os resultados obtidos no presente estudo estão de acordo com os dados expressos por Zygoura et al. (2007), Zygoura et al. (2011a) e Zygoura et al. (2011b).

5.11 Aplicação do método isoconversional de Flynn-Wall-Ozawa

O uso do método isoconversional de Flynn-Wall-Ozawa foi executado para avaliar a influência da irradiação (raios gama ou feixe de elétrons) na primeira e na segunda etapas de decomposição térmica dos filmes de PVC, através de um estudo cinético para determinar a energia de ativação aparente dos processos.

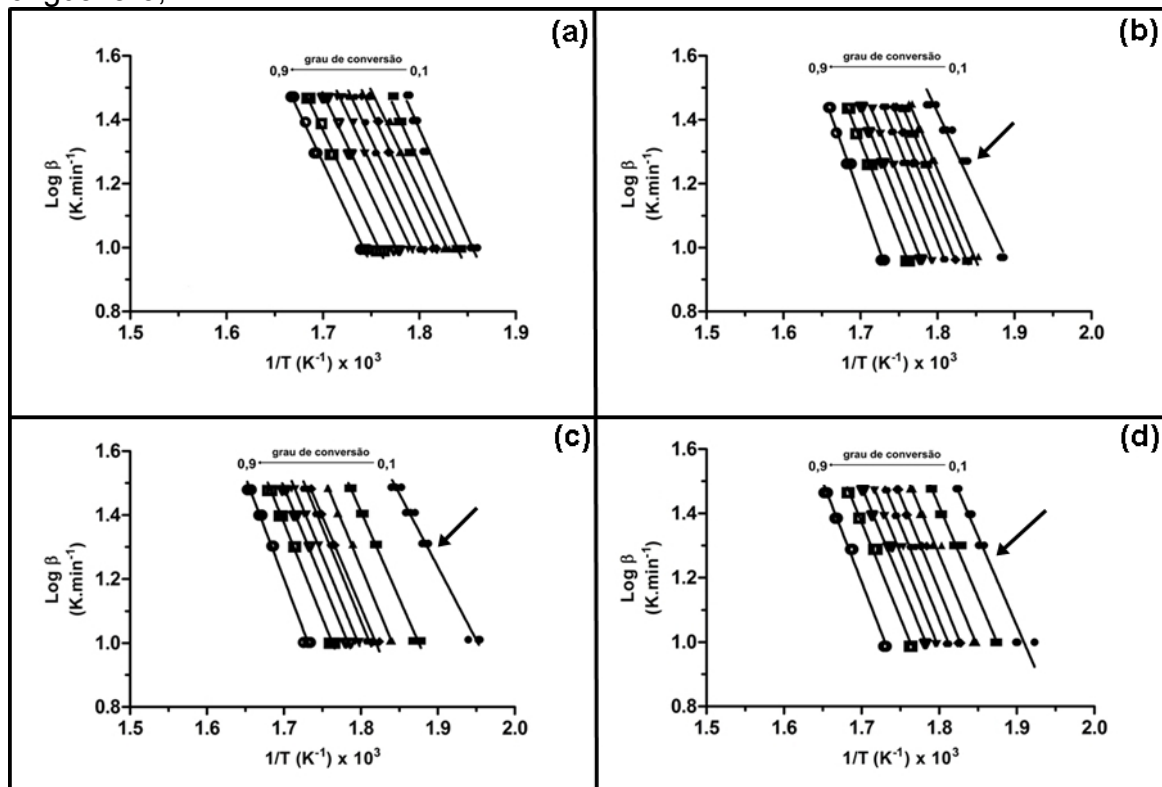
A análise termogravimétrica (TGA) em diversas taxas de aquecimento (10 K/min, 20 K/min, 25 K/min e 30 K/min) foi empregada para a avaliação das etapas de eliminação de plastificantes (primeira etapa de degradação térmica) e eliminação de HCl (segunda etapa de degradação térmica) considerando que essas reações são classificadas como processos cinéticos de primeira ordem, ou seja, onde existe uma proporcionalidade entre a taxa de conversão dos reagentes e a constante de velocidade. Os cálculos dos graus de conversão (α), em intervalos entre 0,1 a 0,9, foram empregados usando, exclusivamente, os dados obtidos para as duas primeiras etapas de degradação térmica do material. Os graus de conversão (α) iguais a 0,9 e 1,0 não foram usados nos cálculos das energias de ativação aparentes parciais devido à influência do processo de rearranjo de polímeros e ciclização (terceira etapa de decomposição térmica) nos

valores numéricos obtidos experimentalmente. O modelo isoconversional de FWO não foi aplicado no estudo da cinética de degradação térmica da terceira etapa de decomposição dos filmes de PVC devido às reações de ciclização de polienos serem descritas por modelos cinéticos de terceira ordem, ou seja, através de modelos matemáticos polinomiais.

Desse modo, as energias de ativação aparentes observadas para o grau de conversão igual a 0,1 foram relacionadas à etapa de eliminação de plastificantes e os graus de conversão entre 0,2 a 0,8 foram empregados no cálculo das energias de ativação aparentes associadas às reações de desidrocloração.

As curvas isoconversionais que correlacionam o logaritmo decimal da taxa de aquecimento ($\log \beta$) *versus* o recíproco da temperatura absoluta ($1/T$) multiplicado por 1000 para cada grau de conversão (α) (0,1 a 0,9) obtidos para os filmes de PVC não irradiados e irradiados com raios gama são expressos na figura 55.

Figura 55: Curvas isoconversionais obtidas para os filmes de PVC não irradiados e irradiados com raios gama. (a) Não irradiado; (b) 10 kGy; (c) 25 kGy; (d) 50 kGy. Indicação das curvas com α igual a 0,1.



É possível observar na figura 55 que as curvas isoconversionais obtidas para os filmes de PVC não irradiados e irradiados com raios gama apresentam alinhamento paralelo, o que sugere a adequação do modelo isoconversional FWO no estudo cinético proposto. Além disso, pode-se verificar nas figuras 55 (b), 55 (c) e 55 (d), referentes aos filmes de PVC irradiados com raios gama que a curva isoconversional para o grau de conversão igual a 0,1 demonstra maior deslocamento em comparação às outras curvas isoconversionais geradas.

Posteriormente, foram analisados os coeficientes de correlação (R^2) obtidos para cada curva isoconversional em função da variação do grau de conversão. Os resultados dos coeficientes de correlação (R^2) gerados pela aplicação do modelo isoconversional FWO para os filmes de PVC não irradiados e irradiados com raios gama é expresso pela tabela 6.

Tabela 6: Relação entre os graus de conversão (α) e os coeficientes de correlação (R^2) das curvas isoconversionais para os filmes de PVC não irradiados e irradiados com raios gama.

Grau de conversão (α)	Coeficiente de correlação (R^2) Dose de Radiação(kGy)			
	0 kGy	10 kGy	25 kGy	50 kGy
0,1	0,983	0,974	0,989	0,970
0,2	0,983	0,994	0,992	0,989
0,3	0,992	0,993	0,996	0,990
0,4	0,991	0,993	0,996	0,992
0,5	0,992	0,995	0,995	0,992
0,6	0,993	0,997	0,995	0,993
0,7	0,994	0,996	0,995	0,993
0,8	0,993	0,995	0,994	0,994
0,9	0,993	0,995	0,992	0,992

Os dados da tabela 6 evidenciam que os coeficientes de correlação das curvas isoconversionais dos filmes de PVC não irradiados exibiram valores entre 0,983 e 0,994. O comportamento paralelo das curvas isoconversionais e a observação de valores de R^2 próximos a 0,999 indicam que o método isoconversional de FWO pode ser aplicado com adequação matemática satisfatória (YAO et al., 2008) no estudo cinético da decomposição térmica dos filmes de PVC não irradiados.

A tabela 6 mostra ainda que os coeficientes de correlação obtidos para as curvas isoconversionais dos filmes de PVC irradiados com raios gama

demonstraram variações próximas (0,970 a 0,997) aos dados obtidos para os filmes de PVC não irradiados, o que justifica a adequação da aplicação do modelo FWO no presente estudo.

A tabela 7 e a figura 56 ilustram os resultados dos cálculos das energias de ativação aparente (E_a) para os filmes de PVC não irradiados e irradiados com raios gama, através do coeficiente angular das curvas isoconversionais pela relação matemática proposta pela equação 7.

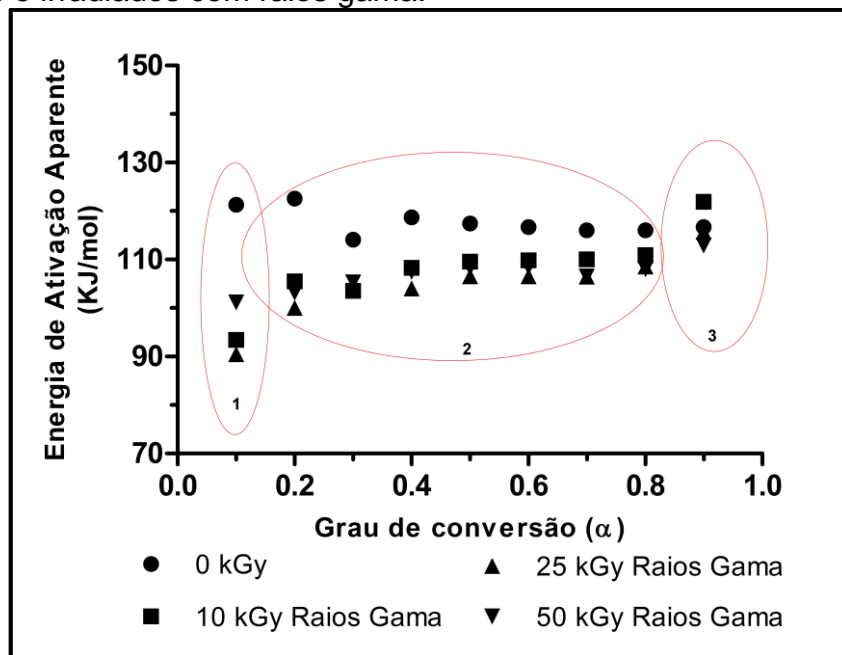
Tabela 7: Relação entre os graus de conversão (α) e a E_a aparente obtidas pelo método FWO para as etapas de decomposição térmica dos filmes de PVC não irradiados e irradiados com raios gama.

Grau de conversão (α)	Energia de Ativação Aparente (KJ/mol) Dose de radiação (kGy)			
	0 kGy	10 kGy	25 kGy	50 kGy
0,1	121,3	93,4	90,5	101,2
0,2	122,6	105,5	100,0	103,2
0,3	114,1	103,6	104,5	105,3
0,4	118,7	108,3	104,0	107,5
0,5	117,4	109,6	106,6	108,3
0,6	116,7	109,8	106,6	108,4
0,7	116,0	110,0	106,5	106,5
0,8	116,0	110,9	108,6	108,0
0,9	116,7	121,9	115,7	112,9

É possível verificar pela análise da tabela 7 e da figura 56 que as energias de ativação aparentes para os graus de conversão entre 0,2 e 0,8 demonstraram pequenas variações para essa faixa de grau de conversão investigada. As pequenas variações estatísticas dos valores de E_a aparentes sugerem que a segunda etapa da degradação térmica dos filmes de PVC não irradiados e irradiados com raios gama não é composta por reações paralelas ou micro estágios.

A tabela 7 e a figura 56 demonstram ainda que foi observada uma redução da energia de ativação aparente ($\alpha = 0,1$) para a primeira etapa de decomposição térmica do PVC (eliminação de plastificantes) após a irradiação gama, o que está de acordo com os dados obtidos durante a avaliação das propriedades térmicas e nos ensaios de investigação de migrantes de embalagens, devido à maior facilidade de perda dos plastificantes induzida pela interação entre a radiação gama e os filmes de PVC.

Figura 56: Variações das energias de ativação aparentes em função dos graus de conversão obtidos através do método FWO para os filmes de PVC não irradiados e irradiados com raios gama.



A figura 56 expõe o comportamento dos valores de energia de ativação aparente dos filmes de PVC não irradiados e irradiados com raios gama pela variação do grau de conversão (0,1 a 0,9). A partir da interpretação do comportamento dos dados da figura 56, é possível classificar a decomposição térmica dos filmes de PVC, antes e após a irradiação gama, em três estágios (círculos da figura 56).

- 1) Perda por volatilização de plastificantes e/ou compostos oxidados de baixa massa molecular formados durante a irradiação gama. A volatilização é observada em baixas temperaturas, ou seja, nos valores de graus de conversão iguais a 0,1.
- 2) Processo de desidrocloração que ocorre de forma mais evidente entre os graus de conversão de 0,2 a 0,8.
- 3) O terceiro estágio refere-se às reações de desidrocloração paralelamente ao início da reação de rearranjo e ciclização dos polímeros, formados pela desidrocloração do PVC. Essa reação aumenta, possivelmente, a energia de ativação aparente para graus de conversão igual ou superiores a 0,9.

A tabela 8 exibe o resultado da análise estatística, através do teste de Tuckey, da energia de ativação da segunda etapa de decomposição térmica dos filmes de PVC não irradiados e irradiados com raios gama.

Tabela 8: Análise estatística dos valores das energias de ativação totais da segunda etapa de decomposição térmica dos filmes de PVC não irradiados e irradiados com raios gama.

Dose de radiação (kGy)	Energia de Ativação Aparente (KJ/mol)
0 kGy	117,4 ± 2,7 ^a
10 kGy	108,2 ± 2,7 ^b
25 kGy	105,3 ± 2,8 ^b
50 kGy	106,7 ± 1,9 ^b

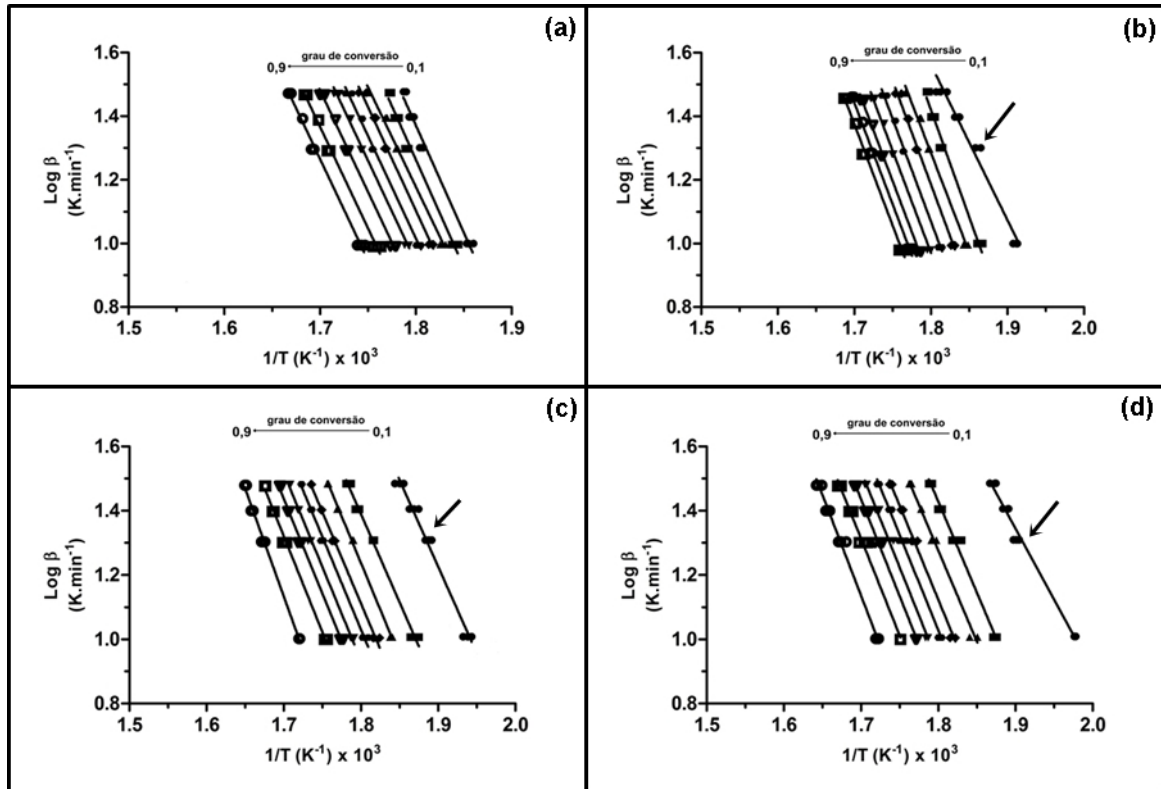
*Resultados expressos em média ± desvio padrão; letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ($p < 0,05$), através do teste de Tuckey.

Observa-se na tabela 8 que a energia de ativação aparente (E_a) do processo de desidrocloração variou entre $105,3 \pm 2,8$ KJ/mol e $117,4 \pm 2,7$ KJ/mol. Os valores obtidos para a E_a das amostras não irradiadas e irradiadas com raios gama estão de acordo com a faixa de valor proposta por Seguchi et al. (2011) para processos de degradação térmica de polímeros em altas temperaturas (100 – 150 KJ/mol).

As energias de ativação aparente para a etapa de desidrocloração dos filmes de PVC irradiados com raios gama ($105,3 \pm 2,8$ KJ/mol a $108,2 \pm 2,7$ KJ/mol) sofreram redução significativa ($p < 0,05$) em comparação aos filmes de PVC não irradiados ($117,4 \pm 2,7$ KJ/mol). Os resultados da tabela 8 comprovam, do ponto de vista estatístico, que a segunda etapa de decomposição térmica das amostras irradiadas com raios gama apresenta uma menor barreira energia para sua ocorrência, em comparação às amostras não irradiadas, ou seja, os processos de desidrocloração tornam-se facilitados após a irradiação gama. Este relato confirma os dados obtidos para as análises das propriedades ópticas, térmicas e químicas das amostras irradiadas com raios gama.

As curvas isoconversionais obtidas para cada grau de conversão (α) (0,1 a 0,9) na aplicação do modelo isoconversional FWO para os filmes de PVC não irradiados e irradiados com feixe de elétrons são expressos na figura 57.

Figura 57: Curvas isoconversionais obtidas para os filmes de PVC não irradiados e irradiados com feixe de elétrons. (a) Não irradiado; (b) 10 kGy; (c) 25 kGy; (d) 50 kGy. Setas – indicação das curvas isoconversionais com α igual a 0,1.



