INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Avaliação dos efeitos da radiação por feixe de elétrons na resistência de
embalagens a *Lasioderma serricorne*, *Plodia interpunctella* e
*Sitophilus zeamais***

JULIANA NAZARÉ ALVES

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Aplicações.

Orientador: Prof. Dr. Valter Arthur

São Paulo
2011

Dedicatória

Aos meus pais Olga Carneiro Alves e Paulo Alves (*in memoriam*), pelo amor, carinho, incentivo, companheirismo em todos os momentos da minha caminhada, pelo apoio na concretização da minha formação profissional.

Aos meus irmãos Rita de Cássia Alves pela valiosa ajuda na elaboração da tese e João Eduardo Alves pelo incentivo demonstrado e por tudo que representam na minha vida. Meu cunhado José Luiz, e todos que me acompanharam nos momentos difíceis.

Ao Orientador Prof. Dr. Valter Arthur, do Centro de Energia Nuclear na Agricultura – CENA/USP.

Pela oportunidade, dedicação, apoio científico e profissional que recebi durante a realização deste trabalho.

A Pesquisadora Dra. Esperidiana Augusta Barreto de Moura, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CTR.

Por ter acreditado no meu trabalho, pelo estímulo e confiança, e pela orientação, não apenas por palavras mas, principalmente, pelo exemplo.

Ao Pesquisador Dra. Marcos Roberto Potenza, do Instituto Biológico de São Paulo – IB/APTA.

Que dispôs a me co-orientar, obrigado pela confiança, e sobretudo paciência e amizade.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto Biológico da Agência Paulista de Tecnologia dos Agronegócios pelo apoio na realização dos ensaios entomológicos.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares – IPEN-CNEN pela oportunidade de realização deste trabalho.

Aos Engenheiros Elizabeth S. R. Somessari e Carlos Gaia da Silveira do CTR/LAFIR do IPEN-CNEN pela amizade e ajuda na irradiação das amostras.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq pela bolsa cedida.

Ao Roberto Y. Nakashima Gerente da Unidade Graneleira do CEAGESP em Tatuí/SP pela oportunidade de coleta dos insetos (*Plodia interpunctella*) utilizados nos ensaios.

À Empresa produtora de Polímeros, pelo apoio, fornecimento dos materiais de embalagens e suporte técnico, durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

A Renata pela revisão do Trabalho, por sua valiosa colaboração, sobretudo pelo apoio, amizade e incentivo.

A Simone Aquino, Ariane, Juarez, Izilda, Vera, Fábio, Andrea e todos que diretamente ou indiretamente contribuíram para a concretização deste trabalho.

Muito Obrigado!

"A grandiosa Revolução Humana de uma única pessoa irá um dia impulsionar a mudança total do destino de um país e, além disso, será capaz de transformar o destino de toda a humanidade".

Daisaku Ikeda

AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA RADIAÇÃO POR FEIXE DE ELÉTRONS NA RESISTÊNCIA DE EMBALAGENS A *LASIODERMA SERRICORNE*, *PLODIA INTERPUNCTELLA* E *SITOPHILUS ZEAMAI*

JULIANA NAZARÉ ALVES

RESUMO

As pragas de produtos armazenados constituem um problema para o homem, depreciando produtos e causando prejuízos econômicos. Dentre estas pragas temos o *Lasioderma serricorne* (F. 1792), *Sitophilus zeamais* (M. 1855) e *Plodia interpunctella* (H. 1813) conhecidos por infestar produtos armazenados como: grãos, farelos, farinhas, café, fumo, frutas secas e especiarias. Essas pragas perfuram e adentram as embalagens, ovipositando sobre o substrato. Neste contexto a embalagem desempenha um papel fundamental, impedindo o contato e proliferação de pragas no produto acondicionado. Assim, para proteger o produto acondicionado e prolongar a sua vida útil a embalagem deve apresentar boa resistência mecânica à tração e à perfuração, boa selabilidade, boas propriedades de barreira e não transferir odores nem sabores estranhos ao produto acondicionado. A radiação ionizante pode causar mudanças estruturais nos materiais poliméricos de embalagens, essas mudanças são causadas pelos processos de cisão e reticulação das cadeias poliméricas. Estes são processos concorrentes e a predominância de um sobre o outro depende da estrutura química do polímero, das condições da irradiação e de fatores específicos do material que irá absorver a energia. Este trabalho teve o objetivo de avaliar as mudanças nas propriedades mecânicas de estruturas de embalagem utilizadas para armazenar granola, barra de cereais e macarrão, bem como suas resistências a perfuração por *L. serricorne*, *P. interpunctella* e *S. zeamais*, quando submetidas a radiação por feixe de elétrons. Na metodologia foram utilizadas cinco estruturas de embalagem comercialmente utilizadas para armazenar granola, barra de cereais e macarrão compostas por (Polipropileno bi-orientado metalizado/Polipropileno bi-orientado coextrusado - BOPPmet/BOPP 50 μ m), (Polipropileno bi-orientado/Polipropileno - BOPP/PP 50 μ m), Poli(tereftalato de etileno) metalizado/Polipropileno bi-orientado coextrusado - PETmet/BOPP 32 μ m), Poli(tereftalato de etileno)/Polipropileno - PET/PP1 72 μ m) e Poli(tereftalato de etileno)/Polipropileno - PET/PP2 32 μ m). As estruturas de embalagens foram submetidas à doses de radiação entre 0, 10, 20 e 60 kGy, em um acelerador de elétrons de 1,5 MeV, 25 mA e 37,5 kW, à taxa de dose de 11,22 kGy/s, temperatura ambiente e presença de ar. Oito dias, 2 meses e 6 meses após as irradiações foram realizados ensaios mecânicos de resistência a tração e alongação na ruptura, resistência da selagem e resistência à perfuração, todos com base nas suas respectivas normas ASTM [3]. Os ensaios de perfuração por insetos foram realizados em sala climatizada, onde amostras irradiadas nas doses de 0, 10, 20 e 60 kGy foram seladas contendo 40 g de granola, 40 g de macarrão e barra de cereais em número de nove por ensaio, e divididas igualmente em três caixas plásticas teladas por dose estudada. Em cada caixa foram adicionados 20 adultos de cada inseto em por 60 dias, quando as embalagens foram avaliadas para verificação de possíveis perfurações. As diferenças entre os resultados das amostras foram estatisticamente avaliados pelo método ANOVA ($p < 0,05$). Os resultados mostraram que quanto à resistência a perfuração por *L. serricorne*, *P. interpunctella* e *S. zeamais* as estruturas poliméricas avaliadas apresentaram baixa resistência à perfuração por insetos antes e após o tratamento. BOPPmet/BOPP (50 μ m), PETmet/BOPP (32 μ m), PET/PP1 (72 μ m) e PET/PP2 (32 μ m) apresentaram perdas significativas nas estruturas nas propriedades mecânicas estudadas. O BOPP/PP (50 μ m) apresentou o melhor conjunto de respostas nas propriedades mecânicas ao tratamento por radiação com feixe de elétrons em doses de até 10 kGy. Dentre as propriedades mecânicas avaliadas a selagem foi a mais afetada pela radiação ionizante, tendo apresentado, em geral, perdas crescentes com a dose de radiação.

