
PERMEAÇÃO E VAZAMENTO EM EMBALAGENS DE ALIMENTOS

As permeabilidades a gases e vapores são fatores importantes que devem ser considerados na especificação de embalagens para alimentos. Os produtos sensíveis à oxidação requerem uma embalagem que seja boa barreira ao oxigênio do ar, para reduzir as alterações de cor, sabor e valor nutricional. As carnes frescas requerem que certa quantidade de oxigênio permeie a embalagem para conferir-lhe uma coloração vermelho brilhante; contudo, se muito oxigênio penetrar na embalagem, o produto fica com coloração escura. Produtos que respiram, como as frutas e vegetais, exigem um suprimento contínuo e controlado de oxigênio, ao mesmo tempo em que o gás carbônico, produzido pela respiração, deve permear a embalagem. Nas embalagens a vácuo, inertizadas ou com atmosfera modificada, o material de embalagem deve ser barreira à penetração do oxigênio do ar, como também barreira à saída de gases ativos associados à preservação dos produtos. Alimentos de baixo teor de umidade aglomeram, empedram, perdem a crocância, oxidam-se mais rapidamente e deterioram-se microbiologicamente quando absorvem vapor

d'água através da embalagem. Por outro lado, produtos com alto teor de umidade perdem peso, desidratam superficialmente, descolorem e mudam de textura quando perdem água através de embalagens com pouca barreira ao vapor d'água. Estes são apenas alguns exemplos de perda de qualidade de alimentos quando gases e vapores entram e saem das embalagens.

Há basicamente dois mecanismos de transmissão de gases e vapores através de embalagens: vazamento e permeação. O vazamento ocorre quando gases ou vapores passam através de uma descontinuidade (furo ou rachadura) no material ou entre as superfícies de materiais que estejam em contato (áreas de fechamento). A permeação ocorre quando gases ou vapores passam através do próprio material de embalagem. A permeação é um fenômeno importante em embalagens plásticas e celulósicas, contudo desprezível, em termos práticos, para vidro e metal. O vazamento, contudo, associado principalmente ao fechamento das embalagens, é um fator crítico para todos os materiais.

A fim de se reduzir vazamentos, as áreas de contato

entre materiais devem ser minimizadas, assim como o número e o tamanho das descontinuidades do material de embalagem. De modo geral, quanto maior a embalagem, maior a área de selagem e fechamento e, provavelmente, mais alta a taxa de vazamento. Além disso, quanto maior a área superficial da embalagem, maior é a probabilidade da existência de microfuros e vazamentos. A otimização das condições de tempo, temperatura e pressão de termossoldagem de embalagens plásticas minimiza problemas de vazamento via área de selagem. Rugas, bolhas e oclusão de produto na área de termossoldagem são causas comuns de vazamento. O "flex cracking" durante a formação e enchimento de embalagens flexíveis ou mesmo resultante da vibração no transporte deve ser minimizado. O desenho do molde e o tipo de processo usado na termoformação de embalagens podem melhorar a distribuição do material, evitando regiões muito finas nos cantos da embalagem, mais susceptíveis à perfuração e rachaduras. Nas embalagens metálicas, o vedante é a recravação das tampas e fundos e a costura lateral são fontes prováveis de vazamento. Nas embalagens de vidro, o tipo de fechamento e o material das tampas e selos definem as taxas de vazamento e permeação.

O processo de permeação de gases e vapores através de materiais de embalagem poliméricos ocorre em três etapas: (1) absorção e solubilização do permeante na superfície do polímero; (2) difusão do permeante através do material devido à ação de um gradiente de concentração; e (3) dessorção e evaporação do permeante na outra face do polímero. A primeira e a terceira etapas do processo de permeação dependem da solubilidade do permeante (gás ou vapor) no polímero. A segunda etapa desse processo depende do coeficiente de difusibilidade do sistema polímero-permeante. A solubilidade se refere ao número de moléculas do permeante que se move através da matriz do polímero; a difusibilidade relaciona-se à facilidade de movimentação dessas moléculas. O valor do coeficiente de difusibilidade pode ser considerado independente da concentração do permeante no polímero para gases como oxigênio, nitrogênio e gás carbônico. O mesmo nem sempre acontece com o vapor d'água e vapores orgânicos, que podem interagir com o polímero, fazendo com que o coeficiente de difusibilidade dependa da concentração do permeante no polímero.

O coeficiente de permeabilidade (P) é definido como o produto do coeficiente de difusibilidade (D) pelo coeficiente de solubilidade (S): $P = D.S$. É uma propriedade característica do próprio material e independe de sua espessura para a maioria dos polímeros. Contudo só tem significado para materiais homogêneos ou para materiais dos quais seja conhecida a relação entre espessura e taxa de

permeabilidade. Portanto, se existe alguma dúvida quanto à homogeneidade do material de embalagem, a referência à permeação deve ser feita em termos de taxa de permeabilidade, expressa em cm^3 (CNTP)/ m^2 /dia.