Os dados ilustrados pela figura 57 indicam tendência similar ao comportamento demonstrado para os filmes de PVC irradiados com raios gama (Figura 55). Então, a figura 57 indica o paralelismo das curvas isoconversionais para todos os graus de conversão investigados (0,1 a 0,9) e o afastamento da curva que descreve o comportamento no grau de conversão igual a 0,1, sugerindo, novamente, que o grau de conversão igual a 0,1 descreve a reação de eliminação de plastificantes, sendo os graus de conversão superiores (0,2 a 0,8) aplicados à descrição da segunda etapa de decomposição térmica dos filmes de PVC irradiados com feixe de elétrons.

A tabela 9 que mostra os valores dos coeficientes de correlação (R^2) das curvas isoconversionais para toda a faixa de graus de conversão (0,1 a 0,9) também apresenta comportamento similar ao reportado para os filmes de PVC irradiados com raios gama. Deste modo, o grau de conversão (α) igual a 0,1

demonstrou valores de R^2 ligeiramente inferiores aos coeficientes de correlação de graus de conversão superiores (0,2 a 0,9).

Tabela 9: Relação entre os graus de conversão (α) e os coeficientes de correlação (R^2) das curvas isoconversionais de FWO para os filmes de PVC não irradiados e irradiados com feixe de elétrons.

Grau de conversão (α)	Coeficiente de Correlação (R^2) Dose de Radiação (kGy)			
	0 kGy	10 kGy	25 kGy	50 kGy
0,1	0,983	0,974	0,980	0,985
0,2	0,983	0,983	0,992	0,989
0,3	0,992	0,991	0,998	0,991
0,4	0,991	0,991	0,995	0,993
0,5	0,992	0,992	0,995	0,993
0,6	0,993	0,993	0,996	0,992
0,7	0,994	0,993	0,995	0,992
0,8	0,993	0,993	0,995	0,991
0,9	0,993	0,993	0,997	0,988

A tabela 9 mostra que os coeficientes de correlação obtidos para os filmes de PVC irradiados com feixe de elétrons apresentaram valores entre 0,974 e 0,997, considerados satisfatórios na adequação do modelo isoconversional de FWO para o estudo cinético proposto, conforme exposto por Yao et al. (2008).

A tabela 10 e a figura 58 demonstram os resultados dos cálculos das energias de ativação aparente (E_a) para os filmes de PVC não irradiados e irradiados com feixe de elétrons.

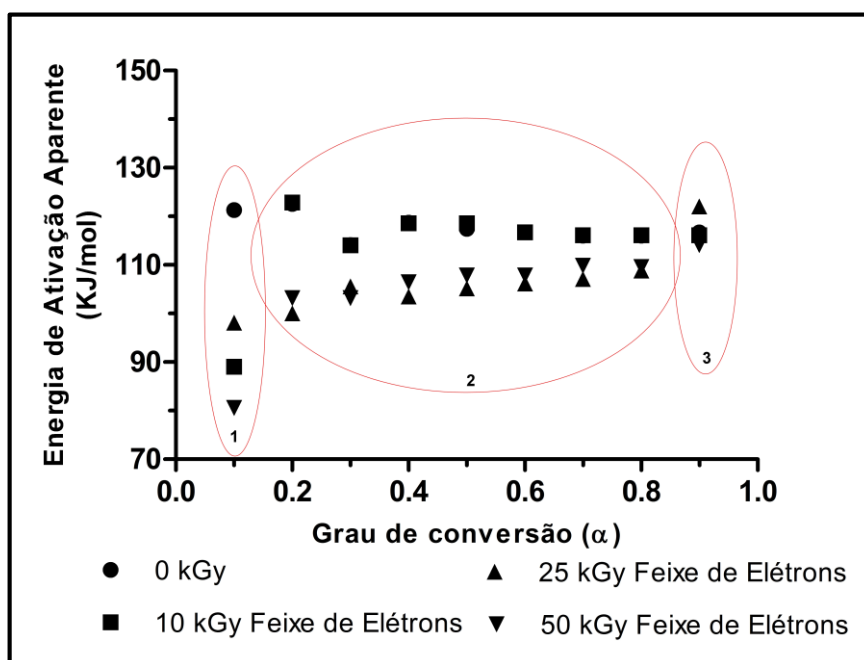
Tabela 10: Relação entre os graus de conversão (α) e a E_a aparente obtidas através do método isoconversional de FWO para a primeira etapa de decomposição térmica para as amostras irradiadas com feixe de elétrons.

Grau de conversão (α)	Energia de Ativação Aparente (KJ/mol) Dose de Radiação (kGy)			
	0 kGy	10 kGy	25 kGy	50 kGy
0,1	121,3	89,0	98,1	80,6
0,2	122,6	122,8	100,0	103,2
0,3	114,1	114,0	105,6	103,2
0,4	118,7	118,6	103,5	106,4
0,5	117,4	118,6	105,2	107,8
0,6	116,7	116,7	106,2	107,8
0,7	116,0	116,1	107,1	109,8
0,8	116,0	116,1	108,8	109,6
0,9	116,7	116,1	122,0	114,1

A tabela 10 demonstra que, assim como reportado para as amostras após

a irradiação gama, as energias de ativação aparente para o grau de conversão igual a 0,1 evidenciaram valores inferiores (80,6 a 98,1 KJ/mol) aos valores de energias de ativação aparente para graus de conversão entre 0,2 a 0,9 (100 a 122,8 KJ/mol). Desta maneira, pode-se afirmar, novamente, a existência dos mesmos três estágios (Figura 58) discutidos para a cinética de degradação térmica das amostras irradiadas com raios gama, conforme expresso anteriormente na interpretação da figura 56.

Figura 58: Variações das energias de ativação aparentes em função dos graus de conversão obtidos através do método FWO para os filmes de PVC não irradiados e irradiados com feixe de elétrons.



A análise estatística dos resultados obtidos durante o uso do método isoconversional de FWO para o cálculo da energia de ativação da segunda etapa de decomposição térmica dos filmes de PVC não irradiados e irradiados com feixe de elétrons é mostrada na tabela 11.

A aplicação do teste de Tuckey, em nível de significância de 5 %, revelou que as energias de ativação relacionadas ao segundo estágio de decomposição térmica dos filmes de PVC irradiados com feixe de elétrons nas doses de radiação de 25 e 50 kGy sofreram redução significativa do ponto de vista estatístico em comparação aos valores obtidos para os filmes de PVC não irradiados e irradiados com feixe de elétrons na dose de radiação de 10 kGy.

Tabela 11: Análise estatística dos valores das energias de ativação aparente da segunda etapa de decomposição térmica dos filmes de PVC não irradiados e irradiados com feixe de elétrons.

Dose de radiação (kGy)	Energia de ativação aparente (KJ/mol)
0 kGy	117,4 ± 2,7 ^a
10 kGy	117,6 ± 2,8 ^a
25 kGy	105,2 ± 2,8 ^b
50 kGy	106,8 ± 2,7 ^b

*Resultados expressos em média ± desvio padrão; letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ($p < 0,05$), através do teste de Tuckey.

Assim, as amostras irradiadas com feixe de elétrons em doses de radiação iguais ou superiores a 25 kGy exibiram maior tendência às reações de desidrocloração, o que está de acordo com os dados obtidos durante a investigação das propriedades ópticas, térmicas e químicas, após a irradiação com feixe de elétrons.

5.12 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

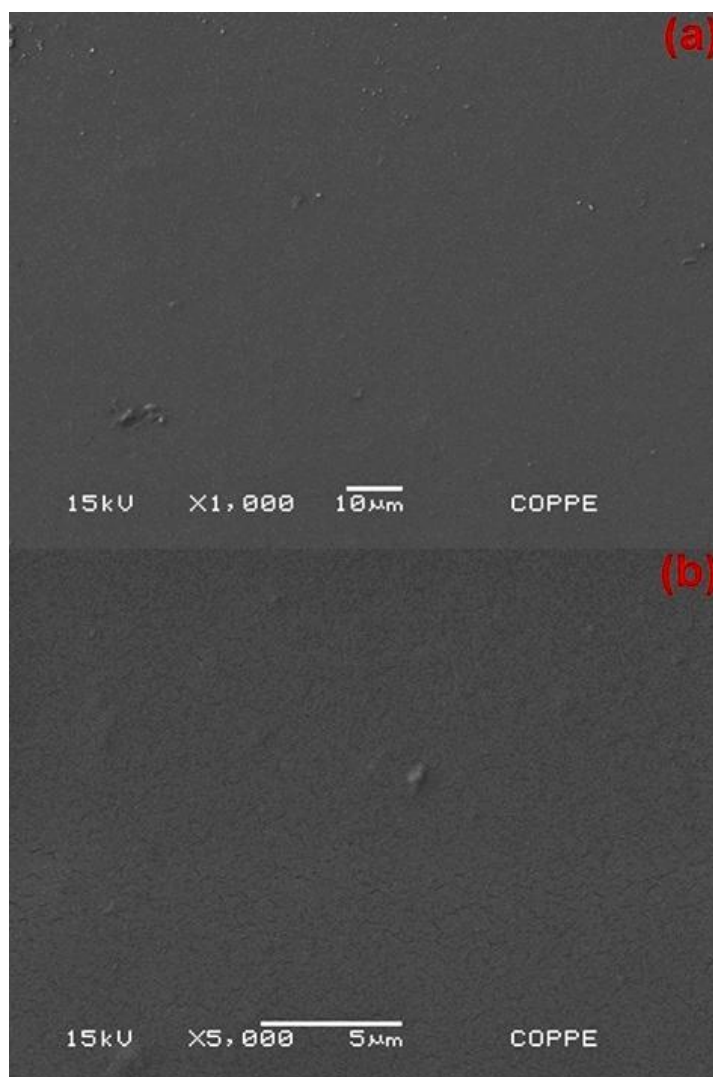
A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi usada com objetivo de investigar a presença de possíveis poros, fissuras ou rachaduras na superfície das amostras de filmes de PVC não irradiados e irradiados (raios gama ou feixe de elétrons). A investigação de modificações morfológicas na superfície das embalagens de alimentos irradiados é fundamental na garantia da eliminação da possibilidade de contaminação microbiana pela passagem de micro-organismos deteriorantes e/ou patogênicos por possíveis poros, fissuras ou rachaduras que tenham dimensões superiores aos poros das membranas usadas em processos de microfiltração (0,1 a 10 μm).

A figura 59 mostra as fotomicrografias obtidas por MEV, nos aumentos de 1000 x e 5000 x, para a análise da superfície dos filmes de PVC não irradiados.

A análise da figura 59 demonstra que não foi evidenciada a presença de poros, fissuras ou rachaduras, o que mostra que os filmes de PVC não irradiados apresentaram superfície íntegra e com aspecto homogêneo. Deste modo, a investigação dos múltiplos campos das amostras não irradiadas revelou a inexistência de modificações morfológicas que poderiam comprometer a

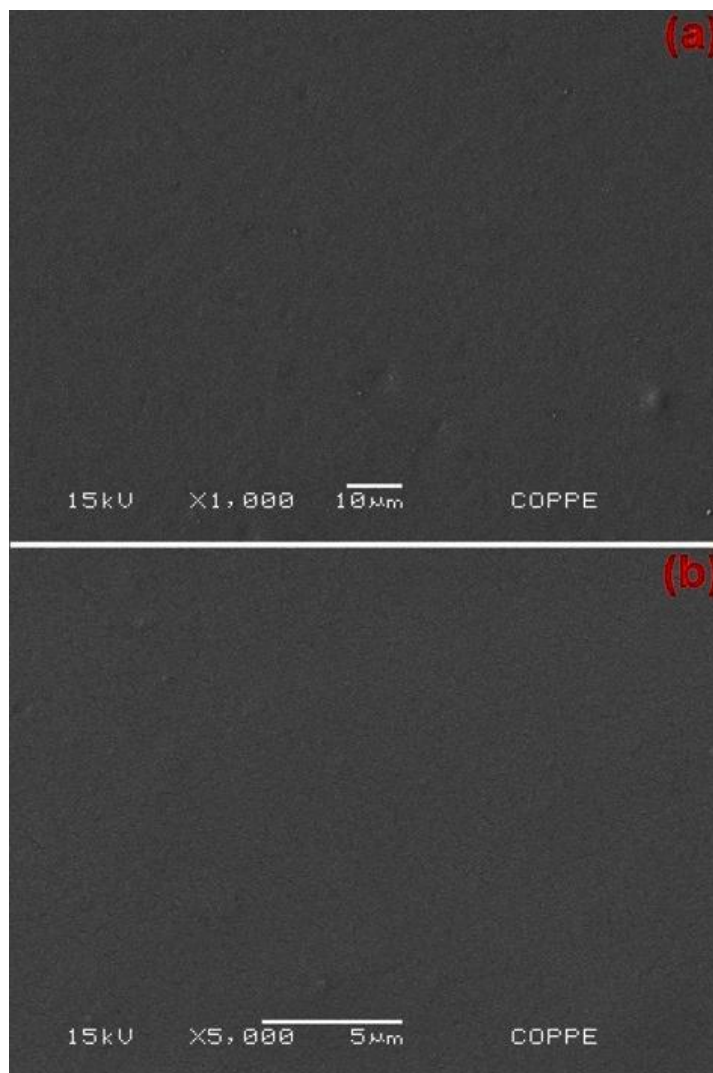
segurança e a qualidade dos alimentos embalados através do uso dos filmes de PVC.

Figura 59: Fotomicrografias da superfície dos filmes de PVC não irradiados. (a) 1000 x; (b) 5000 x



As figuras 60 e 61 mostram as fotomicrografias obtidas por MEV, nos aumentos de 1000 x e 5000 x, para a análise da superfície dos filmes de PVC irradiados com raios gama nas doses de radiação de 25 kGy e 50 kGy, respectivamente.

Figura 60: Fotomicrografias da superfície das amostras de filmes de PVC irradiados com raios gama nas doses de radiação de 25 kGy. (a)1000 x; (b) 5000x.

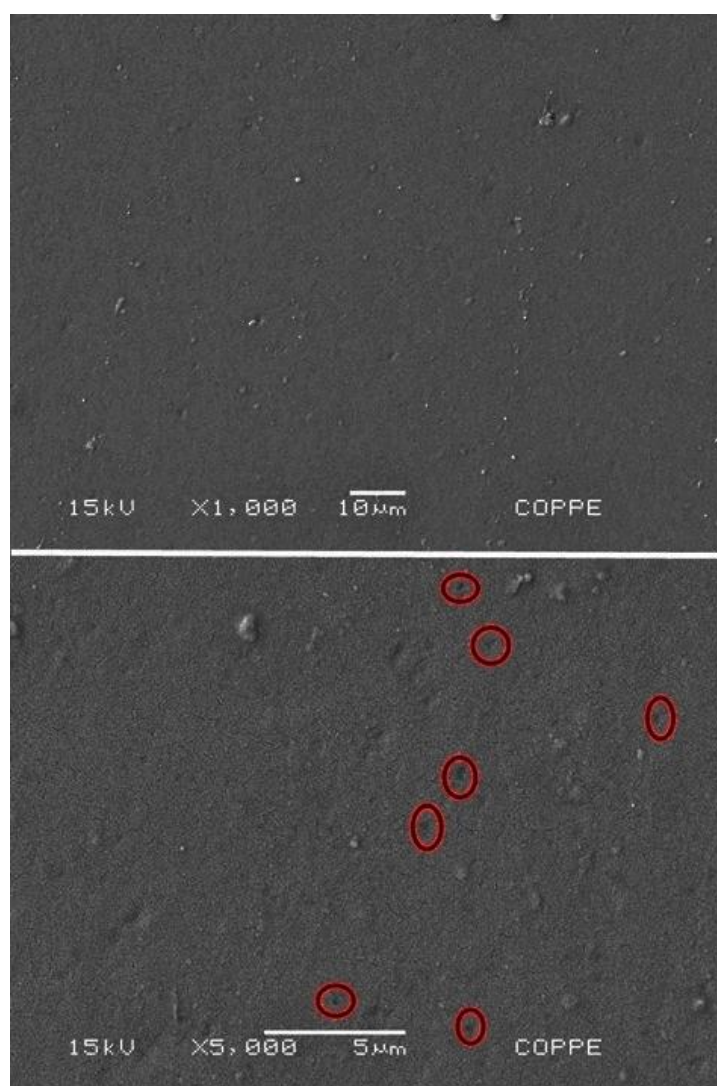


A análise das figuras 60 e 61 demonstra que não foi evidenciada a presença de poros, fissuras ou rachaduras, o que mostra que os filmes de PVC irradiados com raios gama apresentam superfície íntegra e com aspecto homogêneo. Deste modo, a investigação dos múltiplos campos das amostras irradiadas com raios gama revelou a inexistência de modificações morfológicas que poderiam comprometer a segurança e a qualidade dos alimentos embalados através do uso dos filmes de PVC.

A figura 61 demonstra modificações morfológicas superficiais como regiões de amassamento provavelmente relacionadas ao comportamento do filme de PVC. Além disso, foi possível observar a formação de esferas de

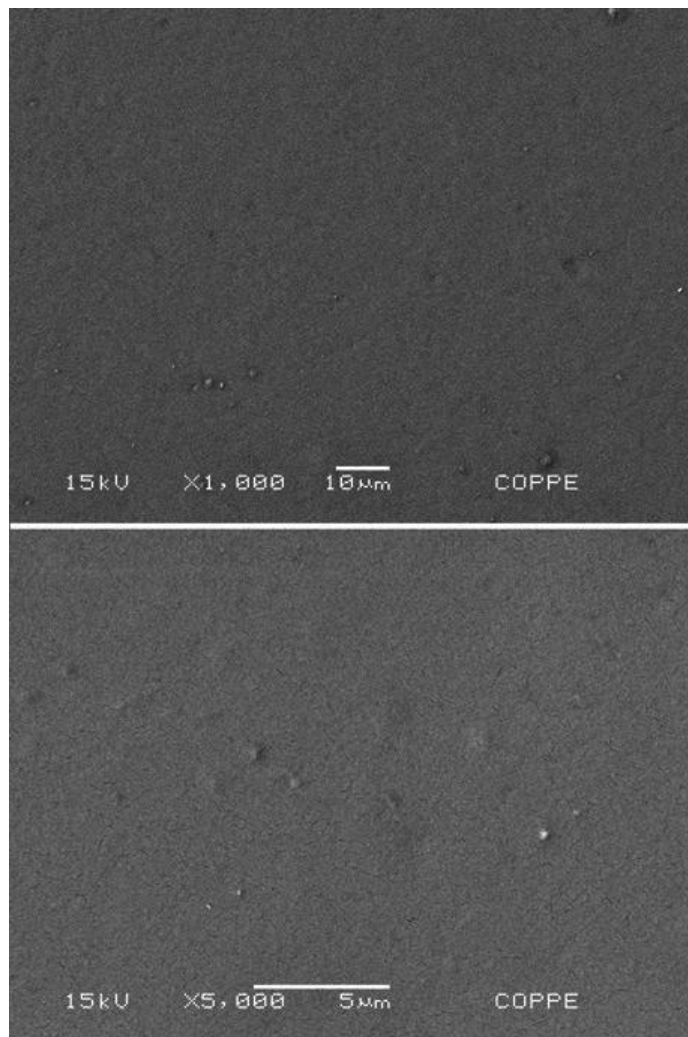
coloração escura, provavelmente vinculadas ao processo de migração de aditivos para as regiões mais externas dos filmes de PVC irradiados na dose de radiação de 50 kGy. A migração de aditivos foi identificada em amostras de filmes de PVC não irradiadas estudadas por Madaleno et al. (2009).

