

EMBALAGENS PLÁSTICAS TRANSPARENTES: COM OU SEM BARREIRA À LUZ?

Leda Coltro

A energia radiante de fontes luminosas ou artificiais, seja ultravioleta ou visível, afeta de modo significativo a estabilidade de produtos fotossensíveis, pois tem efeito deteriorativo, uma vez que inicia e acelera reações de degradação através da ação fotoquímica. Também os plásticos sofrem degradação oxidativa quando expostos à luz, acarretando descoloração e fragilidade do material, comprometendo as propriedades físicas e mecânicas das embalagens, podendo inclusive degradar os produtos que estejam em contato com esses materiais.

Embora a parte correspondente ao ultravioleta no espectro eletromagnético seja estreita (de 200 a 380nm), a luz emitida nesta região tem maior energia do que a luz emitida na região do visível (de 380 a 780nm), uma vez que a energia é diretamente proporcional à frequência e inversamente proporcional ao comprimento de onda:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

onde:

E = energia radiante;

h = Constante de Planck (6,63 x 10²⁷ erg.s);

ν = frequência da radiação;

c = velocidade da luz no vácuo (3 x 10⁸m/s)

λ = comprimento de onda da radiação (SILVERSTEIN et al., 1987).

Assim, quanto menor o comprimento de onda, maior a energia da radiação. Conseqüentemente, a radiação UV, tendo maior energia do que a visível, induz a uma maior taxa de oxidação. Isto explica por que a luz UV é a responsável pela maioria das degradações fotoquímicas. Por este motivo, compostos orgânicos denominados de estabilizadores de luz são usados em grande variedade de resinas plásticas, a fim de prevenir a fotodegradação causada pela luz solar e por luz UV artificial.

Os estabilizadores de luz são classificados como aditivos de anti-envelhecimento e podem estabilizar a luz UV que incide na embalagem e nos produtos, evitando tais degradações (ZWEIFEL, 2001). Esta estabilização é conseguida através de mecanismos diferentes, dependendo da natureza do aditivo:

Absorvedores de UV: normalmente são compostos derivados de benzofenona ou benzotriazol que agem absorvendo a energia de radiação UV, de modo que previnem a formação de radicais livres e, portanto, atuam na fase inicial do processo degradativo;

Bloqueadores de radicais livres: compostos denominados de HALS (hindered amine light stabilizers) que protegem a resina plástica inibindo os radicais livres formados através de reações térmicas ou de oxidação. Estes compostos são amplamente utilizados em poliolefinas (PE e PP) devido a sua eficiência e desempenho;

Supressores de estados excitados: representados por complexos de níquel, que atuam retirando a energia absorvida pelos cromóforos (grupos que absorvem luz) excitados do polímero e dissipando-a em forma de calor ou de radiação fluorescente ou fosforescente. Na Figura 1 é apresentado o efeito de proteção à luz conferido pela inclusão de absorvedores de UV na resina plástica. Como pode ser observado, a embalagem com absorvedor de UV continua transparente (alta transmissão de luz na região do visível), porém bloqueia a luz UV, protegendo tanto o material de embalagem quanto o seu conteúdo. Proteção adicional é conferida pela adição de coloração à embalagem (embalagem âmbar) que neste caso bloqueia inclusive parte da luz visível.

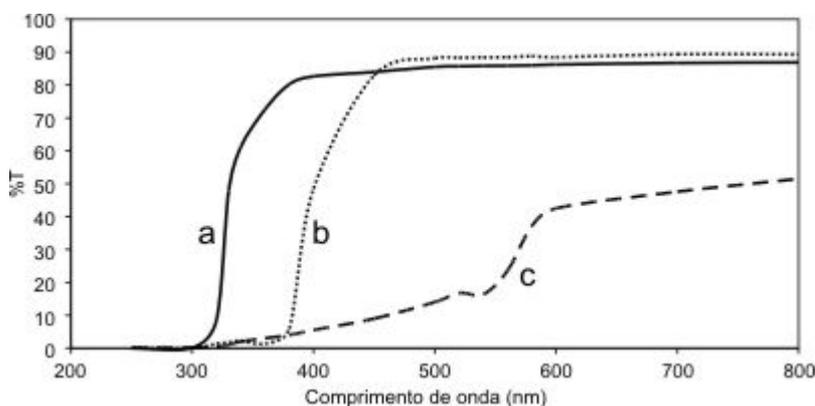


FIGURA 1. Barreira à luz conferida por diferentes tipos de embalagem: a) PET padrão; b) PET com absorvedor de UV, c) PET âmbar.

A necessidade de proteção à luz UV não se restringe apenas aos plásticos, mas também aos produtos que são acondicionados em embalagens plásticas transparentes, uma vez que a maioria dos produtos industrializados que ficam dispostos em prateleiras de supermercados está exposta a algum tipo de luz e, conseqüentemente, está sujeita à fotoxidação.