Os fatores que afetam a permeabilidade de um material estão associados ao próprio polímero ou, então, afetam os coeficientes de solubilidade e difusibilidade, característicos do sistema permeante-polímero.

As características moleculares do polímero influenciam a permeabilidade. A difusão ocorre pela movimentação do permeante através de espaços vazios que se formam no polímero, devido à ação de um gradiente de pressão ou concentração. Assim, a velocidade de difusão depende do número e do tamanho desses espaços vazios e da facilidade de sua formação. O número e o tamanho desses espaços vazios se relacionam ao volume livre no polímero, à densidade e ao grau de compactação das cadeias de polímero. A facilidade de formação desses espaços vazios depende da rigidez das cadeias e das forças de ligação no polímero.

Quanto à estrutura molecular, um polímero, para ter boas propriedades de barreira, deve possuir certo grau de polaridade, como a dos grupos nitrilo, cloreto, fluoreto, acrílico e éster; alta rigidez da cadeia; inércia em relação ao permeante; possibilidade de alto grau de compactação advindo de simetria molecular, grau de cristalização ou orientação; certo grau de ligação ou atração entre as cadeias; e alta temperatura de transição vítrea.

A presença de grupos laterais polares na cadeia resulta na redução do coeficiente de difusibilidade, devido ao aumento na energia de coesividade das cadeias do polímero. Assim, polímeros altamente polares como os que contêm grupos hidroxilas, a exemplo do EVOH, são excelentes barreiras a gases. A presença de radicais volumosos na cadeia reduz a sua mobilidade e assim reduz a difusibilidade, acarretando uma redução na permeabilidade.

Quaisquer alterações de um polímero que aumentem a densidade, a orientação e o grau de cristalização provocarão uma diminuição da permeabilidade, porque tendem a diminuir o coeficiente de difusibilidade. Em geral, a densidade de um polímero está associada aos espaços vazios na estrutura. Assim, quanto menor a densidade, mais permeável será o material devido ao maior espaço-livre para o fluxo do permeante. Para polímeros amorfos, a orientação reduz a permeabilidade ao redor de 10 a 15%, mas em polímeros cristalinos, a redução pode ultrapassar 50%. Um alto grau de cristalização resulta em boa barreira, visto que as regiões cristalinas são impermeáveis.

As ligações cruzadas entre as cadeias de um polímero reduzem a sua mobilidade, portanto, irão diminuir a permeabilidade, pois acarretam uma redução no coeficiente de difusibilidade e esse efeito é mais pronunciado em moléculas grandes de vapores orgânicos.

Os aditivos incorporados aos polímeros para modificar suas propriedades, incluindo plastificantes, modificadores de impacto e outros aditivos monoméricos ou poliméricos geralmente favorecem a permeação. A copolimerização também pode aumentar a permeabilidade, especialmente se o comonômero não tem boas propriedades de barreira.

Além das características moleculares do polímero, a espessura e a área do material afetam a taxa de permeabilidade a gases. Quanto menor a espessura ou maior a área da embalagem, maior será a permeação de gases e vapores através da embalagem.

Assim como a composição e a estrutura molecular do polímero afetam a permeabilidade de um material, a estrutura molecular do permeante, incluindo tamanho, forma e polaridade também é importante. Moléculas pequenas se difundem mais rapidamente do que as grandes, do mesmo modo que as moléculas lineares se difundem mais rapidamente do que as ramificadas. Moléculas não polares se difundem mais rapidamente do que as polares e esse efeito é mais pronunciado em polímeros polares.

Para todos os sistemas polímero-permeante, a permeabilidade a gases e vapores é dependente da temperatura. A difusibilidade de gases e vapores sempre aumenta com a elevação da temperatura. A solubilidade de

gases permanentes como oxigênio, nitrogênio e gás carbônico aumenta levemente com o aumento da temperatura. Para os vapores condensáveis, como o vapor d'água, o aumento da temperatura acarreta redução na solubilidade. Contudo, geralmente, a dependência da solubilidade em relação à temperatura é pequena em comparação à da difusibilidade. Portanto, para os gases permanentes, a permeabilidade sempre aumenta com a temperatura. Para os vapores condensáveis, a permeabilidade pode ser praticamente independente da temperatura.

As condições de umidade afetam a permeabilidade de polímeros hidrofílicos a exemplo das poliamidas e do EVOH. A água absorvida pelo polímero age como um plastificante, "afrouxando" a estrutura, permitindo, assim, um aumento do coeficiente de difusibilidade, o que favorece a permeação.

Nem sempre um material que é boa barreira a certo gás é boa barreira a um vapor. Assim, muitas vezes não se pode satisfazer com um único material todos os requisitos de proteção de um alimento com relação ao transporte de massa de gases e vapores. A tendência é combinar polímeros em estruturas de multicamadas, de tal maneira a se atingir a proteção específica para cada alimento, além de satisfazer os requisitos de processamento e distribuição do produto e os aspectos mercadológicos como aparência e conveniência de uso da embalagem.

Claire I.G.L. Sarantópoulos