Figura 61: Fotomicrografias da superfície das amostras de filmes de PVC irradiados com raios gama nas doses de radiação de 50 kGy. (a)1000x; (b)5000x.



As figuras 62 e 63 mostram as fotomicrografias obtidas por MEV, nos aumentos de 1000 x e 5000 x, para a análise da superfície dos filmes de PVC irradiados com feixe de elétrons nas doses de radiação de 25 kGy e 50 kGy, respectivamente.

Figura 62: Fotomicrografias da superfície das amostras de filmes de PVC irradiados com feixe de elétrons nas doses de radiação de 25 kGy. (a)1000x; (b) 5000x.



A análise das figuras 62 e 63 mostra que não foi verificada a presença de poros, fissuras ou rachaduras na superfície dos filmes de PVC irradiados com feixe de elétrons. Deste modo, a investigação revelou a inexistência de modificações morfológicas que poderiam comprometer a segurança e a qualidade dos alimentos embalados através do uso dos filmes de PVC.

A figura 63 obtida para a amostra irradiada com feixe de elétrons na dose de radiação de 50 kGy mostra modificações morfológicas superficiais como regiões de amassamento que não demonstraram rompimento dos filmes de PVC. Além disso, foi possível observar também a formação de esferas de coloração escura, provavelmente vinculadas ao processo de migração de aditivos para as regiões mais externas dos filmes de PVC irradiados na dose de radiação de 50 kGy, conforme descrito por Madaleno et al. (2009).

Figura 63: Fotomicrografias da superfície das amostras de filmes de PVC irradiados com FE nas doses de radiação de 50 kGy. (a)1000x; (b) 5000 x.



As figuras 60, 61, 62 e 63 comprovam que a irradiação não compromete a micro-estrutura dos filmes de PVC, o que garante a manutenção da função de proteção da embalagem de alimento perante possíveis micro-organismos e processos de reinfestação do produto.

6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados do trabalho foram sumarizadas as seguintes conclusões:

- O tratamento dos filmes de PVC com raios gama ou feixe de elétrons, nas doses de radiação de até 50 kGy, não resultou em modificações micro-estruturais do material de embalagem. A manutenção da integridade dos filmes de PVC irradiados é fundamental para a inexistência de contaminação microbiana após o processo de irradiação, o que garante a segurança dos alimentos irradiados acondicionados no material de embalagem investigado.
- A irradiação utilizada não gerou modificações substanciais nas características macroscópicas dos filmes de PVC, tais como, transparência e amarelamento detectáveis a olho nu do material de embalagem investigado. Todavia, exibiram aumento do amarelamento detectável pela elevação da absorbância em baixos comprimentos de onda (iguais ou inferiores a 400 nm), o que reflete a ocorrência de reações radiolíticas, após o tratamento com altas doses de radiação ionizante (superiores a 10 kGy).
- A análise termogravimétrica dos filmes de PVC, irradiados com altas doses (10 kGy, 25 kGy e 50 kGy), resultou na redução das temperaturas iniciais de degradação referentes ao primeiro estágio de decomposição térmica do PVC. Isso reduz a resistência dos filmes de PVC aos processos de desidrocloração e eliminação de plastificantes por volatilização. A segunda etapa de decomposição térmica do PVC, referente ao processo de ciclização de polienos, apresentou modificações pouco expressivas. A técnica de calorimetria diferencial de varredura identificou variações pouco expressivas dos valores de temperatura de transição vítrea, indicando discretos fenômenos de cisão e reticulação das cadeias de PVC.
- As propriedades elétricas das amostras antes e após às irradiações foi satisfatoriamente executada pelo método eletrométrico direto. A

irradiação dos filmes de PVC com feixe de elétrons promoveu modificações discretas das propriedades elétricas, com doses de até 50 kGy. A irradiação gama não resultou em alterações do comportamento elétrico dos filmes de PVC.

- O monitoramento das propriedades químicas dos filmes de PVC irradiados revelou o surgimento de bandas características do processo de degradação radiolítica oxidativa. A análise das bandas das amostras irradiadas indicou processos de desidrocloração que são intensificados, após o tratamento com radiação ionizante.
- A análise química das amostras não irradiadas e irradiadas foi executada a partir da técnica de EDS acoplada ao MEV. Os resultados das concentrações dos elementos oxigênio e cloro revelaram que o tratamento dos filmes de PVC com radiação ionizante promoveu o aumento da concentração de oxigênio com decréscimo da concentração de cloro. Ambas as modificações químicas detectadas são compatíveis com os processos de degradação radiolítica oxidativa e reações de desidrocloração.
- O teste de exsudação de migrantes de embalagens provenientes dos filmes de PVC irradiados não indicou resultados detectáveis.
- A avaliação dos migrantes totais de embalagens de PVC demonstrou que as amostras irradiadas (raios gama ou feixe de elétrons) com doses de radiação de 25 kGy e 50 kGy apresentaram valores significativamente maiores ($p < 0,05$) de migrantes totais de embalagem para todos os simulantes de alimentos investigados.
- A aplicação do método isoconversional FWO comprovou que os filmes de PVC apresentaram redução da energia de ativação do primeiro estágio de decomposição térmica do material (eliminação de plastificantes) após às irradiações. A análise estatística da energia de ativação aparente da segunda etapa de decomposição térmica (desidrocloração) dos filmes de PVC irradiados demonstrou a redução significativa da E_a aparente ($p < 0,05$) após a irradiação com doses iguais ou superiores a 25 kGy.

7. TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados do trabalho foram propostos os seguintes trabalhos futuros:

- Investigação dos efeitos dos raios-X na microestrutura e nas propriedades dos filmes de PVC usados como embalagem de alimentos.
- Determinação da dose de radiação ionizante (raios gama ou feixe de elétrons) capaz de ocasionar a formação de poros, fissuras ou rachaduras nos filmes de PVC usados como embalagem de alimentos.
- Aplicação de outros modelos isoconversionais para o estudo da cinética de decomposição térmica dos filmes de PVC usados como materiais de embalagem, após o tratamento com radiação ionizante, na forma de raios-X.
- Investigação dos efeitos das micro-ondas no perfil de migrantes totais de embalagens dos filmes plásticos de PVC.
- Investigação da migração de aditivos para amostras reais de alimentos como produtos frescos e minimamente processados, embalados com filmes de PVC, antes e após a irradiação.
- Avaliação das propriedades mecânicas dos filmes de PVC usados como embalagem de alimentos, antes e após a irradiação.
- Avaliação dos efeitos da radiação ionizante (raios gama e feixe de elétrons) na permeabilidade gasosa dos filmes de PVC.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIPLAST. **Conceitos básicos sobre materiais plásticos**. p. 50, 2014.
- ABOULKAS, A.; HARFI, K. EL. Study of the kinetics and mechanisms of thermal decomposition of Moroccan Tarfaya oil shale and its kerogen. **Oil Shale**, v. 25, n. 4, p. 426–443, 2008.
- AHMAD, Z. et al. Morphology, thermal stability and visco-elastic properties of polystyrene-poly(vinyl chloride) blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 6, p. 1025–1033, 2007.
- AL-MALAICA, S. Mechanisms of antioxidant action and stabilisation technology-The Aston experience. **Polymer Degradation and Stability**, v. 34, n. 1–3, p. 1–36, 1991.
- AOUACHRIA, K. et al. The effect of di-(2-ethyl hexyl) phthalate (DOP) as plasticizer on the thermal and mechanical properties of PVC/PMMA blends. **Polimeros**, v. 24, n. 4, p. 428–433, 2014.
- ARIMOTO, S. et al. Development of new techniques for scanning electron microscope observation using ionic liquid. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 21, p. 6228–6234, 2008.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **Norma NBR 9198:2010 – Embalagem e acondicionamento – terminologia**. Rio de Janeiro, RJ, 2010.
- BACCARO, S. et al. Gamma Irradiation of Poly(Vinyl Chloride) for Medical Applications. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 208, n. 1–4, p. 195–198, 2003.
- BARÃO, M. Z. **Dossiê Técnico: Embalagens para produtos alimentícios**. Instituto de Tecnologia do Paraná, p. 1–31, 2011.
- BARTOLI, M. et al. Depolymerization of polystyrene at reduced pressure through a microwave assisted pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 113, p. 281–287, 2015.
- BELTRÁN, M. I. et al. Thermal decomposition behavior of crosslinked plasticized PVC. **Polymer Degradation and Stability**, v. 65, n. 1, p. 65-73, 1999.
- BENANIBA, M. et al. Stabilization of PVC by epoxidized sunflower oil in the presence of zinc and calcium stearates. **Polymer Degradation and Stability**, v. 82, n. 2, p. 245–249, 2003.
- BHATTACHARYA, A. Radiation and industrial polymers. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 25, n. 3, p. 371–401, 2000.
- BIANCHI, O. et al. Assessment of Avrami, Ozawa and Avrami-Ozawa equations for determination of EVA crosslinking kinetics from DSC measurements. **Polymer Testing**, v. 27, n. 6, p. 722–729, 2008.
- BIANCHI, O. et al. Kinetics of thermo-oxidative degradation of PS-POSS hybrid nanocomposite. **Polymer Testing**, v. 32, n. 4, p. 794–801, 2013.
- BIANCHI, O. et al. Avaliação da Degradação Não-Isotérmica de Madeira Através de Termogravimetria-TGA. v. xx, 2010.
- BISHAY, I. K. et al. Electrical, mechanical and thermal properties of polyvinyl chloride composites filled with aluminum powder. **Materials and Design**, v. 32, n. 1, p. 62–68, 2011.

- BONINI, M. et al. Extraction and gas chromatographic evaluation of plasticizers content in food packaging films. **Microchemical Journal**, v. 90, n. 1, p. 31–36, out. 2008.
- BRASKEM. Boletim Técnico. **Glossário de termos aplicados a polímeros**, p. 9, 2002.
- BRASKEM, E. M. et al. Estudo do Uso de Plastificantes de Fontes Renovável em Composições de PVC Study of the Use of Plasticizer from Renewable Sources in PVC Compositions. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 4, p. 263–270, 2009.
- BUCHALLA, R. et al. Characterization of volatile radiolysis products in radiation-sterilized plastics by thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry: Screening of six medical polymers. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 56, n. 3, p. 353–367, 1999.
- BUCHALLA, R. et al. Analysis of volatile radiolysis products in gamma-irradiated LDPE and polypropylene films by thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 52, n. 2, p. 251–269, 2000.
- BUENO-FERRER, C. et al. Characterization and thermal stability of poly(vinyl chloride) plasticized with epoxidized soybean oil for food packaging. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 11, p. 2207–2212, nov. 2010.
- BURGOS, N.; JIMÉNEZ, A. Degradation of poly(vinyl chloride) plasticized with non-phthalate plasticizers under sterilization conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 9, p. 1473–1478, 2009.
- BUSOLO, M. A.; LAGARON, J. M. Antioxidant polyethylene films based on a resveratrol containing Clay of Interest in Food Packaging Applications. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 6, p. 30–41, 2015.
- CÁCERES, C. A.; CANEVAROLO, S. V. Cisão de Cadeia na Degradação Termo-Mecânica do Poliestireno sob Múltiplas Extrusões Chain Scission in the Thermo Mechanical Degradation of Polystyrene under Multiple Extrusions. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 4, p. 348–352, 2008.
- CALCAGNO, C. I. W. et al. The effect of organic modifier of the clay on morphology and crystallization properties of PET nanocomposites. **Polymer**, v. 48, n. 4, p. 966–974, 2007.
- CALVO, W. A. P. et al. Electron beam accelerators-trends in radiation processing technology for industrial and environmental applications in Latin America and the Caribbean. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 81, n. 8, p. 1276–1281, 2012.
- CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Ciência dos polímeros**. 2ª Edição. São Carlos: Editora Artliber Ltda, 2006.
- CHIELLINI, F. et al. Perspectives on alternatives to phthalate plasticized poly(vinyl chloride) in medical devices applications. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 7, p. 1067–1088, jul. 2013.
- CHMIELEWSKI, A. G.; HAJI-SAEID, M. Radiation technologies: Past, present and future. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 71, n. 1–2, p. 16–20, 2004.
- CHMIELEWSKI, A. G. et al. Progress in radiation processing of polymers. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 236, n. 1–4, p. 44–54, 2005.
- CHYTIRI, S. et al. Determination of radiolysis products in gamma-irradiated multilayer barrier food packaging films containing a middle layer of recycled LDPE. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 77, n. 9, p. 1039–1045, 2008.

- CLOUGH, R. L. High-energy radiation and polymers: A review of commercial processes and emerging applications. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 185, n. 1–4, p. 8–33, 2001.
- COLOMBANI, J. et al. High doses gamma radiolysis of PVC: Mechanisms of degradation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 265, n. 1, p. 238–244, 2007.
- COLOMBANI, J. et al. ESR studies on poly(vinyl chloride) irradiated at medium and high doses. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 7, p. 1619–1628, 2006.
- COLTRO, L. et al. Plastic Materials Recycling: The Importance of the Correct Identification. **Polímeros**, v. 18, n. 2, p. 119–125, 2008.
- COLTRO, L. et al. Performance evaluation of new plasticizers for stretch PVC films. **Polymer Testing**, v. 32, n. 2, p. 272–278, 2013.
- COLTRO, L. et al. Migration of conventional and new plasticizers from PVC films into food simulants: A comparative study. **Food Control**, v. 44, p. 118–129, 2014.
- COSTA, L. et al. Radical formation induced by gamma radiation in poly(vinyl chloride) powder. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interaction with Materials and Atoms**, v. 215, n. 3-4, p. 471-478, 2004.
- COUTINHO, F. M. B. et al. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros**, v. 13, n. 1, p. 1–13, 2003.
- CROONENBORGH, B. et al. X-ray versus gamma irradiation effects on polymers. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 76, n. 11–12, p. 1676–1678, nov. 2007.
- DAINELLI, D. et al. Active and intelligent food packaging: legal aspects and safety concerns. **Trends in Food Science and Technology**, v. 19, n. SUPPL. 1, 2008.
- DANIELS, P. H. A brief overview of theories of PVC plasticization and methods used to evaluate PVC-plasticizer Interaction. **Journal of Vinyl & Additive Technology**, 2009.
- D'AQUINO, C. A. et al. A simplified mathematical model to predict PVC photodegradation in photobioreactors. **Polymer Testing**, v. 31, n. 5, p. 638–644, 2012.
- DAVENAS, J. et al. Stability of polymers under ionising radiation: The many faces of radiation interactions with polymers. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 191, n. 1–4, p. 653–661, 2002.
- DAVENAS, J.; THÉVENARD, P. Models of the hydrogen release from polymers under ion beam irradiation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 208, n. 1–4, p. 170–175, 2003.
- DA ROCHA, R. M. et al. Effect of electron beam radiation dose on the foam formation in pre-ceramic polymer. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 79, p. 301- 305, 2010.
- DA SILVA, F. F. et al. Effects of gamma irradiation on poly(vinyl chloride)/polystyrene blends: investigation of radiolytic stabilization and miscibility of the mixture. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 2199-2203, 2008.

- DA SILVA, M. et al. Polyvinylchloride (PVC) and natural rubber films plasticized with a natural polymeric plasticizer obtained through polyesterification of rice fatty acid. **Polymer Testing**, v. 30, n. 5, p. 478–484, 2011.
- DE SOUZA, I. G. et al. síntese , caracterização e avaliação na obtenção de biodiesel de catalisadores de cao e sno 2 suportados em ana brígida soares universidade estadual do norte fluminense-uenf biodiesel de catalisadores de CaO e SnO₂ suportados. **Quimica Nova**, v. 32, n. 1, p. 325–351, 2009.
- DEDAVID, B. A. et al. **Microscopia eletrônica de varredura - Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores**. 2007.
- DELLA LUCIA, S. M. et al. Fatores da embalagem de café orgânico torrado e moído na intenção de compra do consumidor. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 3, p. 485 – 491, 2007.
- DEMERTZIS, P. G. et al. Effects of gamma-irradiation on compositional changes in plastic packaging films. **Packaging Technology and Science**, v. 12, n. 3, p. 119–130, 1999.
- DE PAOLI, M-A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 2ª versão (online). Chemkeys. 2008, 228 p.
- DOMBRE, C. et al. The behaviour of wine aroma compounds related to structure and barrier properties of virgin, recycled and active PET membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 463, p. 215–225, 2014.
- DONG, W. et al. Influence of soy protein isolate on the thermal stability of poly(vinyl chloride) in the presence or absence of calcium and zinc stearates. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 1, p. 96–101, 2013.
- DUARTE, L. DA C. et al. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no estudo de Gemas: exemplos brasileiros. **The Journal of biological chemistry**, v. 30, n. 2, p. 3–15, 2003.
- DUIZER, L. M. et al. Requirements for packaging from an ageing consumer's perspective. **Packaging Technology and Science**, v. 22, n. 4, p. 187–197, 2009.
- DUMAS, L. et al. Electron spin resonance quantitative monitoring of five different radicals in gamma-irradiated polyvinylidene fluoride. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 86, p. 102–109, 2013.
- DUNCAN, T. V. Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 363, n. 1, p. 1–24, 2011.
- EHLERMANN, D. A. E. Particular applications of food irradiation: Meat, fish and others. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 129, p. 1–5, 2016.
- ELAKESH, E. O. et al. Effect of plasticizers on the thermal decomposition of chlorinated polyvinylchloride. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 11, n. 1, p. 21–27, 2005.
- ERYTHROPEL, H. C. et al. Designing green plasticizers: Influence of molecule geometry and alkyl chain length on the plasticizing effectiveness of diester plasticizers in PVC blends. **Polymer (United Kingdom)**, v. 89, p. 18–27, 2016.
- EUROPEAN COMMISSION. Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on Plastic materials and articles intended to come into contact with food. **Official Journal of the European Union**, v. 15, n. 1, p. 12–88, 2011.
- FACIO, A. et al. Electron beam crosslinking of non-lead PVC formulations. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 76, n. 11–12, p. 1720–1723, 2007.