RADIATION EFFECTS EVALUATION FOR ELECTRONS SHEAF IN PACKAGES RESISTANCE IN A *LASIODERMA SERRICORNE*, *PLODIA INTERPUNCTELLA* AND *SITOPHILUS ZEAMAI*S

JULIANA NAZARÉ ALVES

ABSTRACT

The plagues of stored products consist of a man problem, depreciating products and causing economical damages. Among these curses we have *Lasioderma serricorne* (F. 1792), *Sitophilus zeamais* (M. 1855) and *Plodia interpunctella* (H. 1813) known by infesting stored products as: grains, brans, flours, coffee, tobacco, dried fruits and spices. These curses perforate and penetrate the packages, ovipositing over the substratum. In this context the package plays a fundamental part, preventing the contact and curses' proliferation in the packed product. So, to protect the packed product and to prolong its shelf life, the package should have good mechanical resistance to tension and perforation, good sealing, good barrier properties and should not transfer odors nor strange flavors to the packed product. The ionizing radiation can cause structural changes in polymer packages, these changes are caused by the scission processes and reticulation of the polymers chains. These are concurrent processes and the predominance of one over the other depends on the chemical structure of the polymer, the irradiation conditions and specific factors of the material that will absorb the energy. This work had the objective to evaluate the changes in mechanical properties of package structures used to store granola, cereal bar and pasta, as well as its resistance to perforation by *L. serricorne*, *P. interpunctella* and *S. zeamais*, when submitted to electrons sheaf radiation. In this methodology were used five structures of commercially utilized packages to store granola, cereal bar and pasta composed by (Polypropylene bi-oriented metallic/Polypropylene bi-oriented coextruded - BOPPmet/BOPP 50 µm), (Polypropylene bi-oriented/Polypropylene - BOPP/PP 50 µm), Poli (ethylene terephthalate) metallic/Polypropylene bi-oriented coextruded - PETmet/BOPP 32 µm), Poli (ethylene terephthalate) /Polypropylene - PET/PP1 72 µm), Poli (ethylene terephthalate)/Polypropylene - PET/PP2 32 µm). The structures of packaging were submitted to radiation doses between 0, 10, 20 and 60 kGy, in one electron accelerator of 1,5 M and V, 25 mA and 37,5 kW, dose tax of 11,22 kGy / s, room temperature and air presence . Eight days, Two and Six months after irradiations, mechanical resistance experiment were accomplished to tension and elongating in rupture, sealing resistance and perforation resistance, all based in respective ASTM norms. The perforation experiment by insects were realized in an acclimatized room, where irradiated samples in doses of 0, 10, 20 and 60 kGy were sealed containing 40 g of granola, 40 g of pasta and cereal bar in number of nine by experiment, and equally divided in three plastic screened boxes by studied dose. In each box 20 adults of each insect were added in for 60 days, when the packages were evaluated to verify possible perforations. The differences between the sample results were statistically evaluated by ANOVA (p<0.05). The results showed that concerning the perforation resistance by *L. serricorne*, *P. interpunctella* and *S. zeamais* the polymeric structures evaluated showed low resistance by insects perforation before and after the treatment. BOPPmet/BOPP (50 µm), PETmet/BOPP (32 µm), PET/PP1 (72 µm) and PET/PP2 (32 µm) structures showed significant losses in mechanical properties studied. The BOPP/PP (50 µm) showed the best set of answers in mechanical properties to the radiation treatment with electrons sheaf up to 10 kGy doses. Among the mechanical properties evaluated, sealing was the most affected by ionizing radiation, has shown, in general, increasing losses with radiation dose.