Como exemplo, pode-se citar os óleos comestíveis para os quais a fotoxidação dos lipídeos tem conseqüências significativas, pois causa escurecimento do produto e alteração de aroma e sabor. A oxidação de óleos comestíveis depende da formação de radicais livres nas moléculas de lipídeos e de sua interação com o oxigênio. A oxidação de óleos e gorduras tem seu início devido à ação de fontes externas de energia tais como luz, calor e radiação, sendo que a taxa de fotodegradação depende das características da embalagem em relação à transmissão, absorção e reflexão da luz, além das características do óleo. Ou seja, a taxa de fotodegradação depende das propriedades de barreira à luz conferidas pela embalagem. No entanto, estudos têm mostrado que a aplicação dos absorvedores de UV possibilitam a redução das taxas de fotoxidação do óleo comestível embalado em garrafas de PET (MACHADO, 1997).

No caso de sucos de frutas, a incidência de luz é uma das causas da oxidação de vitamina C e de carotenóides, pois acelera a reação do ácido ascórbico com grupos amino produzindo pigmentos escuros por polimerização, causando a perda de cor e alteração de outras propriedades organolépticas (ALVES, GARCIA, 1993).

Também a vida-de-prateleira de produtos de laticínio, particularmente iogurte e manteiga, sofrem a influência da transmissão de luz pelos materiais de embalagem, sendo os seguintes fatores externos os principais a influenciar a fotoxidação destes produtos: o espectro e a intensidade da fonte de luz, as condições de exposição à luz, a transmitância de luz e a permeabilidade ao oxigênio do material de embalagem, bem como a temperatura de estocagem. A luz induz perda de vitaminas, especialmente riboflavina (vitamina B2), beta-caroteno e vitamina C; degradação de amino-ácidos; aumento do teor de peróxido, formação de compostos voláteis (metional, aldeídos e metil-cetonas) bem como mudanças de cor do produto (BOSSET et al., 1993).

As bebidas como cervejas e vinhos também apresentam grande sensibilidade ao efeito da luz, uma vez que esta proporciona a aceleração das reações de oxidação dos componentes da bebida, com conseqüente alteração de sabor e aroma do produto. No entanto, não somente os alimentos têm sensibilidade à luz. Cosméticos à base de álcool, misturas de surfactantes, formulações comerciais de sabonete e detergente, entre outros, também são exemplos de produtos que sofrem reações de fotodegradação. Neste caso, podem-se empregar fotoestabilizantes nas formulações, a fim de proteger os cosméticos contra as reações de foto-envelhecimento, além de absorvedores de luz no próprio material de embalagem (RAO, DUBE, 1996).

Com relação aos produtos farmacêuticos, o número de novas drogas sensíveis à luz tem aumentado durante as últimas décadas. Enquanto acondicionado, o medicamento está bem protegido da fotodegradação. Porém, durante o processo de fabricação e a aplicação em casa ou no hospital, esta proteção não mais existe. A velocidade de degradação é fortemente dependente da intensidade da luz e da distribuição espectral da fonte de luz usada, p. e. soluções de nifedipina sofrem degradação três vezes mais rápida sob a ação da luz solar "normal" do que sob a ação de luz de lâmpada elétrica de 40W. Portanto, as reações de fotoxidação diminuem a vida útil do produto, causando mudanças tais como perda de coloração e/ou do princípio ativo da solução (THOMA, KLIMEK, 1991). Desse modo, o material de embalagem tem um papel importante nos processos de fotodegradação.

Portanto, a luz possui forte ação catalisadora de reações oxidativas de produtos diversos, sendo que muitas vezes a quantidade de O₂ residual no espaço-livre da embalagem é suficiente para iniciar a oxidação de certos componentes do produto. Assim, para a efetiva proteção contra o efeito deteriorativo causado pela exposição dos produtos à luz, são necessárias embalagens com baixa permeabilidade ao oxigênio e com aditivos ou pigmentos que atuem como barreira à luz ultravioleta e/ou visível.

Se por um lado os aditivos são necessários e a eficácia de seu uso deve ser comprovada, por outro lado os mesmos não fazem parte da matriz polimérica, de modo que constituem migrantes em potencial. Por este motivo, seu uso é regido por normas sanitárias específicas. Logo, devem ser usados na quantidade mínima necessária para o efeito pretendido, ao mesmo tempo que devem atender às exigências de segurança alimentar.

O controle e regulamentação dos aditivos utilizados nas embalagens para alimentos é tema das legislações vigentes em cada país. No Brasil, a fim de proteger a saúde do consumidor e manter a qualidade do alimento embalado, a Agência Nacional de Vigilância

Sanitária - ANVISA publicou a Resolução nº105, em 19 de maio de 1999, estabelecendo limites quanto ao tipo e à quantidade de substâncias que podem ser usadas em materiais plásticos para contato com alimentos (AGÊNCIA..., 1999).

O Anexo III da Resolução 105 trata especificamente dos aditivos que podem ser adicionados aos materiais plásticos destinados à elaboração de embalagens e equipamentos que entrarão em contato com alimentos, estabelecendo restrições de uso e limites de composição e de migração específica para os diversos aditivos utilizados em materiais plásticos.