- FARKAS, J.; MOHÁCSI-FARKAS, C. History and future of food irradiation. **Trends in Food Science & Technology**, v. 22, n. 2–3, p. 121–126, 2011.
- FERRARI, V. C. G. M. et al. Estudo da Cinética de Cura de um Pré-impregnado de Resina Epoxídica / Fibra de Carbono pelo Método Isoconversional. **Polímeros**, v. 24, n. 1, p. 123–128, 2014.
- FONSECA, J. D. et al. Effects of steam on the thermal dehydrochlorination of poly(vinyl chloride) resin and flexible poly(vinyl chloride) under atmospheric pressure. **Polymer Degradation and Stability**, v. 117, p. 8–15, 2015.
- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION (FAO). **Appropriate Food Packaging Solutions for Developing Countries**. Roma, 2014, 38 p.
- FORLIN, F. J.; FARIA, J. A. F. Considerações sobre a reciclagem de Embalagens Plásticas. **Polímeros**, v. 117, n. 1, p. 1-10, 2002.
- GALVAN, D. et al. Estudo da cinética de oxidação de biodiesel b100 obtido de óleo de soja e gordura de porco: determinação da energia de ativação. **Química Nova**, v. 37, n. 2, p. 244–248, 2014.
- GARCÍA-CASTANEDA, C. et al. Crosslinking of rigid PVC by ionizing radiation to improve its thermal properties. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 79, n. 3, p. 335 – 338, 2010.
- GEORGE, J. et al. Effect of gamma-irradiation on commercial polypropylene based mono and multi-layered retortable food packaging materials. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 76, n. 7, p. 1205–1212, 2007.
- GERMANO, P. M. L.; GERMANO, M. I. S. **Higiene e vigilância sanitária dos alimentos**. Editora Manole. São Paulo, 2015.
- GHEYSARI, D. et al. Effect of high-energy electron beam on mechanical and thermal properties of LDPE and HDPE. **European Polymer Journal**, v. 37, n. 2, p. 295–302, 2001.
- GIRÃO, A. V. et al. Application of Scanning Electron Microscopy–Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS). In: **Characterization and Analysis of Microplastics**. Elsevier. 2017.
- GLORIA, M.B.A.; ADÃO, R.C. Effect of gamma radiation on the ripening and levels of bioactive amines in bananas cv. Prata. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 87, p. 97-103, 2013.
- GOLESTAN, M. et al. Study on laser perforated films as gas permeable packaging for confused flour beetle (*Tribolium confusum* Jacquelin du Val.) control inside food packaging. **Journal of Stored Products Research**, v. 60, p. 54–59, 2015.
- GOULAS, A. E. et al. Effect of ionizing radiation on physicochemical and mechanical properties of commercial monolayer and multilayer semirigid plastics packaging materials. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 69, n. 5, p. 411–417, 2004.
- GROB, K. et al. European legal limits for migration from food packaging materials: 1. Food should prevail over simulants; 2. More realistic conversion from concentrations to limits per surface area. PVC cling films in contact with cheese as an example. **Food Control**, v. 18, n. 3, p. 201–210, mar. 2007.
- HAJI-SAEID, M. et al. Radiation processing of natural polymers: The IAEA contribution. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 79, n. 3, p. 255–260, 2010.
- HAJI-SAEID, M. et al. Radiation treatment for sterilization of packaging materials. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 76, n. 8–9, p. 1535–1541, 2007.

- HANSSSEN, O. J. et al. Environmental profile, packaging intensity and food waste generation for three types of dinner meals. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 395–402, 2017.
- HAUSER, R.; CALAFAT, A. M. Phthalates and Human Health. **Occup Environ Med**, v. 62, p. 806–818, 2005.
- HEGAZY, E. A. et al. Controlling degradation effects in radiation processing of polymers. In: **Controlling of Degradation Effects in Radiation Processing of Polymers**. International Atomic Energy Agency (IAEA), Viena, 2009. Disponível em: www-pub.iaea.org. Acesso em: 10 jan. de 2016.
- HOCH, M. Organotin compounds in the environment: a review. **Applied Geochemistry**, v. 16, n. May, p. 719–743, 2001.
- HOLLER, F. J. et al. **Princípios da Análise Instrumental**. 6ª edição. Porto Alegre: Bookman, 2009.
- HUTZLER, B. W. et al. Properties of irradiated PVC plasticized with non-endocrine disruptor. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 57, p. 381 – 384, 2000.
- IHSANULLAH, I.; RASHID, A. Current activities in food irradiation as a sanitary and phytosanitary treatment in the Asia and the Pacific Region and a comparison with advanced countries. **Food Control**, v. 72, p. 345–359, 2017.
- INTERNATIONAL AGENCY OF RESEARCH IN CANCER (IARC). **IARC monography: Vinyl Chloride**. 2013. 133 p.
- INTERNATIONAL LIFE SCIENCE INSTITUTE (ILSI). **Packaging materials. 5. Polyvinyl chloride (PVC) for Food Packaging**. 2003. 24 p.
- ITO, M.; NAGAI, K. Analysis of degradation mechanism of plasticized PVC under artificial aging conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 2, p. 260–270, 2007.
- JAKIC, M. et al. Thermal degradation of poly(vinyl chloride)/poly(ethylene oxide) blends: Thermogravimetric analysis. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 9, p. 1738–1743, 2013.
- JANG, J.; LEE, D. K. Oxygen barrier properties of biaxially oriented polypropylene/polyvinyl alcohol blend films. **Polymer**, v. 45, n. 5, p. 1599–1607, 2004.
- JIANG, X. et al. Improved Properties of Cotton by Atmospheric Pressure Plasma Polymerization Deposition of Sericin. **J Vinyl Addit. Technol**, v. 21, n. 2, p. 129–133, 2009.
- JORGE, N. **Embalagens para alimentos**. Editora Cultura Acadêmica, 2013, 198 p.
- KARMALM, P. et al. Thermal stability of poly(vinyl chloride) with epoxidised soybean oil as primary plasticizer. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 12, p. 2275–2281, 2009.
- KIRKIN, C. et al. Combined effects of gamma-irradiation and modified atmosphere packaging on quality of some spices. **Food Chemistry**, v. 154, p. 255–261, jul. 2014.
- KOSITCHAIYONG, A. et al. Anti-fungal performance and mechanical–morphological properties of PVC and wood/PVC composites under UV-weathering aging and soil-burial exposure. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 91, p. 128–137, jul. 2014.

- KRONGAUZ, V. V. et al. Kinetics of thermal degradation of poly(vinyl chloride): Thermogravimetry and spectroscopy. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 106, n. 1, p. 139–149, 2011.
- KUMAR, S.; MAITI, P. Understanding the controlled biodegradation of polymers using nanoclays. **Polymer (United Kingdom)**, v. 76, p. 25–33, 2015.
- KUME, T. et al. Status of food irradiation in the world. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 78, n. 3, p. 222–226, 2009.
- LABED, V. et al. Effect of relative humidity and temperature on PVC degradation under gamma irradiation: Evolution of HCl production Yields. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 84, p. 26–29, 2013.
- LACROIX, M. Irradiation of Foods. In: **Emerging Technologies for Food Processing**. Elsevier, 2005. p. 353–386.
- LANDIM, A. P. M. et al. Sustentabilidade quanto às embalagens de alimentos no Brasil. **Polímeros**, v. 26, p. 82–92, 2016.
- LAU, O.-W.; WONG, S.-K. Contamination in food from packaging material. **Journal of chromatography. A**, v. 882, n. 1–2, p. 255–270, 2000.
- LAVERNE, J. A. et al. Gas Production in the Radiolysis of Poly (vinyl chloride). **J. Phys. Chem. A.**, v. 112, p. 3345–3351, 2008.
- LI, S.; YAO, Y. Effect of thermal stabilizers composed of zinc barbiturate and calcium stearate for rigid poly(vinyl chloride). **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, n. 4, p. 637–641, 2011.
- LI, Z. et al. Protein carbonylation during electron beam irradiation may be responsible for changes in IgE binding to turbot parvalbumin. **Food and Chemical Toxicology**, v. 69, p. 32–37, jul. 2014.
- LIM, D. G. et al. Application of electron-beam irradiation combined with antioxidants for fermented sausage and its quality characteristics. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 77, p. 818-824, 2008.
- LUO, C. et al. A potential practical approach to reduce Ara h 6 allergenicity by gamma irradiation. **Food Chemistry**, v. 136, n. 3–4, p. 1141–1147, 2013.
- MADALENO, E. et al. Estudo do Efeito da Incorporação de Plastificante de Fonte Renovável em Compostos de PVC. v. 23, p. 570–577, 2013.
- MALHOTRA, B. et al. Natural polymer based cling films for food packaging. **International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences**, v. 7, n. 4, p. 10–18, 2015.
- MANALILI, N. M. et al. **Appropriate food packaging solutions for developing countries**. [s.l: s.n.].
- MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos Materiais: Uma Introdução**. 1ª edição. Rio de Janeiro: Editora e-papers, 2002.
- MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. 2ª Edição. São Paulo: Editora Blucher, 1999.
- MARCELLA, F. et al. Di-(2-ethylhexyl)-phthalate migration from irradiated poly(vinyl chloride) blood bags for graft-vs-host disease prevention. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 430, n. 1–2, p. 86–88, 2012.
- MARCILLA, A. et al. Migrability of PVC plasticizers. **Polymer Testing**, v. 27, n. 2, p. 221–233, 2008.
- MARSH, K.; BUGUSU, B. Food packaging - Roles, materials, and environmental issues: Scientific status summary. **Journal of Food Science**, v. 72, n. 3, 2007.

- McDONALD, H. et al. Commercial scale irradiation for insect disinfestation preserves peach quality. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 81, p. 697-704, 2012.
- MCMURRY, J. M. **Química Orgânica**. 7ª edição. Cengage Learning. 2011.
- MEINLSCHMIDT, P. et al. The effects of pulsed ultraviolet light, cold atmospheric pressure plasma, and gamma-irradiation on the immunoreactivity of soy protein isolate. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 38, p. 374–383, dez. 2016.
- MEXIS, S. F.; KONTOMINAS, M. G. Effect of γ -irradiation on the physicochemical and sensory properties of cashew nuts (*Anacardium occidentale* L.). **LWT - Food Science and Technology**, v. 42, n. 9, p. 1501–1507, nov. 2009.
- MICHIGAN STATE UNIVERSITY (MSU). **Standard bond energies & bond dissociation energies**.
<http://www.cem.msu.edu/~reusch/OrgPage/bndenrgy.htm>. Acessado em: 20 de out. de 2016.
- MISHUROV, D. et al. Influence of structure 3,5,7,3',4'-Pentahydroxyflavone-based polymer films on their optical transparency. **Optical Materials**, v. 64, p. 166–170, 2017.
- MOHÁCSI-FARKAS, C. Food irradiation: Special solutions for the immunocompromised. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 129, p. 58–60, 2016.
- MOHAMED, N. A. et al. Thermogravimetric analysis in the evaluation of the inhibition of degradation of rigid poly(vinyl chloride) using biologically active phthalimido aromatic hydrazide derivatives. **Polymer Degradation and Stability**, v. 128, p. 46–54, 2016.
- MOHAMED, N. A. et al. Synergistic effect of maleimido phenyl urea derivatives mixed with some commercial stabilizers on the efficiency of thermal stabilization of PVC. **Polymer Testing**, v. 44, p. 66–71, 2015.
- MOHAMMED, F. S. et al. Enhanced thermal stabilization and reduced color formation of plasticized Poly(vinyl chloride) using zinc and calcium salts of 11-maleimideoundecanoic acid. **Polymer Degradation and Stability**, v. 111, p. 64–70, 2015.
- MOINI, S. et al. Effect of gamma radiation on the quality and shelf life of refrigerated rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) fillets. **Journal of Food Protection**, v. 72, p. 1419-1426, 2009.
- MOLINER, C. et al. Thermo-oxidative characterisation of the residues from persimmon harvest for its use in energy recovery processes. **Fuel Processing Technology**, v. 152, p. 421–429, 2016.
- MOULAY, S. Chemical modification of poly(vinyl chloride)-Still on the run. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 35, n. 3, p. 303–331, 2010.
- NAIR, M. N. R. et al. Thermogravimetric analysis of PVC/ELNR blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 2, p. 189–196, 2007.
- NEWBURY, D. E.; RITCHIE, N. W. M. Is scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectrometry (SEM/EDS) quantitative? **Scanning**, v. 35, n. 3, p. 141–168, 2013.
- ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. 4th edition. John Wiley & Sons, 2004.
- OLIVEIRA, L. M.; QUEIROZ, G. C. **Embalagens plásticas rígidas: principais polímeros e avaliação da qualidade**. Campinas: CETEA/ITAL; 2008. 372 p.

- PALLI, L. et al. Biodegradation of 2-naphthalensulfonic acid polymers by white-rot fungi: Scale-up into non-sterile packed bed bioreactors. **Chemosphere**, v. 164, p. 120–127, dez. 2016.
- PANG, Y. et al. An innovative approach to construct photodegradation curves for TiO₂ incorporated latex coatings via probing localized degradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 133, p. 27–35, nov. 2016.
- PARK, G. Y. et al. Formation of monomer residues in PS, PC, PA-6 and PVC upon γ -irradiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 75, n. 9, p. 1055–1059, 2006.
- PÉREZ, M. B. et al. Growth inhibition by gamma rays affects lipids and fatty acids in garlic sprouts during storage. **Postharvest Biology and Technology**, v. 44, p. 122-130, 2007.
- POLETTTO, M. et al. Materials Produced from Plant Biomass . Part I : Evaluation of Thermal Stability and Pyrolysis of Wood 3 . Results and Discussion. **Materials Research**, v. 13, n. 3, p. 375–379, 2010.
- POLETTTO, M. et al. Thermal decomposition of wood: Kinetics and degradation mechanisms. **Bioresource Technology**, v. 126, p. 7–12, 2012.
- PONCE-IBARRA, V. H. et al. Thermal degradation of PVC synthesized with a titanocene catalyst II. Complementary isothermal results. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 6, p. 1133–1140, 2007.
- PU, Y. et al. Molecular weight kinetics and chain scission models for dextran polymers during ultrasonic degradation. **Carbohydrate Polymers**, v. 156, p. 71-76, 2017.
- QUENNEHEN, P. et al. Determination of the aging mechanism of single core cables with PVC insulation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 119, p. 96–104, 2015.
- RAHAMAN, T. et al. Effect of processing on conformational changes of food proteins related to allergenicity. **Trends in Food Science & Technology**, v. 49, p. 24–34, 2016.
- RAHMAN, M.; BRAZEL, C. The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. **Progress in Polymer Science**, v. 29, n. 12, p. 1223–1248, dez. 2004.
- RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 755–760, 2006.
- RANJITHA, K. et al. Improvement in shelf life of minimally processed cilantro leaves through integration of kinetin pretreatment and packaging interventions: Studies on microbial population dynamics, biochemical characteristics and flavour retention. **Food Chemistry**, v. 221, p. 844–854, 2016.
- RAVI, P. et al. Isoconversional kinetic analysis of decomposition of nitroprazoles. **Thermochimica Acta**, v. 550, p. 83–89, 2012.
- RIQUET, A. M. et al. The consequences of physical post-treatments (microwave and electron-beam) on food/packaging interactions: A physicochemical and toxicological approach. **Food Chemistry**, v. 199, p. 59–69, 2016.
- RISCH, S. J. Food Packaging History and Innovations. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 18, p. 8089–8092, 2009.
- ROBERTSON, G.L. Packing and Food and Beverage Shelf Life. In: **The Stability and Shelf Life of Food**. 2th edition, Woodhead Publishing: Australia, p.77-106, 2016.
- RODOLFO JR. et al. **Tecnologia do PVC**. 2^a edição, Braskem, 2006.

- RODOLFO JR., A.; MEI, L. H. I. Mecanismos de degradação e estabilização térmica do PVC: a review. **Polímeros**, v. 17, p. 263–275, 2007.
- RONDOT, S. et al. Effect of surface mechanical finishes on charging ability of electron irradiated PMMA in a scanning electron microscope. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 269, n. 19, p. 2117–2123, 2011.
- ROSA, D. S. et al. Estudo do efeito da incorporação de plastificante de fonte renovável em compostos de PVC. **Polímeros**, v. 23, n. 4, p. 570-577, 2013.
- SAMRA, K. S. et al. Photoluminescent and thermal behavior of 120 MeV silicon and 84 MeV oxygen ion irradiated PVDC. **Journal of Luminescence**, v. 131, n. 4, p. 686–694, 2011.
- SARANTOPOULOS et al. Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades. Campinas: ITAL/CETEA, 2002.
- SCHONE, A-C. et al. Polymer architecture versus chemical structure as adjusting tools for the enzymatic degradation of oligo(epsilon-caprolactone) based films at the air-water interface. **Polymer Degradation and Stability**, v. 131, p. 114-121, 2016.
- SEGUCHI, T. et al. Degradation mechanisms of cable insulation materials during radiation-thermal ageing in radiation environment. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 80, n. 2, p. 268–273, 2011.
- SHARMA, T. et al. Effect of gamma irradiation on the optical properties of CR-39 polymer. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 4, p. 1127–1130, 2007.
- SHIM, W-B. et al. Effect of irradiation on kinetic behavior of *Salmonella Typhimurium* and *Staphylococcus aureus* in lettuce and damage of bacterial cell envelope. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 81, p. 566-571, 2012.
- SHIN, J.; SELKE, S. E. M. Food Packaging. In: **Food Processing: Principles and Applications**. 2th edition. John Wiley & Sons, 2014.
- SINGH, S.P.; PAL, R.K. Ionizing Radiation Treatment to Improve Postharvest Life and Maintain Quality of Fresh Guava Fruit. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 78, p. 135-140, 2009.
- SIRACUSA, V.; INGRAO, C. Correlation amongst gas barrier behaviour, temperature and thickness in BOPP films for food packaging usage: A lab-scale testing experience. **Polymer Testing**, v. 59, p. 277–289, 2017.
- SONG, W.-J. et al. Inactivation of *Escherichia coli* O157:H7 and *Salmonella Typhimurium* in black pepper and red pepper by gamma irradiation. **International Journal of Food Microbiology**, v. 172, p. 125–129, fev. 2014.
- SOUZA, D. et al. Impacto do co-mônômero hidroxivalerato na cinética de degradação térmica dos poli(3-hidroxialcanoatos). **Revista Materia**, v. 14, n. 3, p. 946–956, 2009.
- STARNES JR, W. H. Overview and assessment of recent research on the structural defects in poly(vinyl chloride). **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 9, p. 1815–1821, set. 2012.
- STARNES JR, W. H. Structural and mechanistic aspects of the thermal degradation of poly (vinyl chloride). **Progress in Polymer Science**, v. 27, p. 2133-2170, 2002.
- STERZYNSKI, T. et al. The influence of carbon nanotubes on the PVC glass transition temperature. **Composites Science and Technology**, v. 70, n. 6, p. 966–969, 2010.