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO	01
2. OBJETIVOS E ASPECTOS RELEVANTES.....	02
2.1 Objetivo do trabalho	02
2.2 Aspectos relevantes	02
3. CONTRIBUIÇÃO E ORIGINALIDADE DO TRABALHO	02
3.1 Contribuição do trabalho	02
3.2 Originalidade do trabalho	03
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
4.1 Principais pragas em alimentos	04
4.2 Ordem Coleoptera.....	06
4.2.1 Família Anobiidae.....	07
4.2.1.1 <i>Lasioderma serricorne</i> (Fabricius, 19792).....	08
4.2.2 Família Curculionidae.....	12
4.2.2.1 <i>Sitophilus zeamais</i>	14
4.3 Ordem Lepidoptera	16
4.3.1 Família Pyralidae.....	19
4.3.2 Subfamília Phycitinae.....	20
4.3.3 <i>Plodia interpunctella</i>	21
5. Embalagem	25
5.1 Polímeros e embalagens plásticas flexíveis	27
5.2 Conceito de polímeros e outros conceitos.....	28

5.3 Embalagens plásticas flexíveis.....	31
5.4 Polímeros usados como materiais de embalagens	32
5.4.1 Polietileno PE	32
5.4.1.2 Polipropileno PP	35
5.4.1.3 Polipropileno bi-orientado - BOPP.....	36
5.4.1.4 Poliamida - PA.....	36
5.4.1.5 Copolímero de etileno e acetato de vinila - EVA	37
5.4.1.6 Copolímero de etileno e álcool vinílico - EVOH.....	38
6. Radiação ionizante.....	40
6.1 Efeito fotoelétrico.....	41
6.1.2 Efeito compton	43
6.1.3 Produção de pares	44
6.2 Radiação ionizante de interesse para a química de polímeros	45
6.2.1 Raios gama	45
6.2.2 Feixe de elétrons.....	45
6.2.2.1 Aceleradores de elétrons.....	46
7. Efeitos da radiação ionizante sobre os materiais poliméricos	50
8. MATERIAIS E MÉTODOS.....	58
8.1 Materiais.....	58
8.1.1 Materiais – filmes flexíveis.....	58
8.1.2 Outros materiais	59

8.2 Métodos.....	62
8.2.1 Ensaios de irradiação com feixe de elétrons	62
8.2.2 Ensaio de resistência à perfuração por <i>Lasioderma serricorne</i> , <i>Plodia interpunctella</i> e <i>Sitophilus zeamais</i>	63
8.3 Ensaios mecânicos.....	63
8.3.1 Ensaios mecânicos de resistência a tração e porcentagem de alongação	64
8.3.2 Ensaios mecânicos de resistência à perfuração	64
8.3.3 Ensaios mecânicos de resistência da selagem	64
9. Infraestrutura	65
10. RESULTADOS E DISCUSSÕES	66
10.1 Resultados de perfuração a embalagens por insetos	66
10.2 Resultados dos ensaios mecânicos	67
10.2.1 Estrutura BOPPmet/BOPP (50 µm).....	67
10.2.2 Estrutura BOPP/PP (50 µm)	70
10.2.3 Estrutura PETmet/BOPP (32 µm)	72
10.2.4 Estrutura PET/PP1 (72 µm)	75
10.2.5 Estrutura PET/PP2 (32 µm)	77
11. CONCLUSÕES	82
12. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	82
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

FIGURAS

	Página
FIGURA 01 – Lasioderma serricorne - adulto	08
FIGURA 02 – Adulto de Lasioderma serricorne (vista lateral).....	08
FIGURA 03 – Adulto de Lasioderma serricorne (vista frontal).....	08
FIGURA 04 – Larva de Lasioderma serricorne	08
FIGURA 05 – Lasioderma serricorne, adulto, dorsal e lateral, Peça de artesanato danificada pelo besourinho.....	09
FIGURA 06 – Danos de Lasioderma serricorne ao amendoim salgado	09
FIGURA 07 – Lasioderma serricorne cabeça e protórax da larva	11
FIGURA 08 – L. serricorne papilas genitais pupa - macho.....	11
FIGURA 09 – L.serricorne papilas genitais pupa - fêmea	11
FIGURA 10 – L. serricorne (vista ventral) de pupa fêmea.....	12
FIGURA 11 – L. serricorne antena	12
FIGURA 12 – Sitophilus zeamais - larva	13
FIGURA 13 – Sitophilus zeamais - pupa.....	13
FIGURA 14 – Sitophilus zeamais - adulto	14
FIGURA 15 – Sitophilus zeamais (vista dorsal).....	14
FIGURA 16 – Sitophilus zeamais (vista lateral).....	14
FIGURA 17 – Danos de Sitophilus zeamais em grãos de milho	14
FIGURA 18 – Danos de Sitophilus zeamais em espiga de milho.....	14
FIGURA 19 – Danos de Sitophilus zeamais em grãos de trigo	15
FIGURA 20 – Danos de Sitophilus zeamais em macarrão.....	15
FIGURA 21 – Sitophilus zeamais – fêmea (detalhe do rosto)	16
FIGURA 22 – Euphestia cautella – nervuras da asa anterior	19

FIGURA 23 – Euphestia cautela – nervuras da asa posterior	19
FIGURA 24 – Detalhe do adulto de Plodia interpunctella.....	21
FIGURA 25 – Lagarta de Plodia interpunctella.....	21
FIGURA 26 – Pupa de Plodia interpunctella	21
FIGURA 27 – Danos causados por Plodia interpunctella em grãos de trigo (teia)	22
FIGURA 28 – Representação da estrutura do Polietileno	33
FIGURA 29 – Representação da estrutura do Polipropileno.....	35
FIGURA 30 – Representação da estrutura de uma Poliamida	36
FIGURA 31 – Representação da estrutura do copolímero de etileno e acetato de vinila - EVA.....	38
FIGURA 32 – Representação da estrutura do copolímero de etileno e álcool vinílico - EVOH.....	39
FIGURA 33 – Representação do efeito fotoelétrico	42
FIGURA 34 – Representação do efeito compton	43
FIGURA 35 – Representação da produção de pares.....	44
FIGURA 36 – Ilustração do princípio de funcionamento de um acelerador de elétrons pelo processo direto	48
FIGURA 37 – Esquematização da metodologia	59
FIGURA 38 – Criação de L. serricorne do laboratório de Artrópodes do Instituto Biológico/SP	60
FIGURA 39 – Criação de P. interpunctella do laboratório de Artrópodes do Instituto Biológico/SP	60
FIGURA 40 – P. interpunctella infestando fubá no Laboratório de Artrópodes do Instituto Biológico/SP	61
FIGURA 41 – Silo local de coleta de P. interpunctella	61
FIGURA 42 – (Teia) P. interpunctella em fubá do Laboratório de Artrópodes do Instituto Biológico/SP	62