A Tabela 1 apresenta alguns estabilizadores de luz, seus limites e restrições de uso, segundo a Legislação Brasileira. Como pode ser observado, ainda é necessário estabelecer metodologia analítica para confirmar se o material atende as exigências da Legislação quanto ao limite de composição e, mais ainda, parâmetros para que venham a ser estabelecidos os limites de composição.

TABELA 1. Restrições de uso e limites de composição e/ou migração específica para alguns estabilizadores de luz (AGÊNCIA..., 1999).

Aditivo	Especificação
2-(2-Hidroxi-3'-tercbutil5'metilfenil)-5-cloro benzotriazol	Para poliolefinas em quantidade não superior a 0,5% (m/m) da matéria plástica e não para alimentos gordurosos, emulsões de água em óleos ou produtos com gordura na superfície, nem para alcoólicos (*)
2-(2'-hidroxi-5"-metilfenil) benzotriazol	Para PVC e PS, em quantidade não superior a 0,5% (m/m) da matéria plástica, não para produtos alcoólicos, e somente para acondicionamento e conservação à temperatura ambiente ou abaixo (*)
2-(2'-hidroxi-3,5-bis(1,1dimetilbenzil)fenil) benzotriazol	Para PET e seus copolímeros, em quantidade não superior a 0,5% da matéria plástica. Para PC, em quantidade não superior a 3% da matéria plástica (*)
2-(2"-hidroxi-3',5"-diterc-butilfenil)-5-cloro benzotriazol	Para poliolefinas, em quantidade não superior a 0,5% (m/m) da matéria plástica e não para alimentos gordurosos, emulsões de água em óleos e produtos com gordura na superfície, nem para alcoólicos (*)
2,2'-di-hidroxi-4-metoxi-benzofenona	Em quantidade não superior a 0,3% da matéria plástica (*)
(1-(2-hidroxietil)-4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidina-succínico (PM1500-5000)	Em quantidade não superior a 0,3% da matéria plástica (*)
Poli(6((1,1,3,3-tetrametil butil)imino)-1,3,5 triazina-2,4-diil)-2,2,6,6-tetrametil4,4piperidil)imino) hexametileno((2,2,6,6-tetrametil-4,piperidil)imino)	(*)

(*) *Substâncias para as quais devem ser estabelecidos limites de migração específica. PVC = policloreto de vinila; PS = poliestireno; PET = polietilenotereftalato; PC = policarbonato.*

Estudos isolados de casos desenvolvidos no CETEA/ITAL nos últimos anos, indicam que o mercado de alguns produtos tem problemas de durabilidade em decorrência da ação catalisadora da luz no processo de degradação dos mesmos. Este fato tem levado ao emprego de estabilizadores de luz em embalagens plásticas transparentes, buscando-se com isto combinar o apelo visual ao consumidor através da transparência da embalagem e a proteção ao produto através da barreira à luz UV conferida pelo estabilizador de luz. Assim, atualmente vem sendo desenvolvido no CETEA/ITAL um estudo, financiado pela FAPESP, que compreende a avaliação do uso e da eficácia de absorvedores de UV como promotores de barreira à luz em embalagens plásticas transparentes, utilizadas para o acondicionamento de alimentos, cosméticos e farmacêuticos, visando disponibilizar informações para a especificação técnica e controle sanitário de embalagens para produtos sensíveis à luz.

Referências Bibliográficas

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Disposições gerais para embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos e seus anexos. Resolução n.105, de 19 de maio de 1999. **Diário Oficial (da República Federal do Brasil)**, Brasília, p. 21-34, 20 de maio de 1999. Sec. 1.

ALVES, R.M.V., GARCIA, E.E.C. Embalagem para sucos de frutas. **Coletânea do ITAL**. Campinas: v. 23, n. 2, p. 105-120, 1993.

BOSSET, J.O., GALLMANN, P.U., SIEBER, R. Influence of light transmittance of packing materials on the shelf-life of milk and dairy-products a review. **Lait**, Paris: Editions Scientifiques Elsevier, v. 73, n.1, p. 3-49, 1993.

MACHADO, M.C.M.S.T. **Absorvedores de radiação ultravioleta em embalagens plásticas e em óleos vegetais**: metodologia analítica e estudo de migração. Campinas, 1997. Dissertação (Doutorado em Ciência de Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP.

RAO, N.N., DUBE, S. Photocatalytic degradation of mixed surfactants and some commercial soap detergent products using suspended TiO₂ catalysts. **Journal of Molecular catalysis A Chemical**. Amsterdam: Elsevier Science BV, v. 104, n. 3, p.L197-L199, 1996.

SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C., NORRILL, T. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Traduzido por Ricardo Bicca de Alencastro e Roberto de Barros Faria. 3ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara, p. 203-224, 1987. Tradução de: Spectrometric identification of organic compounds.

THOMA, K., KLIMEK, R. Photostabilization of drugs in dosage forms without protection from packaging materials. **International Journal of Pharmaceutics**. Amsterdam: Elsevier Science BV, v. 67, n. 2, p. 169-175, 1991.

ZWEIFEL, H. (ed.) **Plastics Additives**.Handbook. Munich: Hanser Publishers, 2001. 5. ed. 1148p.