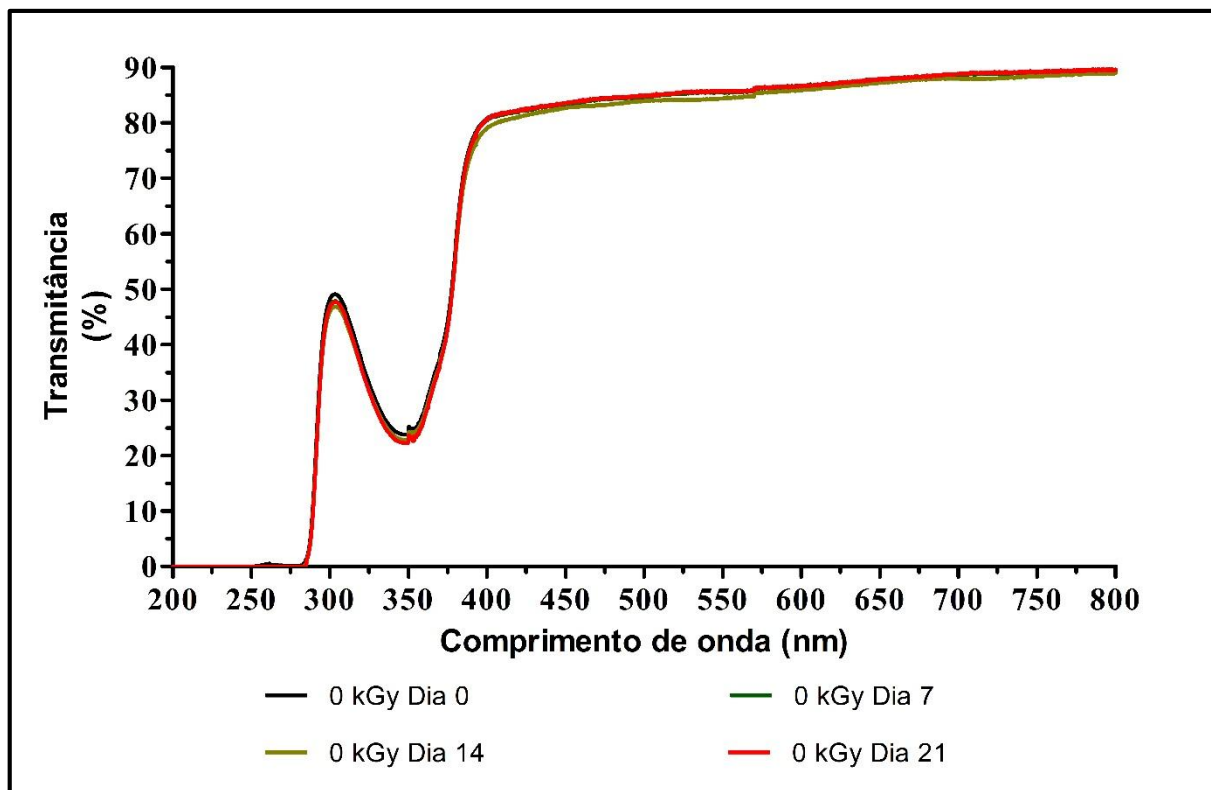
- SUN, Z. et al. Elemental analysis of white electrical tapes by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry. **Forensic Science International**, v. 232, n. 1–3, p. 169–172, 2013.
- TAHERGORABI, R. et al. Application of electron beam to inactivate Salmonella in food: Recent developments. **Food Research International**, v. 45, n. 2, p. 685–694, mar. 2012.
- TAMMARO, L. et al. Dispersion of modified layered double hydroxides in Poly (ethylene terephthalate) by High Energy Ball Milling for food packaging applications. **European Polymer Journal**, v. 52, n. 1, p. 172–180, 2014.
- TONKIN, E. et al. Managing uncertainty about food risks - Consumer use of food labelling. **Appetite**, v. 107, p. 242–252, 2016.
- UBOLDI, E. et al. Master bag low-oxygen packaging system: Quality evolution of ground beef patties during storage, blooming and display presentation. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 5, p. 75–82, set. 2015.
- VALADARES, E. D. C.; MOREIRA, A. M. Ensinando física moderna no ensino médio: efeito fotoelétrico, laser e emissão de corpo negro. **Caderno Catarinense de Ensino de Física**, v. 15, n. 2, p. 359–372, 1998.
- VALAPA, R. et al. Thermal degradation kinetics of sucrose palmitate reinforced poly(lactic acid) biocomposites. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 65, p. 275–283, 2014.
- VEIGA, M. et al. Migration of phthalate-based plasticizers from PVC and non-PVC containers and medical devices. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 1, p. 72–77, 2012.
- VINHAS, G. M. et al. Degradation studies on plasticized PVC films submitted to gamma radiation. **Materials Research**, v. 6, n. 4, p. 497–500, 2003.
- VINHAS, G. M. et al. Radiolytic degradation and stabilization of poly (vinyl chloride). **Polymer Degradation and Stability**, v. 83, n. 3, p. 429–433, 2004
- VYAZOVKIN, S.; SBIRRAZZUOLI, N. Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 27, n. 18, p. 1515–1532, 2006.
- WANG, M. et al. Effect of pentaerythritol and organic tin with calcium / zinc stearates on the stabilization of poly (vinyl chloride). **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 2101–2109, 2006.
- WANJUN, T. et al. Kinetic studies on the pyrolysis of chitin and chitosan. **Polymer Degradation and Stability**, v. 87, n. 3, p. 389–394, 2005.
- WEN, X. et al. Green preparation and characterization of a novel heat stabilizer for poly (vinyl chloride) – hydrocalumites. **RSC Advances**, v. 40, n. 5, p. 32020 – 32026, 2015.
- WOO, L.; SANDFORD, C. L. Comparison of electron beam irradiation with gamma processing for medical packaging materials. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 63, n. 3–6, p. 845–850, 2002.
- WU, J. et al. TG/FTIR analysis on co-pyrolysis behavior of PE, PVC and PS. **Waste Management**, v. 34, n. 3, p. 676–682, 2014.
- XIA, Y.; RUBINO, M. Effect of cut edge area on the migration of BHT from polypropylene film into a food simulant. **Polymer Testing**, v. 51, p. 190–194, 2016.
- YANG, T. C. et al. Effect of titanium dioxide on chemical and molecular changes in PVC sidings during QUV accelerated weathering. **Polymer Degradation and Stability**, v. 104, n. 1, p. 33–39, 2014a.

- YANG, Z. et al. Effect of 10 MeV E-beam irradiation combined with vacuum-packaging on the shelf-life of Atlantic salmon fillets during storage at 4°C. **Food Chemistry**, v. 145, p. 535-541, 2014b.
- YAO, F. et al. Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 1, p. 90–98, 2008.
- YOSHIMURA, E. M. Física das Radiações : interação da radiação com a matéria Radiation Physics : interaction of radiation with matter. **Revista Brasileira de Física Médica**, v. 3, n. 1, p. 57–67, 2009.
- YU, J. et al. Thermal degradation of PVC: A review. **Waste Management**, v. 48, p. 300–314, 2016.
- YUN, J. et al. Effect of gamma irradiation on microbial load, physicochemical and sensory characteristics of soybeans (*Glycine max* L. Merrill). **Radiation Physics and Chemistry**, v. 81, p. 1198-1202, 2012.
- ZHANG, Y. et al. Evaluation of the migration of UV-ink photoinitiators from polyethylene food packaging by supercritical fluid chromatography combined with photodiode array detector and tandem mass spectrometry. **Polymer Testing**, v. 53, p. 276–282, 2016.
- ZYGOURA, P. D. et al. Migration of di-(2-ethylhexyl)adipate and acetyltributyl citrate plasticizers from food-grade PVC film into isooctane: effect of gamma radiation. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 3, p. 870–877, 2007.
- ZYGOURA, P. D. et al. Changes in the specific migration characteristics of packaging-food simulant combinations caused by ionizing radiation: Effect of food simulant. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 80, n. 8, p. 902–910, 2011a.
- ZYGOURA, P. D. et al. Migration levels of PVC plasticisers: Effect of ionising radiation treatment. **Food Chemistry**, v. 128, n. 1, p. 106–113, 2011b.

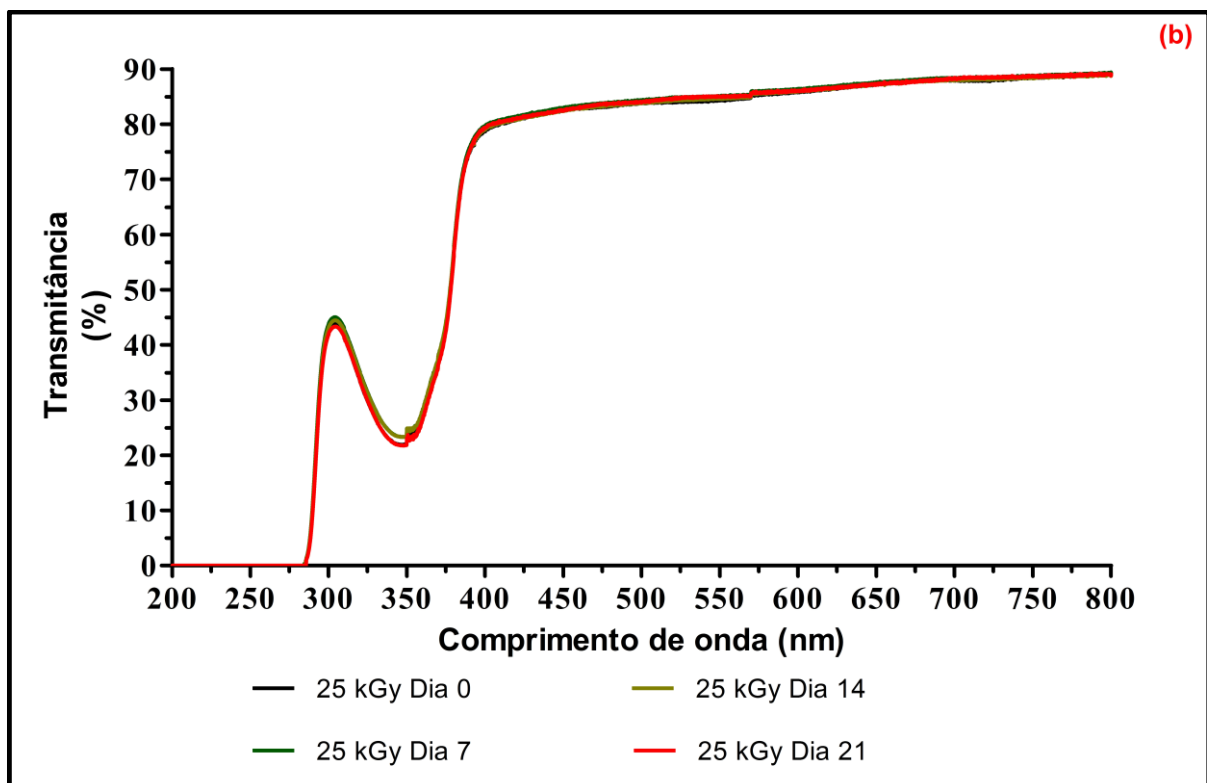
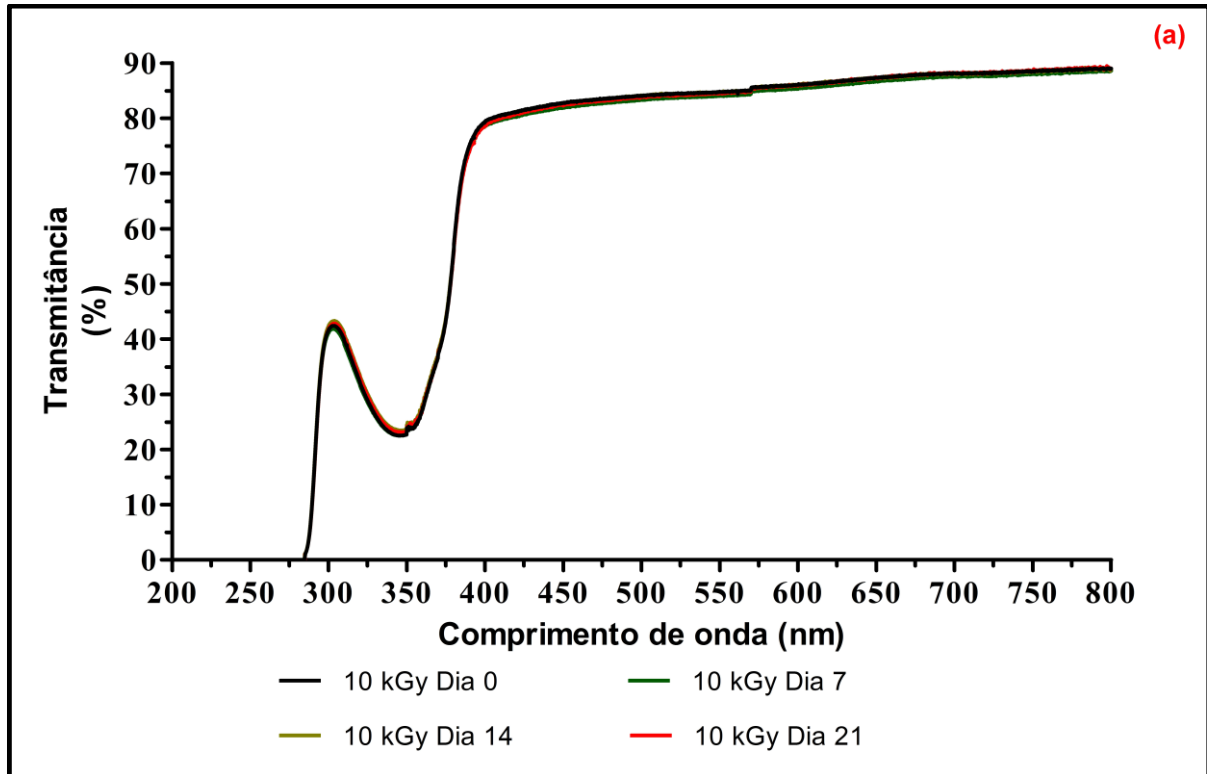
9. APÊNDICES

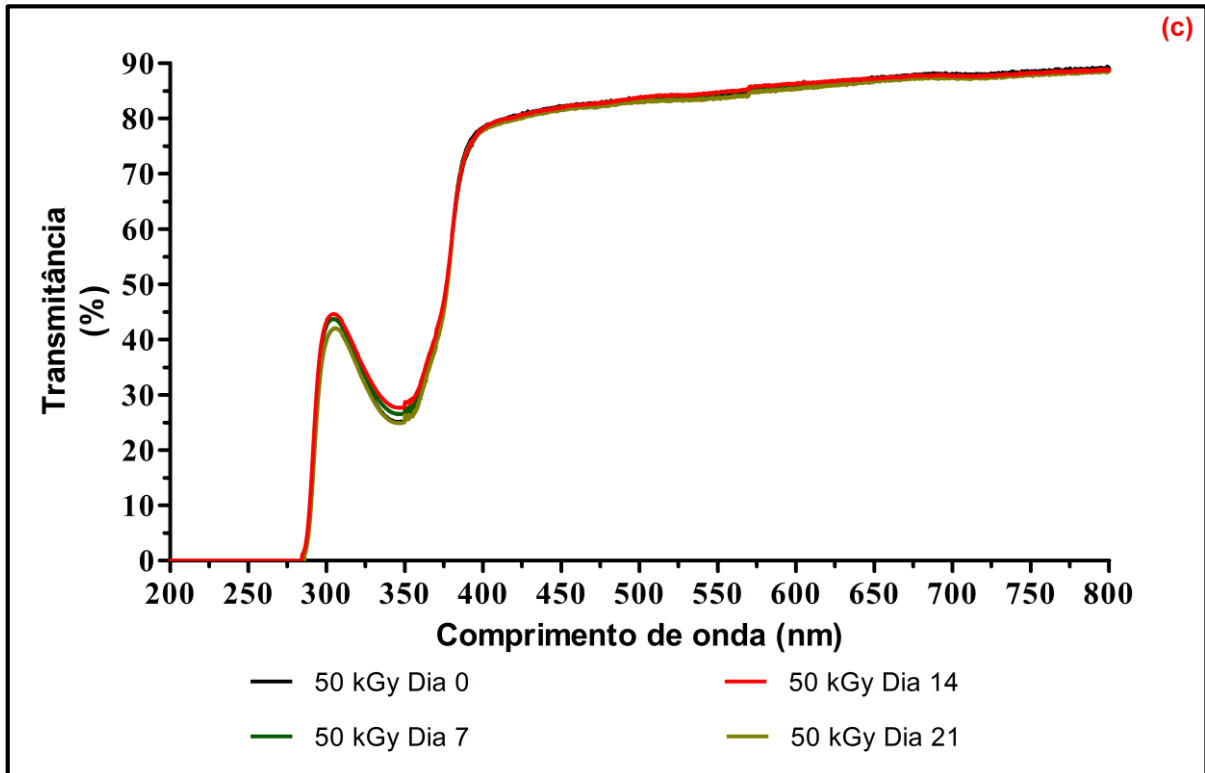
Apêndice A: Espectros UV-VIS das amostras de filmes de PVC não irradiadas e irradiadas com raios gama e feixe de elétrons, obtidos após 7, 14 e 21 dias, após o acondicionamento em condições controladas de temperatura, umidade e luminosidade.