FIGURA 43 – Infestação das embalagens	63
FIGURA 44 – Análises dos ensaios	63
FIGURA 45 – Perfurações por insetos nas estruturas de BOPP/PP	66
FIGURA 46 – Perfurações por insetos nas estruturas de PET/PP2	66
FIGURA 47 – Perfurações por insetos nas estruturas de PET/PP2	67
FIGURA 48 – Perfurações por insetos nas estruturas de BOPP/PP	67
FIGURA 49 – Resistência à tração na ruptura em função da dose de radiação absorvida pelo BOPP/met-BOPP (50 μ m) em todo o intervalo de tempo avaliado	67
FIGURA 50 – Resistência à perfuração em função da dose de radiação absorvida pelo BOPP/met-BOPP (50 μ m) em todos os intervalos de tempo avaliados	68
FIGURA 51 – Resistência à selagem em função da dose de radiação absorvida pelo BOPP/met-BOPP (50 μ m) em todos os intervalos de tempo avaliados	69
FIGURA 52 – Porcentagem de alongação na ruptura em função da dose de radiação absorvida pelo BOPP/met-BOPP (50 μ m) em todos os intervalos de tempo avaliados	69
FIGURA 53 – Resistência à tração na ruptura em função da dose de radiação absorvida pelo BOPP/PP (50 μ m) em todos os intervalos de tempo avaliados	70
FIGURA 54 – Resistência à perfuração em função da dose de radiação absorvida pelo BOPP/PP (50 μ m) em todos os intervalos de tempo avaliados ...	71
FIGURA 55 – Resistência à selagem em função da dose de radiação absorvida pelo BOPP/PP (50 μ m) em todos os intervalos de tempo avaliados ...	71
FIGURA 56 – Porcentagem de alongação na ruptura em função da dose de radiação absorvida pelo BOPP/PP (50 μ m) em todos os intervalos de tempo avaliados	72

FIGURA 57 – Resistência à tração na ruptura em função da dose de radiação absorvida pelo PETmet/BOPP (32 μ m) em todos os intervalos de tempo avaliados	73
FIGURA 58 – Resistência à perfuração em função da dose de radiação absorvida pelo PETmet/BOPP (32 μ m) em todos os intervalos de tempo avaliados	73
FIGURA 59 – Resistência à selagem em função da dose de radiação absorvida pelo PETmet/BOPP (32 μ m) em todos os intervalos de tempo avaliados..	74
FIGURA 60 – Porcentagem de alongação em função da dose de radiação absorvida pelo PETmet/BOPP(32 μ m) em todos os intervalos de tempo avaliados.	75
FIGURA 61 – Resistência à tração na ruptura em função da dose de radiação absorvida pelo PET/PP1 (72 μ m) em todos os intervalos de tempo avaliados	75
FIGURA 62 – Resistência à perfuração em função da dose de radiação absorvida pelo PET/PP1 (72 μ m) em todos os intervalos de tempo avaliados. ...	76
FIGURA 63 – Resistência à selagem em função da dose de radiação absorvida pelo PET/PP1 (72 μ m) em todos os intervalos de tempo avaliados.. ...	76
FIGURA 64 – Porcentagem de alongação em função da dose de radiação absorvida pelo PET/PP1 (72 μ m) em todos os intervalos de tempo avaliados	77
FIGURA 65 – Resistência à tração na ruptura em função da dose de radiação absorvida pelo PET/PP2 (32 μ m) em todos os intervalos de tempo avaliados.	78
FIGURA 66 – Resistência à perfuração em função da dose de radiação absorvida pelo PET/PP2 (32 μ m) em todos os intervalos de tempo avaliados....	78
FIGURA 67 – Resistência à selagem em função da dose de radiação absorvida pelo PET/PP2 (32 μ m) em todos os intervalos de tempo avaliados.. ...	79
FIGURA 68 – Porcentagem de alongação em função da dose de radiação absorvida pelo PET/PP2 (32 μ m) em todos os intervalos de tempo avaliados	79

TABELAS

Página

TABELA 01 - Primeira ocorrência e primeira produção industrial de alguns polímeros comerciais	28
TABELA 02 – Energia e distância de ligação de algumas ligações primárias comuns em sistemas poliméricos.....	55
TABELA 03 – Resistência à tração (TS) e porcentagem de alongação (ELO%) nos três diferentes filmesplásticos.....	81

QUADROS

Página

QUADRO 01 – Principais características dos filmes utilizados na pesquisa e sua aplicação	58
QUADRO 02 – Resultados gerais das estruturas mecânicas analisadas	80

1. INTRODUÇÃO

A população mundial vem crescendo significativamente, elevando assim a demanda por alimentos. Este fato tem canalizado à implementação de processos tecnológicos para o incremento da produção sem a necessidade do aumento da área cultivada. O melhoramento genético tem contribuído com variedades mais produtivas, adaptadas às diferentes condições climáticas, resistentes a pragas e doenças, porém ainda ocorre perda significativa na ordem de 20 a 80%, durante o processo de produção e armazenamento de alimentos. Estes valores são elevados e causam grandes impactos nas cadeias produtivas como: aumento da utilização de insumos (defensivos químicos), depreciação dos produtos, problemas no abastecimento, redução nas exportações e de receita para os produtores, entre outros, causando grandes danos e perdas para a economia mundial.