Apêndice A1: Espectros UV-VIS da amostra de filme de PVC não irradiada, obtidos após 7, 14 e 21 dias, após o acondicionamento em condições controladas de temperatura, umidade e luminosidade.

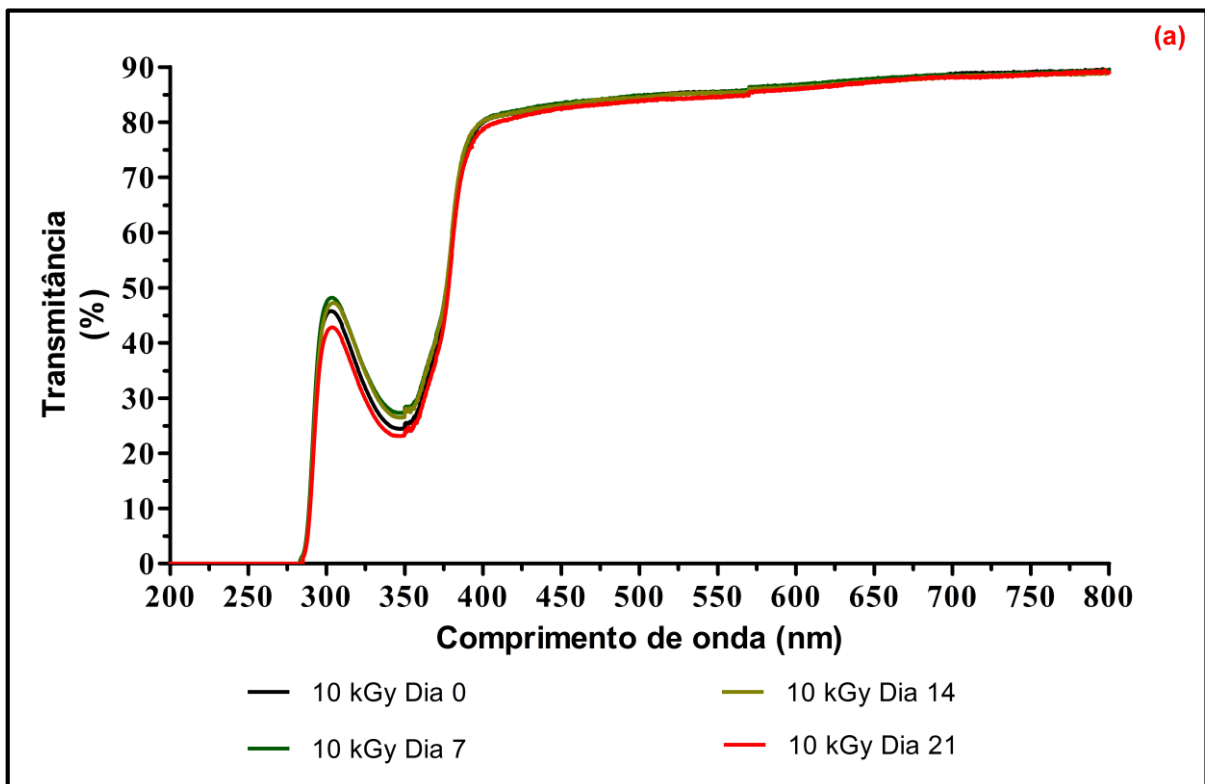


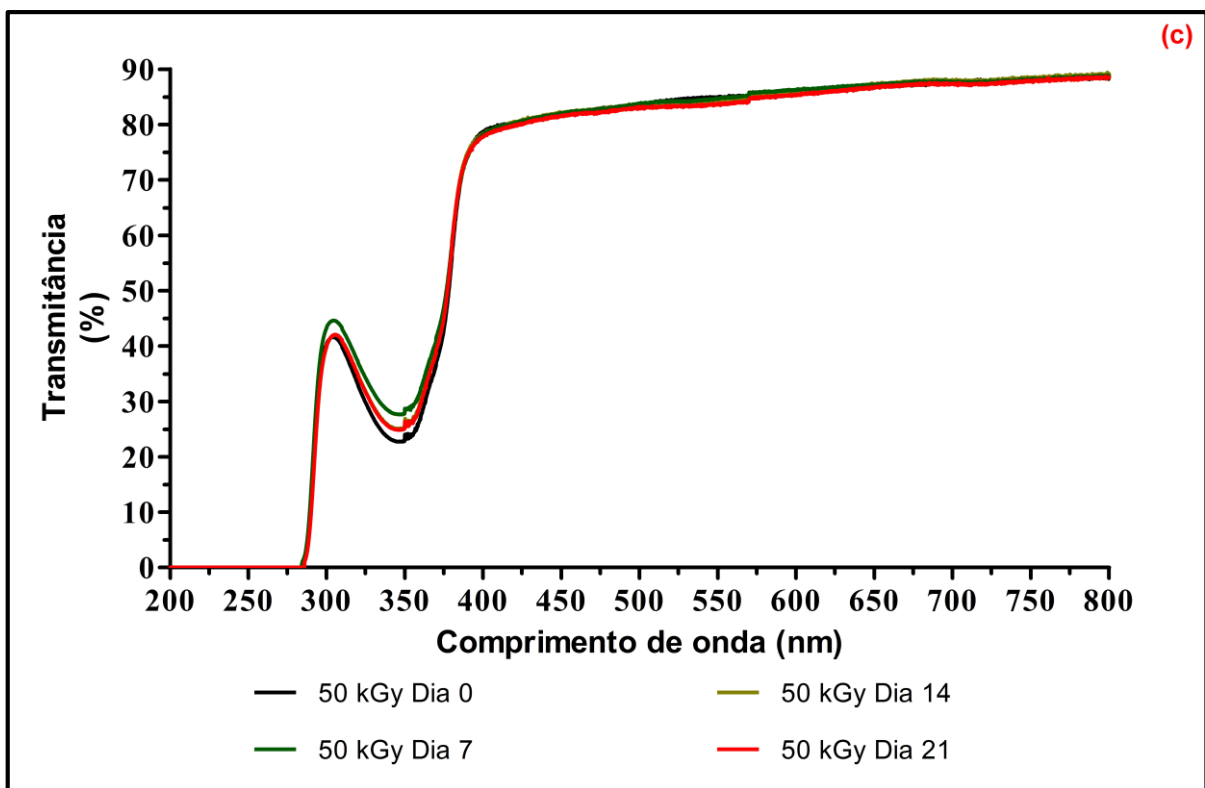
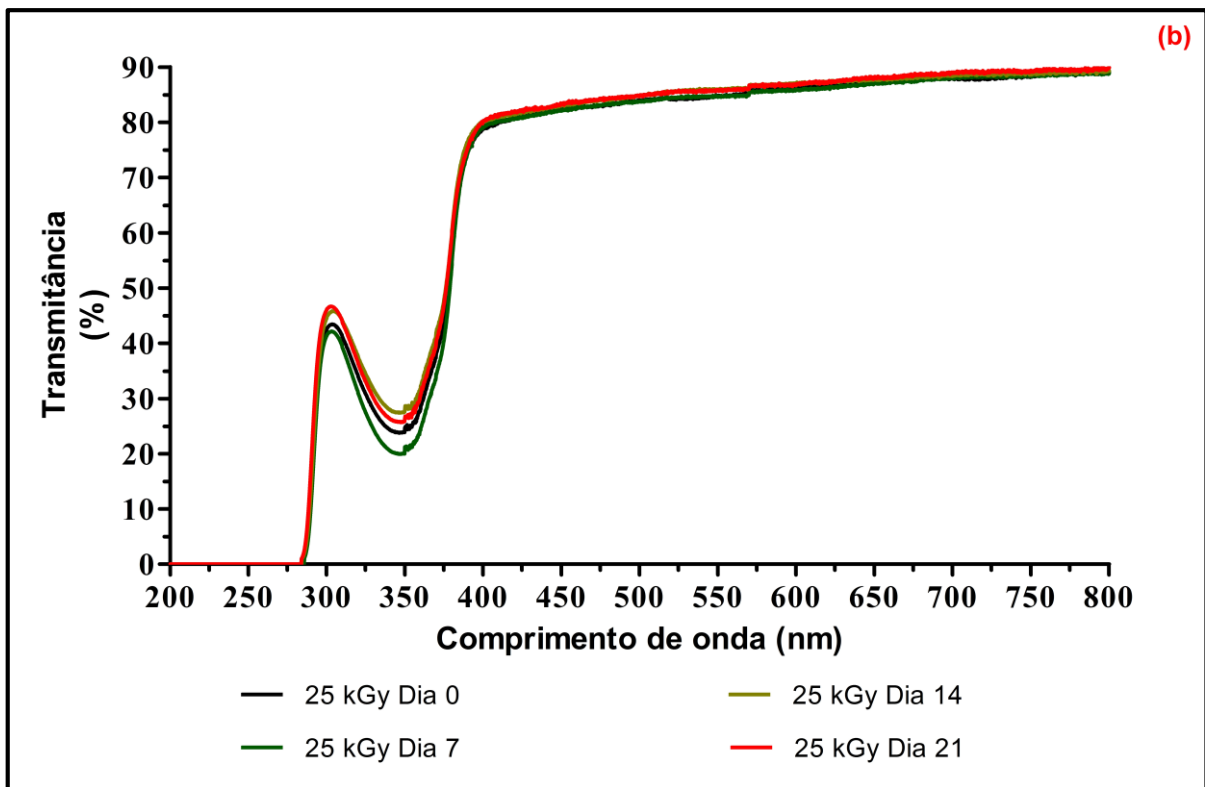
Apêndice A2: Espectros UV-VIS das amostras de filmes de PVC irradiadas com raios gama, obtidos após 7, 14 e 21 dias, após o acondicionamento em condições controladas de temperatura, umidade e luminosidade. (a) 10 kGy; (b) 25 kGy; (c) 50 kGy.





Apêndice A3: Espectros UV-VIS das amostras de filmes de PVC irradiadas com feixe de elétrons, obtidos após 7, 14 e 21 dias, após o acondicionamento em condições controladas de temperatura, umidade (23 ± 2 °C e 30 ± 5 %) e luminosidade. (a) 10 kGy; (b) 25 kGy; (c) 50 kGy.





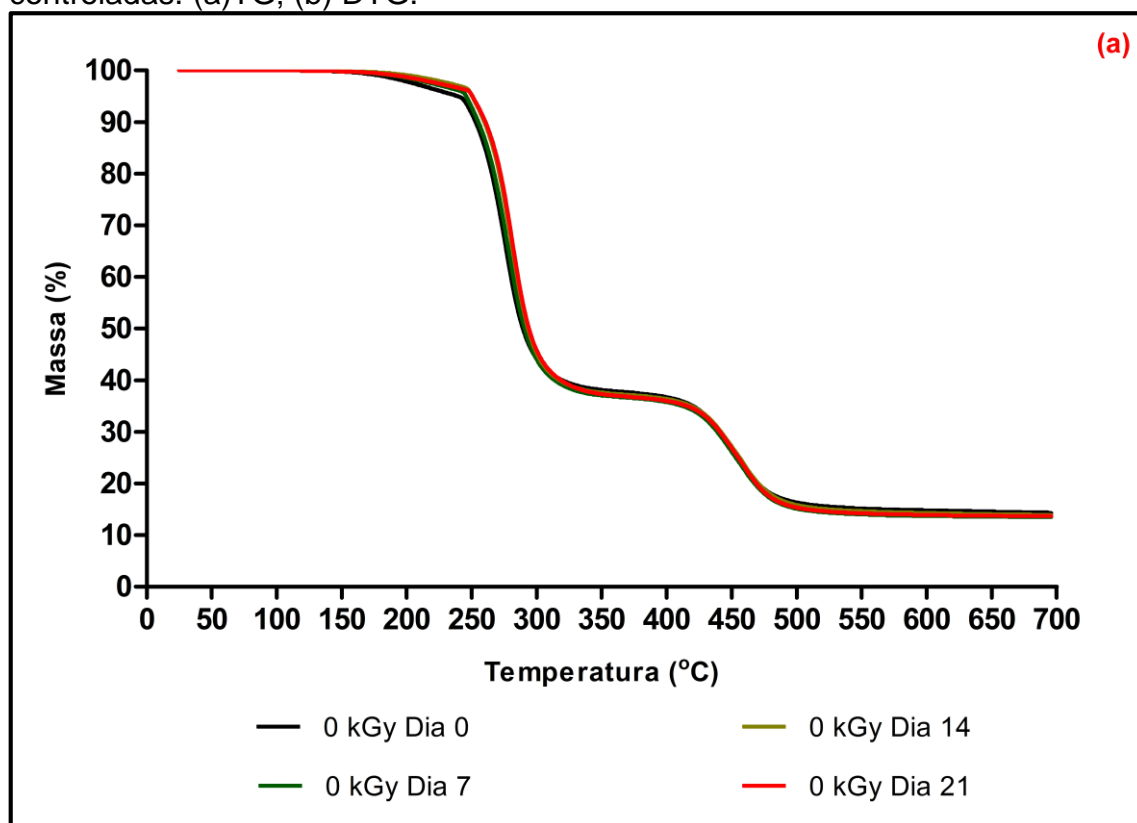
Apêndice B: Resultados experimentais obtidos durante a TGA das amostras de filmes de PVC, antes e após às irradiações.

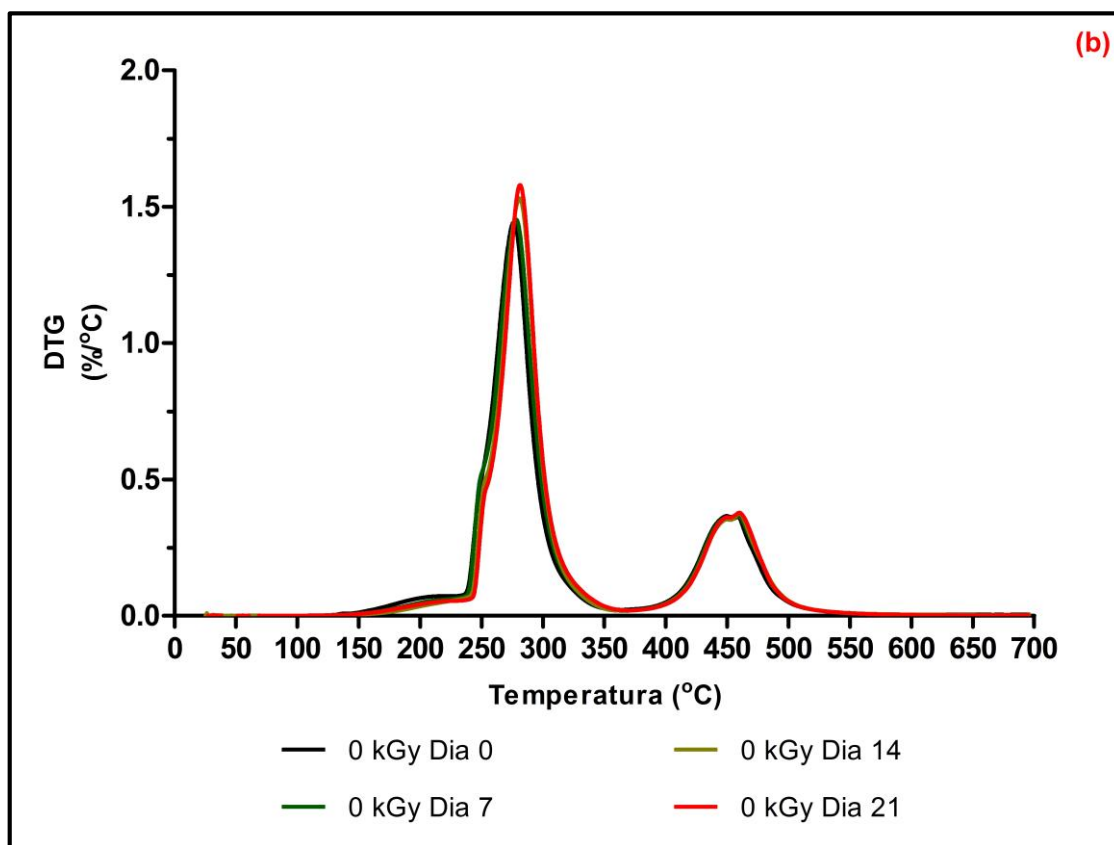
Apêndice B1: Valores das temperaturas iniciais (T_i), temperaturas máximas (T_{max}), diferença entre T_{max} e T_i (T_{dif}), temperaturas finais (T_f), perdas de massa parciais (P_m) e resíduo final das amostras de filmes de PVC não irradiadas acondicionadas sob condições controladas de umidade, temperatura e luminosidade.

Amostra	Primeira e Segunda Etapa de Decomposição					Terceira Etapa de Decomposição					Resíduo (%)
	T_i^{*1}	T_{max}^{*2}	T_f^{*2}	T_{dif}	P_m^{*2}	T_i^*	T_{max}^*	T_f^*	T_{dif}	P_m^{**}	
Dia 0	130	277	300	170	62,2	400	457	502	102	23,0	14,3
Dia 7	120	278	303	183	62,3	405	460	503	98	23,0	14,2
Dia 14	125	280	305	180	62,8	407	460	505	98	23,0	13,7
Dia 21	120	280	305	185	63,2	403	461	506	103	23,5	13,3

*Valores expressos em graus Celsius ($^{\circ}C$); **Valores expressos em percentual (%). T_{dif} representa a diferença entre $T_{máx}$ e T_i para as etapas de decomposição. ¹Primeira etapa de decomposição térmica; ²Segunda etapa de decomposição térmica.

Apêndice B2: Curvas Termogravimétricas obtidas, sob atmosfera de N_2 , a $10^{\circ}C/min$, para as amostras não irradiadas acondicionadas, sob condições controladas. (a)TG; (b) DTG.





Apêndice B3: Valores das T_i , T_{max} , T_{dif} , T_f , perdas de massa parciais (P_m) e resíduo das amostras não irradiadas e irradiadas com raios gama.

Amostra	Primeira e Segunda Etapas de Decomposição					Terceira Etapa de Decomposição					Resíduo (%)
	T_i^{*1}	T_{max}^{*2}	T_f^{*2}	T_{dif}	P_m^{**2}	T_i^*	T_{max}^*	T_f^*	T_{dif}	P_m^{**}	
0 kGy	130	277	300	170	62,2	400	457	502	102	23,0	14,3
10 kGy	94	277	305	211	62,5	391	449	503	112	23,3	14,2
25 kGy	95	278	305	210	63,1	399	458	501	102	23,5	13,4
50 kGy	97	280	310	213	63,2	393	447	505	112	23,6	13,2

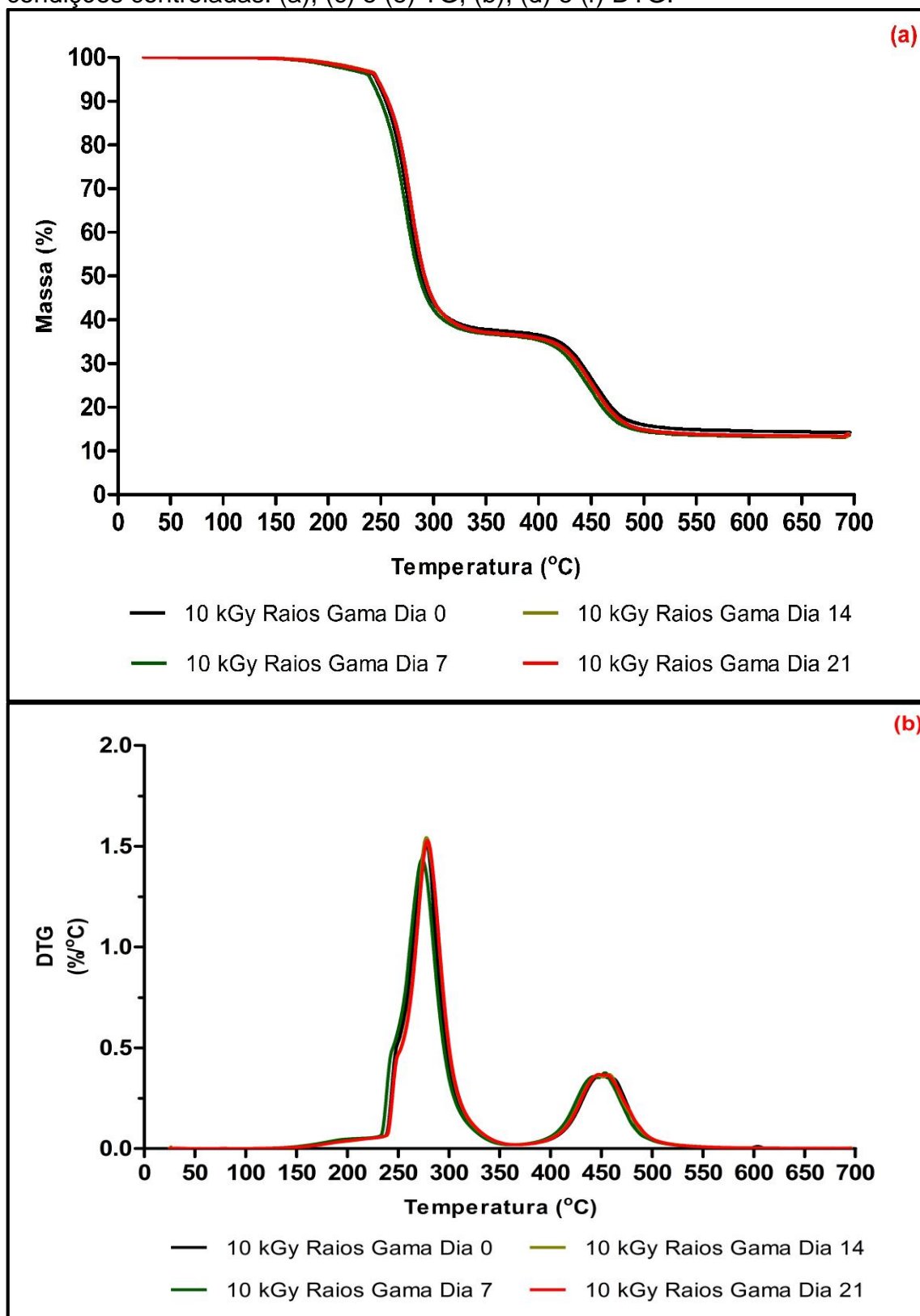
*Valores expressos em graus Celsius (°C); **Valores expressos em percentual (%); T_{dif} representa a diferença entre $T_{máx}$ e T_i para as etapas de decomposição. ¹Primeira etapa de decomposição térmica; ²Segunda etapa de decomposição térmica.

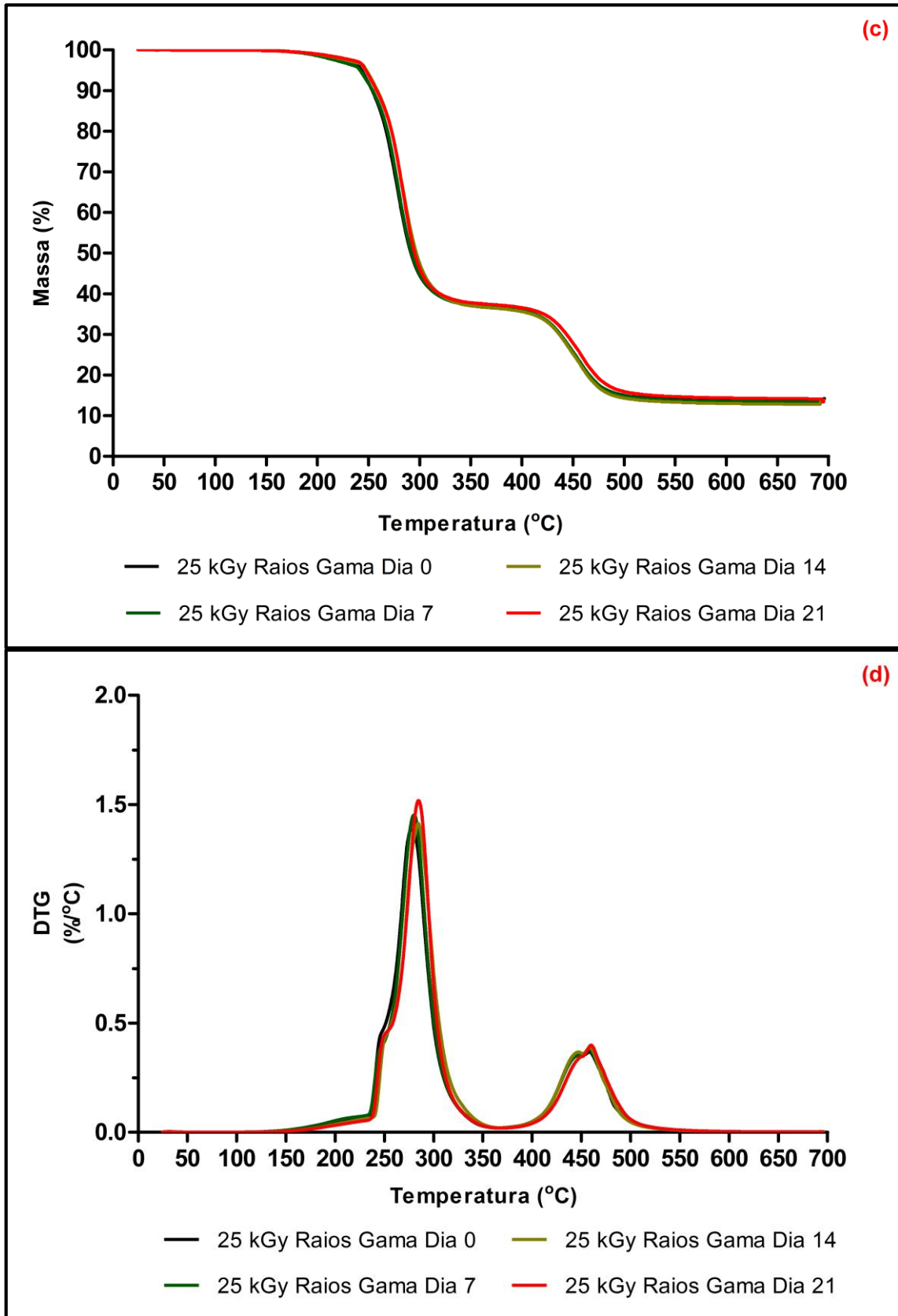
Apêndice B4: Valores das T_i , T_{max} , T_{dif} , T_f perdas de massa parciais (P_m) e resíduo final das amostras não irradiadas e irradiadas com feixe de elétrons.

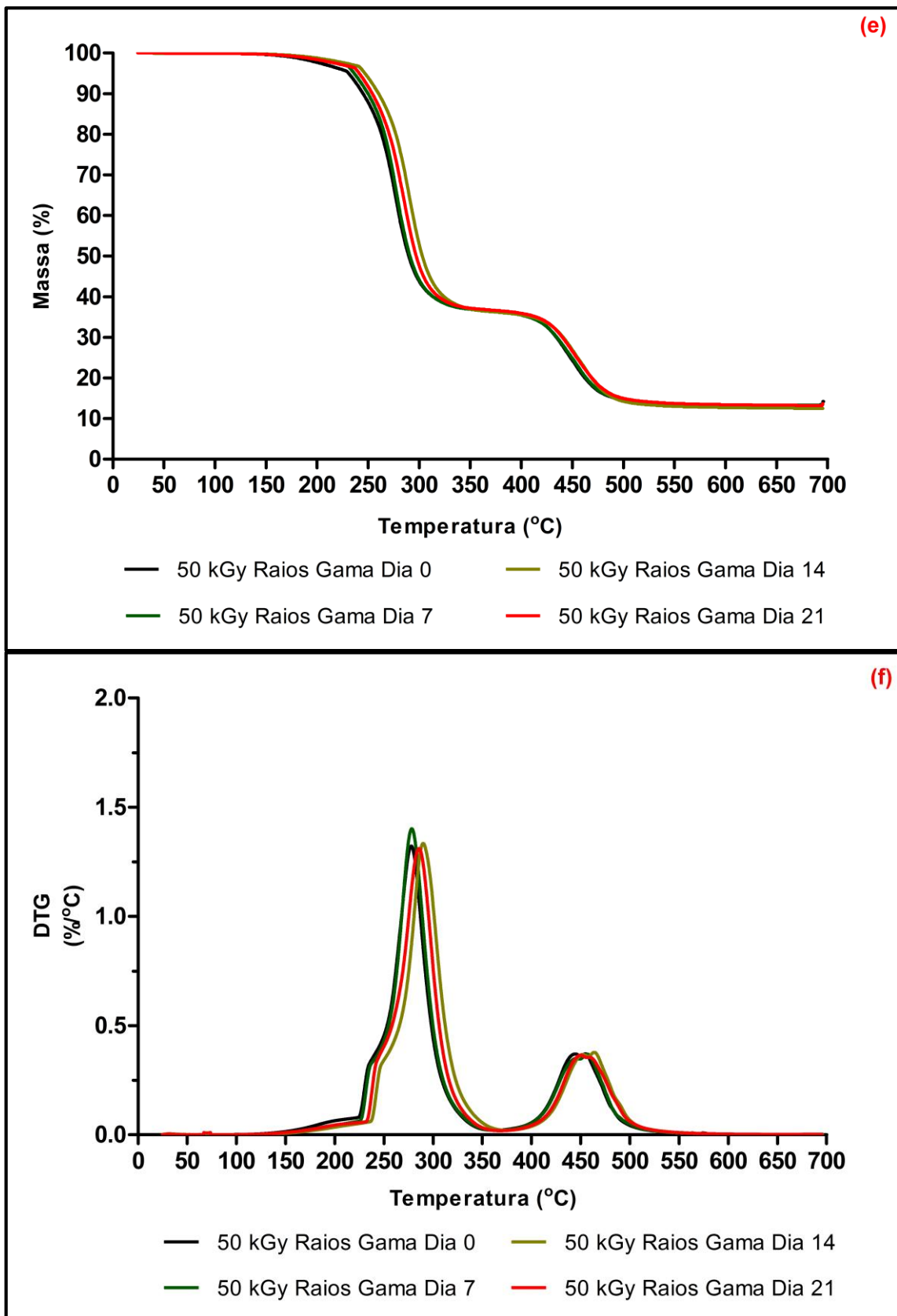
Amostra	Primeira e Segunda Etapas de Decomposição					Terceira Etapa de Decomposição					Resíduo (%)
	T_i^{*1}	T_{max}^{*2}	T_f^{*2}	T_{dif}	P_m^{**2}	T_i^*	T_{max}^*	T_f^*	T_{dif}	P_m^{**}	
0 kGy	130	277	300	170	62,2	400	457	502	102	23,0	14,3
10 kGy	127	284	300	173	62,4	391	462	502	111	23,1	14,0
25 kGy	127	285	301	173	62,9	391	458	507	116	23,3	13,7
50 kGy	70	282	300	230	62,7	387	457	510	123	23,6	13,1

*Valores expressos em graus Celsius (°C); **Valores expressos em percentual (%). T_{dif} representa a diferença entre $T_{máx}$ e T_i para as etapas de decomposição. ¹Primeira etapa de decomposição térmica; ²Segunda etapa de decomposição térmica.

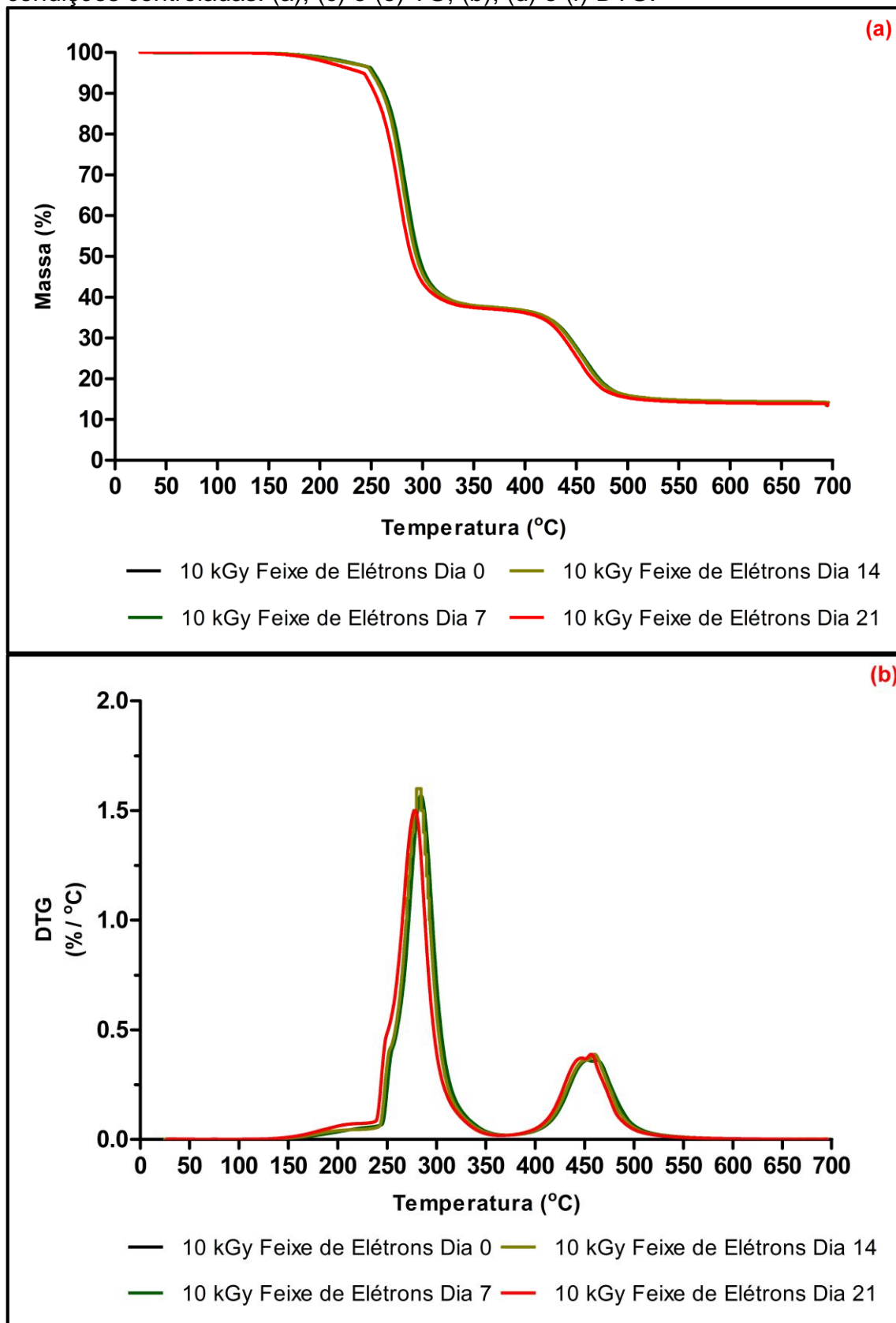
Apêndice B5: Curvas Termogravimétricas obtidas, sob atmosfera de N₂, a 10 °C/min, para as amostras irradiadas com raios gama acondicionadas, sob condições controladas. (a); (c) e (e) TG; (b); (d) e (f) DTG.