Pragas como o besouro - *Lasioderma serricorne*, o caruncho - *Sitophilus zeamais*, traça - *Plodia interpunctella*, ácaros, fungos dentre outros são conhecidos por infestar produtos armazenados como: grãos, farelos, farinhas, café, fumo, frutas secas, especiarias, causando a depreciação e deterioração dos produtos.

Para melhorar a qualidade dos alimentos comercializados, há a necessidade de métodos adequados de manipulação, pré, pós-tratamento e armazenamento correto. Nos armazéns os insetos perfuram e adentram as embalagens vulneráveis, ovipositando sobre o substrato, por essa razão, as embalagens dos alimentos devem ser resistentes.

Neste contexto a embalagem desempenha um papel fundamental, impedindo o contato e a proliferação de pragas no produto acondicionado. Assim, para proteger o produto e prolongar a sua vida-útil a embalagem deve apresentar boa resistência mecânica à tração e à perfuração, boa selabilidade, boas propriedades de barreira e não transferir odores nem sabores estranhos aos alimentos.

A indústria de embalagem tem usado a radiação ionizante para modificar as propriedades químicas, mecânicas, térmicas e de barreira do seu produto final, de modo a estender o campo de aplicação e agregar valor. No entanto, a radiação ionizante pode causar mudanças nas propriedades físicas e químicas dos materiais poliméricos (TABATA, 1981).

Quando um polímero é irradiado, ocorrem, simultaneamente, duas reações diferentes: a cisão da cadeia polimérica principal e as ligações químicas entre moléculas poliméricas (reticulação). Estas reações são concorrentes e a

predominância de uma sobre a outra depende da estrutura química do polímero, das condições da irradiação e de fatores específicos do material que irá absorver a energia (CLEGG & COLLYER, 1991).

A interação da radiação ionizante com a matéria promove eventos físicos, químicos e físico-químicos. Então, quando um determinado polímero ou filme polimérico é submetido à radiação ionizante pode sofrer várias modificações na sua estrutura física e química induzidas pela interação da radiação com o polímero (GOULAS *et al.*, 2003). A prevalência de um processo sobre o outro, somados à estrutura química e as condições de irradiação irão ditar as mudanças observadas nas propriedades mecânicas, de barreiras, entre outras.

2. OBJETIVOS E ASPECTOS RELEVANTES

2.1 Objetivo do trabalho

A proposição principal do trabalho foi avaliar as propriedades de filmes flexíveis, usado para o acondicionamento de granola, barra de cereais e macarrão, bem como a resistência à perfuração por *Lasioderma serricorne*, *Plodia interpunctella* e *Sitophilus zeamais*, após à radiação ionizante por feixe de elétrons.

2.2 Aspectos relevantes do trabalho

Com vistas à qualidade fitossanitária dos alimentos, o Brasil aprovou, em 26 de janeiro de 2001, o Regulamento Técnico para Irradiação de Alimentos (Resolução RDC nº21, de 26/01/2001). Contudo, a irradiação comercial de alimentos ainda não é uma realidade. Possivelmente, contribuem para isso a falta, no mercado nacional, de embalagens adequadas com a perfuração por insetos.

3. CONTRIBUIÇÃO E ORIGINALIDADE DO TRABALHO

3.1 Contribuições do trabalho

Contribuir com o desenvolvimento das aplicações da radiação ionizante em embalagens poliméricas para alimentos, gerando informações e conhecimentos com vistas a agregar valor quanto à resistência de materiais poliméricos irradiados, por ser

uma área altamente técnica e relativamente recente, senão escassa a literatura especializada capaz de difundir melhor o conhecimento básico sobre embalagens flexíveis e subsidiar os estudos nas escolas técnicas e nas universidades.

3.2 Originalidade do trabalho

A originalidade do trabalho baseou-se na necessidade de maiores estudos sobre a resistência de materiais poliméricos de embalagem, que estão presentes tanto nos produtos mais sofisticados quanto nos mais simples e baratos, sendo amplamente difundidas em todos os segmentos de consumo, pois temos poucas referências, não se conhecendo, portanto, a sua resposta à radiação ionizante nos polímeros e juntamente a essa necessidade, realizar pesquisas com os problemas que as pragas ocasionam aos alimentos invadindo as embalagens e contaminando-os ocasionando grandes prejuízos ao comércio.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Principais pragas em alimentos

Grande parte das safras agrícolas de grãos entre outros alimentos são perdidas anualmente devido às falhas na colheita, no transporte e nos armazéns. Todos estes fatores agravaram-se com a ausência ou o uso inadequado de medidas de controle de pragas, ocasionando prejuízos ainda maiores (CAMPOS & ZORZENON, 2006).

URBAIN (1986) demonstrou que a presença dos insetos nos alimentos é indesejável por pelo menos três razões: (1) os danos resultantes do inseto aos alimentos, incluindo perdas do alimento ou redução do valor nutritivo, (2) objeção do consumidor à presença dos insetos na base de razões estéticas ou outras, (3) na distribuição dos alimentos, dispersão do inseto de um lugar para outro.

Segundo COLLINS (1963) os insetos de produtos armazenados são de 2 tipos, os invasores e os penetradores. Os invasores são aqueles que entram em contato com os alimentos que ficam dispostos em recipiente fechados, procurando uma abertura para poderem se alimentar. Atualmente, mais de 75% de insetos são considerados invasores e causam grandes prejuízos aos grãos armazenados.

Alguns insetos perfuram as embalagens para acessarem o substrato. Penetram em diversos tipos de embalagens, exceto vidro e lata. Entre os que causam maiores prejuízos em armazenamento são: o besouro do cigarro, carunchos e a traça do arroz que podem furar sem interrupção uma ou mais camadas de material embalado (MULLEN, 1998).

A classe dos insetos compreende o maior número de espécies quando comparadas aos outros animais. Os insetos de maior importância por causarem significativos danos aos alimentos armazenados pertencem às ordens Coleoptera (carunchos, gorgulhos e besouros) e Lepidoptera (micro lepidópteros e traças). São pequenos insetos que possuem um alto potencial biótico, ou seja, uma elevada capacidade de reprodução, observando-se que algumas espécies podem permanecer em repouso no estágio intermediário, quando as condições ambientais forem adversas (CAMPOS & ZORZENON, 2006).

Os insetos-praga de acordo com o hábito alimentar podem ser classificados como pragas primárias e secundárias. As pragas primárias são capazes de atacar os grãos íntegros e sadios. São divididas em pragas primárias internas completam seu

ciclo evolutivo no interior dos grãos: *Sitophilus zeamais*, *Sitophilus oryzae*, *Araecerus fasciculus*, *Rhyzopertha dominica*, *Acanthoscelides obtectus* e *Zabrotes subfasciatus*, e pragas primárias externas que se alimentam da porção externa do grão, podendo atacar a parte interna após o rompimento da externa: *Plodia interpunctella*, *Corcyra cephalonica* e *Lasioderma serricorne*. As pragas secundárias se desenvolvem exteriormente aos grãos e se alimentam destes quando previamente danificados pelas pragas primárias podendo também se alimentar dos resíduos dos grãos: *Oryzaephilus surinamensis*, *Tribolium castaneum* e *Cryptolestes ferrugineus* (LIMA *et al.*, 1979; GALLO *et al.*, 1988).

Pesquisas mostram que *Lasioderma serricorne* está dentre as pragas mais encontradas, infestando diversos alimentos em vários países. Causam danos no armazenamento de tabaco em Taiwan (YING-KAI FU *et al.*, 1985), nos armazéns de ervas da Flórida (ARBOGAST *et al.*, 2002), trazem prejuízos ao cacau em Gana (AMOAKO-ATTA, 1979), infestam coleções de artrópodes na Nova Zelândia (MARRIS & HALL, 2002), ocasionam grandes prejuízos nas ervas medicinais desidratadas armazenadas na Índia (BASAK, 1991) e em Portugal (CARVALHO *et al.*, 2006), causam grandes perdas na produção do tabaco na Indonésia (SOEMARTAPUTRA *et al.*, 1991), além de ocasionar significativas perdas em fábricas de alimentos secos em Okayama, no Japão (SHINODA & FUJISAKI, 2001).

Problemas com *S. zeamais* também foram relatados por diversos pesquisadores, mostrando que é uma praga que ocasiona grandes perdas econômicas aos produtos armazenados como milho, trigo, arroz entre outros prejuízos em diversos países desde o Japão (KIRITANI, 1965), nos Estados Unidos (ARBOGAST & THRONE, 1997; NANSEN *et al.*, 2004 e SHARIFI & MILLS, 1971), na Nigéria (OKELANA & OSUJI, 1985), no subcontinente Indiano infesta diferentes produtos alimentícios e não se restringe apenas aos cereais (DELOBEL & GRENIER, 1993) e, em Luanda (Angola), sendo a praga mais encontrada infestando alimentos armazenados (arroz, milho, macarrão e mandioca) (PACAVIRA *et al.*, 2005).

P. interpunctella também está entre as pragas que amplamente são encontradas infestando grãos armazenados em Kansas (HAGSTRUM, 2000; SEDLACEK *et al.*, 2001), infestando cereais, sementes de girassol, leite e chocolate em pó em Berlim (SCHEURER & DUBAU, 1999). Nos supermercados em Oklahoma e no Texas *P. interpunctella* foram os insetos mais abundantes, sendo facilmente encontradas com ração animal (PLATT *et al.*, 1998).

No nordeste da Espanha (RIUDAVETS *et al.*, 2007), nas fazendas do Sul de Carolina (EUA), populações de *P. interpunctella* foram as mais numerosas e amplamente distribuídas dentre outras espécies em amostras de produtos alimentícios armazenados, ocasionando grandes perdas aos produtos que procuram tecnologias para diminuir os prejuízos com as pragas.

Em geral, as traças (Lepidópteros) e os carunchos (Coleópteros) como a *Lasioderma serricorne* e a *Plodia interpunctella* são consideradas como as pragas mais importantes situadas entre as sete espécies de insetos que causam maiores prejuízos em produtos armazenados.

4.2 ORDEM COLEOPTERA

Mais de 600 espécies de insetos pertencentes a essa ordem já foram encontradas associadas a produtos armazenados em várias partes do mundo e, entre elas encontra-se a maioria das principais pragas desses produtos. No entanto, muitas espécies encontradas em armazéns e silos não atacam os produtos armazenados nos quais podem ser encontrados. Alguns se alimentam de esporos e hifas de fungos, outros são predadores de pragas de produtos armazenados. Algumas espécies podem mesmo estar presentes por terem se criado no madeiramento das estruturas ou de engradados (MOUND, 1989).