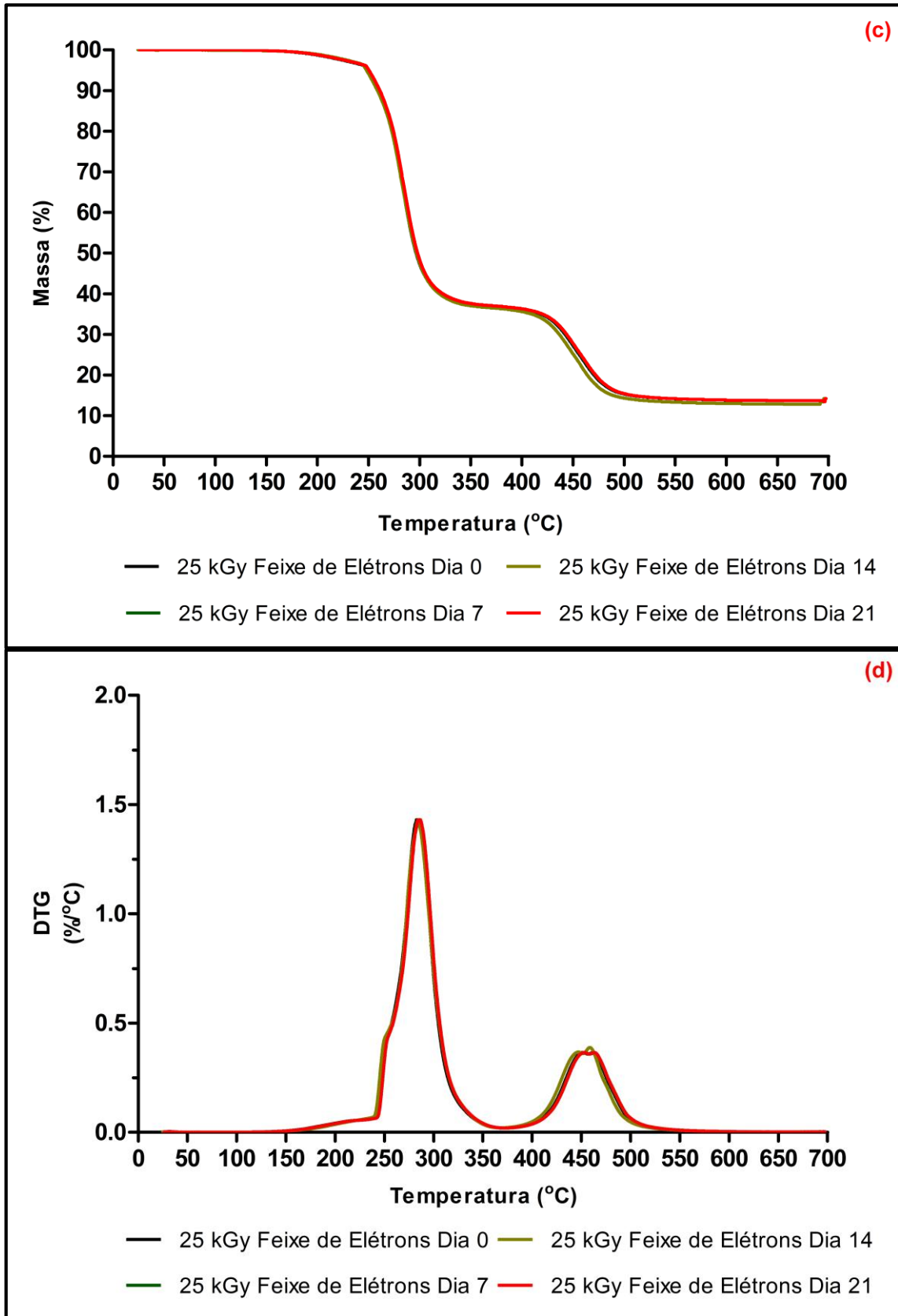


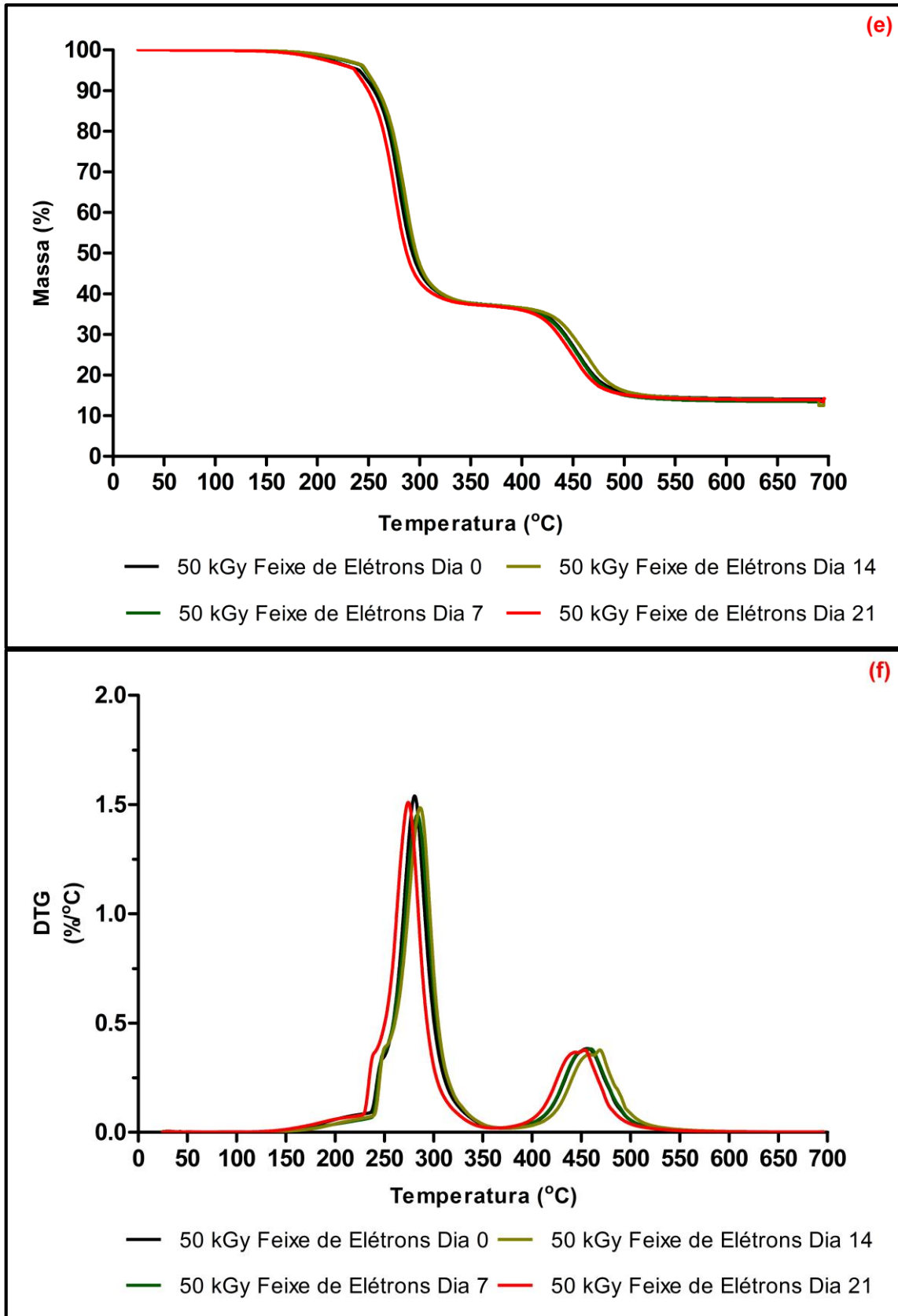




Apêndice B5: Curvas Termogravimétricas obtidas, sob atmosfera de N_2 , a $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, para as amostras irradiadas com feixe de elétrons acondicionadas, sob condições controladas. (a); (c) e (e) TG; (b); (d) e (f) DTG.

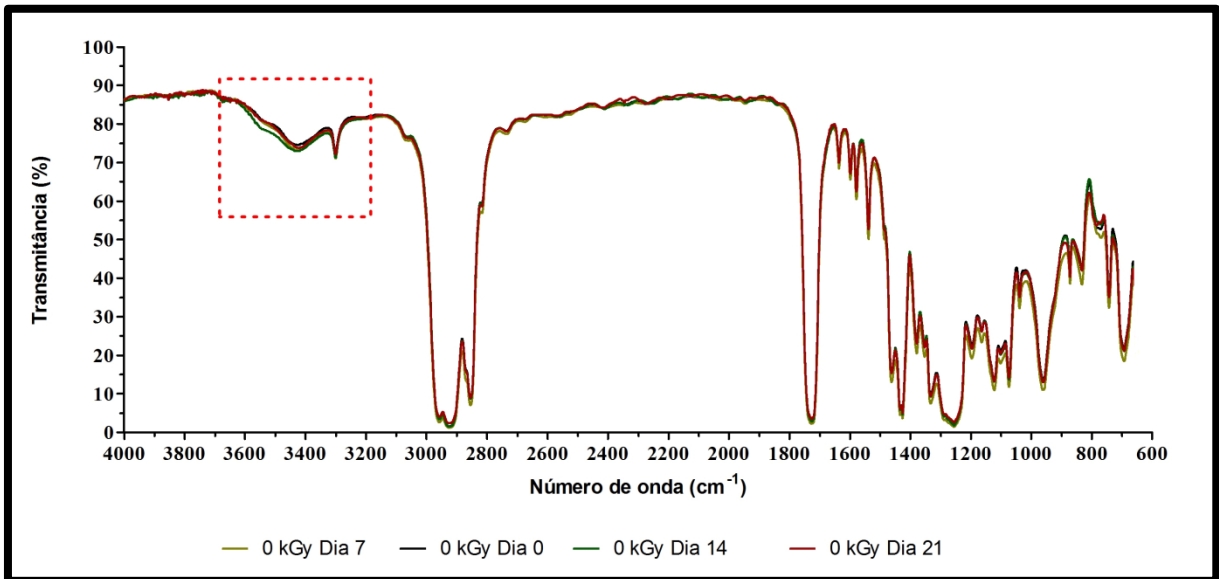




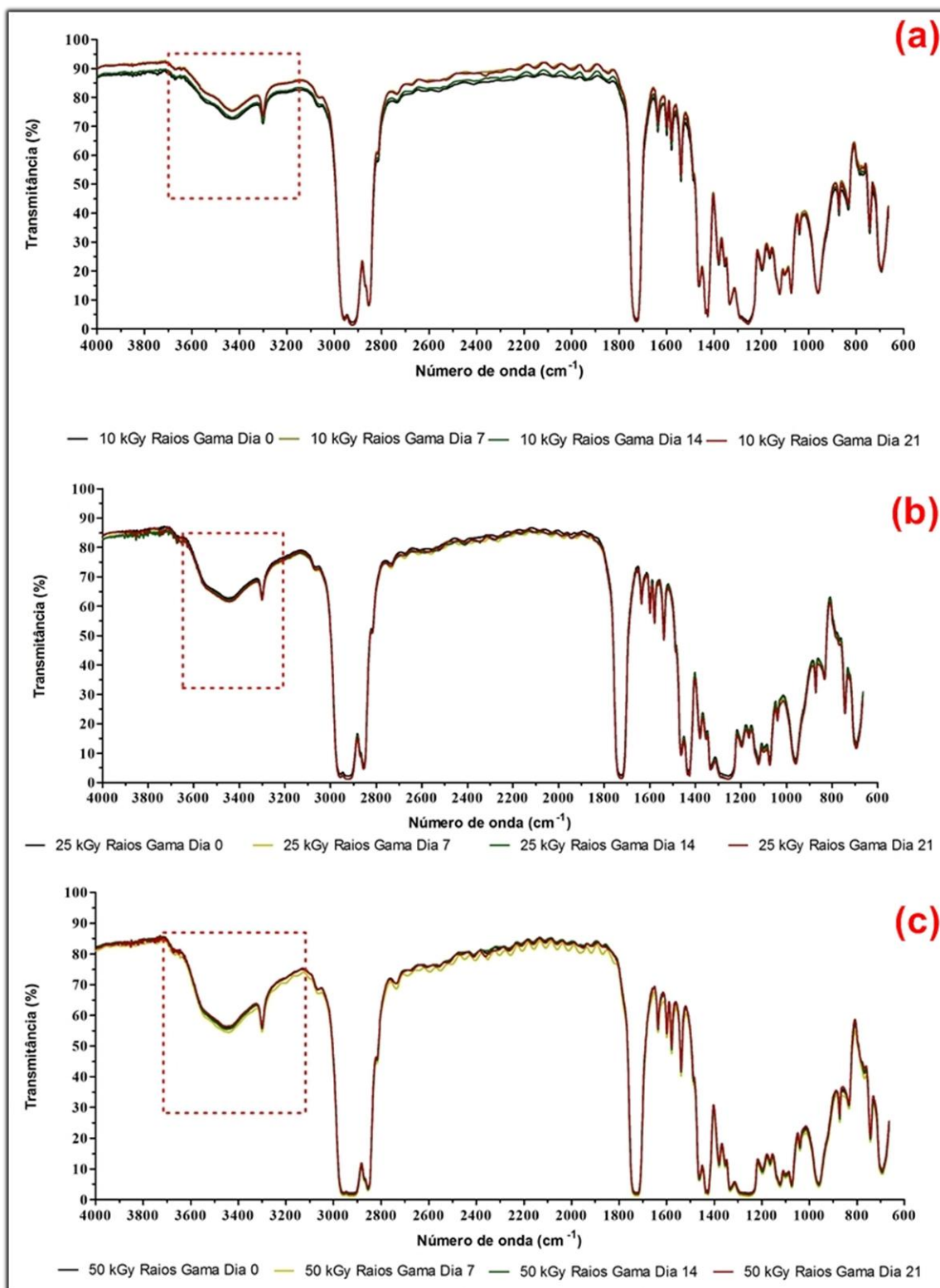


Apêndice C: Espectros de FTIR das amostras de filmes de PVC não irradiadas e irradiadas com raios gama e feixe de elétrons, obtidos após 7, 14 e 21 dias, após o acondicionamento em condições controladas de temperatura, umidade e luminosidade.

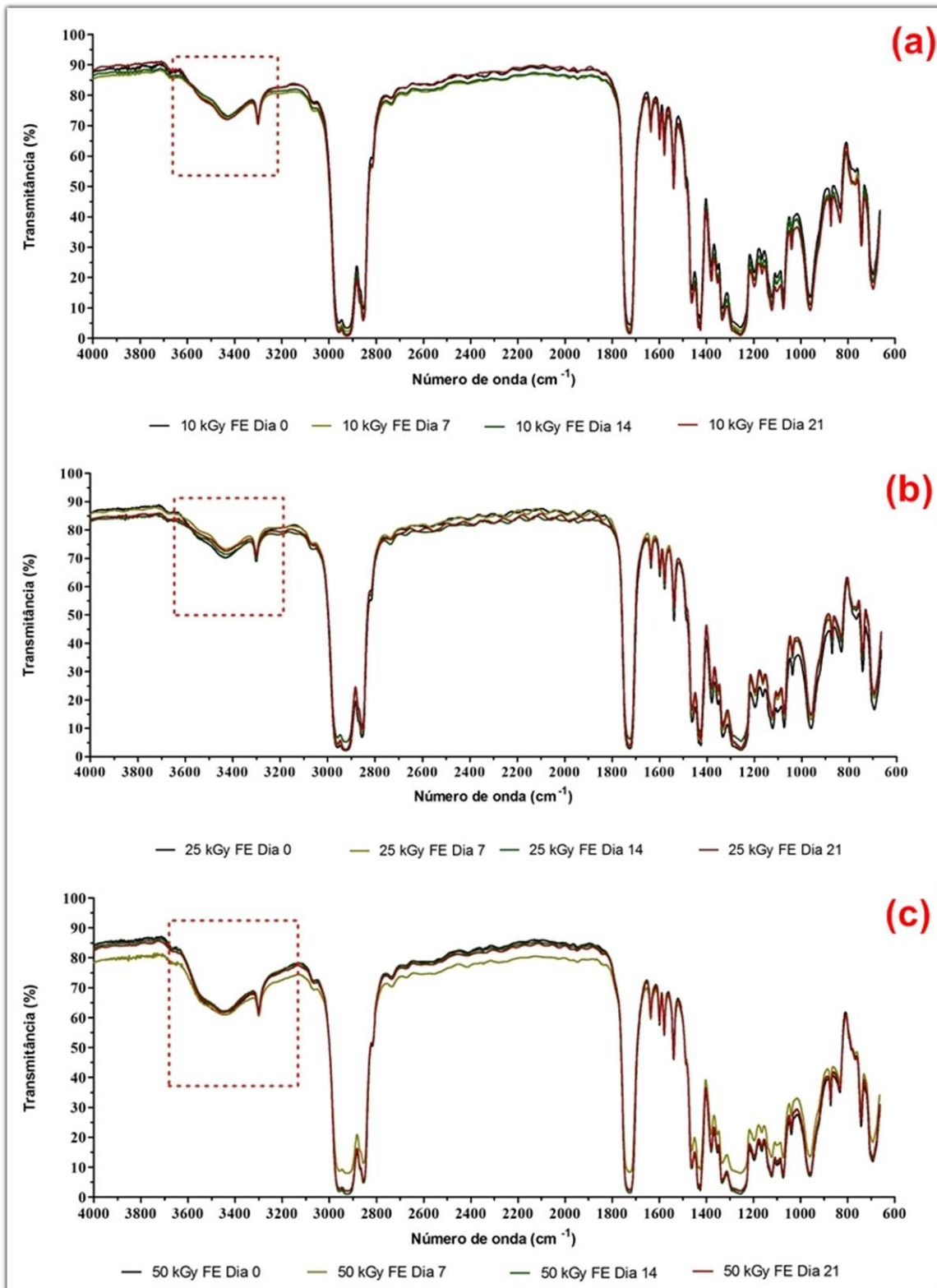
Apêndice C1: Espectros de FTIR, em transmitância (%), das amostras de filmes de PVC não irradiadas, acondicionadas em condições controladas, durante 7, 14 e 21 dias.



Apêndice C2: Espectros de FTIR, em transmitância (%), das amostras de filmes de PVC irradiadas com raios gama, acondicionadas em condições controladas, durante 7, 14 e 21 dias. (a) 10 kGy; (b) 25 kGy; (c) 50 kGy.



Apêndice C3: Espectros de FTIR, em transmitância (%), das amostras de filmes de PVC irradiadas com FE, acondicionadas em condições controladas, durante 7, 14 e 21 dias. (a) 10 kGy; (b) 25 kGy; (c) 50 kGy.



10. PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Trabalhos apresentados em Congressos, Simpósios e Eventos:

1. III Simpósio Interno de Ensino, Pesquisa e Extensão da Faculdade de Farmácia da Universidade Federal do Rio de Janeiro “**Perfil migratório e estabilidade térmica de filmes de PVC grau alimentício tratados com radiação ionizante**”
2. II Encontro de Polímeros do Instituto de Macromoléculas Eloísa Mano – Universidade Federal do Rio de Janeiro “**Avaliação dos efeitos da radiação ionizante nas propriedades ópticas e elétricas de filmes de PVC**”
3. Oitavo Congresso Riopharma de Ciências Farmacêuticas “**Evaluation of radiolytic degradation on irradiated poly (vinyl chloride) food packaging films using TGA/UV-VIS analysis**”.
4. Décimo Primeiro Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos “**Thermal stability of irradiated poly (vinyl chloride) food packaging films**”.

Artigos científicos publicados e/ou aceitos para publicação

5. Acta Scientiae et Technicae “**FTIR analysis of irradiated food-grade PVC films**”
6. Journal of Bioenergy and Food Science “**Quantification of overall migration levels from poly (vinyl chloride) films: effects of gamma and electron beam radiation**”