Os ovos dos coleópteros variam bastante quanto ao formato, desde levemente ovóide até alongado ou mesmo fusiforme. Podem ser pegajosos quando postos de modo que partículas do alimento ou substrato lhes aderem camuflando-os, como ocorre em *Tribolium castaneum* (praga secundária de grãos armazenados como amendoim, frutos secos, soja, cacau entre outros alimentos). Em outros, como na maioria dos Bruchidae, pragas de legumes (fabáceas), os ovos têm forma discóide ou elipsóide e ficam aderidos às vagens ou aos Grãos, por uma superfície achatada. Algumas espécies apresentam ovos com ornamentações no córion (HALSTEAD, 1986).

As larvas são geralmente responsáveis pela maior parte do dano aos produtos armazenados. Em certas espécies, os adultos têm uma alimentação diferenciada e, em outras, eles não se alimentam. As larvas de coleópteros podem ser facilmente distinguidas das de outros insetos associados aos grãos armazenados por possuírem as seguintes combinações de caracteres: cabeça distinta e normalmente mais escura do que o restante do corpo, geralmente com um a seis ocelos de cada lado; aparelho bucal mastigador bem desenvolvido; tórax com três pares de pernas e abdome sem

falsas pernas. Alguns, como os curculionídeos, não apresentam pernas torácicas, porem apresentam as outras características citadas e se distinguem das larvas ápodas de dípteros, encontradas em produtos armazenados, por serem bastante robustas, curtas e com mandíbulas se abrindo horizontalmente, enquanto as larvas de dípteros são longas e finas, possuem uma cabeça distinta e as mandíbulas se abrem verticalmente (MOUND, 1989).

As pupas de coleopteros-pragas de grãos armazenados são do tipo exarada, isto é, com apêndices livres, ao presos à superfície do corpo.

Os adultos apresentam asas anteriores do tipo élitro, as quais se encontram para formar uma sutura dorsal mediana. Geralmente, possuem asas posteriores membranosos que se dobram sob os élitros. As asas posteriores de ambos os sexos podem ser muito reduzidas (vestigiais) e representadas por um coto semelhante a uma escama, como ocorre, por exemplo, em *Sitophilus granarius* (L.) (MOUND, 1989).

4.2.1 Família Anobiidae

A família Anobiidae compreende mais de 1000 espécies, a maioria das quais se encontra nos países tropicais (MOUND, 1989). Grande parte dessas espécies são brocas de madeira e algumas podem parecer como tal nas estruturas dos armazéns (DOBIE *et al.*, 1984).

Os adultos dessa família são facilmente identificados pelo formato do protórax, o qual envolve parcialmente a cabeça, e pela antena de 11 segmentos, a qual apresenta os três segmentos apicais que formam a clava serreados e alongados, ou com os oito segmentos finais alargados com forma semelhante aos dentes de uma serra. O corpo é cilíndrico nas espécies que danificam madeira e oval ou oval-alongado nas espécies que são polípagas. Apresentam: pronoto liso; élitros cobrindo completamente o abdome e sem declividade apical achatada; abdome com cinco esternitos visíveis; tarsos com cinco segmentos, sendo os de posição 1 a 4 decrescendo em comprimento; coxa posterior com uma cavidade longitudinal para recepção do fêmur (MUNRO, 1966; COLLIER, 1981; HALSTEAD, 1986).

As larvas são escarabeiformes (com três pares de pernas torácicas) e apresentam diminutos espinhos em algumas das dobras do tórax e do abdome (MUNRO, 1966).

4.2.1.1 *Lasioderma serricorne* (Fabricius, 1792)

FIGURA 01 - *Lasioderma serricorne* adulto (TRIPLEHORN & JOHNSON, 2011).

Lasioderma serricorne

Classe: Insecta

Ordem: Coleoptera

Família: Anobiidae

Nome comum: Gorgulho do Fumo, Besouro do tabaco

FIGURA 02 - Adulto de *Lasioderma serricorne* (vista lateral) (CAMPOS & ZORZENON, 2006).

FIGURA 03 - Adulto de *Lasioderma serricorne* (vista dorsal) (CAMPOS & ZORZENON, 2006).

FIGURA 04 - Larva de *Lasioderma serricorne* (CAMPOS & ZORZENON, 2006).

L. serricorne foi descrito por Fabricius, ao descobrir o inseto na América do Norte (ASHWORTH, 1993). As primeiras associações com tabaco foram feitas em Paris, em 1848 e na América, em 1886 (TENHET & BARE, 1951).

Ocorre nas regiões tropicais, subtropicais e temperadas do mundo. É praga comum em locais aquecidos e se multiplica em uma ampla variedade de substratos. Provavelmente, é o inseto mais freqüente entre as pragas de produtos armazenados (ARBOGAST, 1997), sendo importante no armazenamento de fumo, atacando as folhas e os produtos processados, tais como cigarros e charutos, causando maiores perdas nos produtos processados e empacotados (FIG 05), é também mencionada como praga primária de cacau armazenado (MUNRO, 1966).

FIGURA 05 - *Lasioderma serricorne* adulto, dorsal (A) e lateral (B). C – Peça de artesanato danificada pelo besourinho (JORDÃO & SILVA, 2006).

Infesta também sementes e tortas de oleoginosas, cereais e seus derivados, soja, grão-de-bico, cacau, amendoim (FIG 06), café, algodão, frutos secos, farinhas, farelos, rações, produto animais e também papéis, tapetes e forros, entre outros (HOWE, 1957; DOBIE *et al.*, 1984; GALLO *et al.*, 1988; HAMEL, 1991).

FIGURA 06 - Danos de *Lasioderma serricorne* em amendoim salgado (CAMPOS & ZORZENON, 2006).

As larvas eclodem após 5 ou mais dias, dependendo da temperatura. À temperatura influencia no período de eclosão das larvas. A 35°C, a eclosão se dá após 5 a 6 dias, enquanto que, à temperatura de 22°C, ocorre após cerca de 22 dias (VELASQUEZ & TRIVELLI, 1983).

A 30°C, 70% UR e com alimentação à base de trigo, as fêmeas ovipositam em média 100 ovos, sendo a duração do período larval de 19 dias, da pré-pupa e pupa 7 dias e da eclosão de larva a fase adulta, 27 dias (HOWE, 1957).

Em folhas de fumo a 26-28°C, 70-85% UR e em contínua escuridão, a percentagem de eclosão das larvas é de 90%, o período de incubação de 8 dias, o larval de 50 dias, a fase de pupa de 6 dias e a duração do ciclo de 68 dias, em média (KISMALI & GOKTAY, 1988).

A umidade relativa ideal para o desenvolvimento é de 70 a 80%. Com umidade mais elevada, o desenvolvimento é mais lento e com alta mortalidade nas proximidades das temperaturas limite (ARBOGAST, 2002). O ciclo pode ser completado na faixa de 20 a 37,5°C, quando a umidade não é limitante, embora a temperatura ótima seja em torno de 32,5°C. A 70% UR, o desenvolvimento se dá em aproximadamente 25 dias a 32,5°C e em 100 dias a 20°C. O limite inferior de umidade suportável varia com a temperatura, sendo de 50% a 20°C; 25% a 30°C e de 30% a 32,5°C (EVANS, 1981).

Assim que eclode, a larva pode se alimentar da casca do ovo (DOBIE *et al.*, 1984). Passa por quatro a seis instares, ocorrendo a seguir a fase pupa em casulo construído no substrato ou dentro de um grão, a qual dura cerca de 9 dias a 32,5 – 35°C. O adulto permanece alguns dias no interior do casulo pupal antes de emergir. A longevidade do adulto é de 2 a 6 semanas, sendo que a 30°C e 70% UR vive cerca de 25 dias (EVANS, 1981; DOBIE *et al.*, 1984).

Durante o dia o adulto evita a luz, se escondendo em frestas (EVANS, 1981). É voador ativo, especialmente durante o entardecer e à noite, entre 17 e 22h. Não é muito resistente ao frio, sendo os adultos mortos quando expostos a 4°C por cerca de 6 dias e poucos ovos sobrevivem quando submetidos às temperaturas de 0 a 5°C por 5 dias (DOBIE *et al.*, 1984). Alimentam-se dos mesmos substratos que as larvas, tendo se observado que apenas as fêmeas não privadas de alimentação fizeram postura normalmente (LEFKOVITCH & CURRIE, 1967).

As larvas são brancas e escarabeiformes e apresentam: cabeça proeminente, não retraída para dentro do protórax; corpo robusto, acentuadamente curvo e coberto por fina pilosidade; pernas segmentadas (FIG 04) (COLLIER, 1981). Os espiráculos torácicos são distantes da margem anterior do protórax (FIG 07) (ANDERSON, 1991). As larvas de *L. serricorne* diferem das larvas de outros anobílídeos encontrados em produtos armazenados por não possuir fileiras de espinhos nos segmentos abdominais (MUNRO, 1966). Recém-eclodidas, não conseguem atacar grãos sadios, porém penetram em pequenos orifícios à procura de alimentos, entrando em produtos empacotados, tais como maços de cigarros (EVANS, 1981).

FIGURA 07 – *L. serricorne* – cabeça e protórax de larva, mostrando o espiráculo torácico (ANDERSON, 1991).

As pupas dos machos apresentam papilas genitais globulares e não-protuberantes (FIG 08), enquanto nas fêmeas são protuberantes, trissegmentadas e distintamente divergentes (FIG 09 e 10) (HASTEAD, 1963).

FIGURA 08 – *L. serricorne* – papilas genitais de pupa – macho (PACHECO & PAULA, 1995).

FIGURA 09 - *L. serricorne* – papilas genitais de pupa – fêmea (PACHECO & PAULA, 1995).

FIGURA 10 – *L. serricorne* – vista ventral de pupa fêmea (PACHECO & PAULA, 1995).

Os adultos são ovalados, com 2,0 – 3,0 mm de comprimento, de coloração castanho-avermelhada e apresentam: cabeça defletida sob o protórax, não visível em vista dorsal; élitros sem estrias ou pontuações; antena com onze segmentos, sendo os antenômeros do 4° ao 10° serrados (FIG 11); tarso com cinco segmentos; corpo com pêlos claros, finos e sedosos (MUNRO, 1966; COLLIER, 1981; GALLO *et al.*, 1988).

FIGURA 11 - *L. serricorne* – antena (HALSTEAD, 1986).

4.2.2 Família Curculionidae

Cerca de 30 espécies de Curculionidae têm sido encontradas em produtos armazenados em várias partes do mundo (MOUND, 1989).

Nesta família estão incluídas três espécies de grande importância como pragas de grãos armazenados, pertencentes ao gênero *Sitophilus*.

Os adultos caracterizam-se por apresentar cabeça projetada à frente dos olhos, formando um rostro bem definido, em cuja extremidade se encontra o aparelho bucal mastigador. Nos machos, esse rostro é geralmente mais curto e grosso e nas fêmeas, mais longo e afilado. As antenas articulam-se no centro do rostro e são genículo-clavadas, com o primeiro segmento próximo à cabeça, alongado e em ângulo reto com os demais segmentos, terminando em uma clava distinta. As tíbias sustentam apicalmente um gancho; a fórmula tarsal é 5-5-5, aparentemente 4-4-4, sendo o 3° tarsômero bilobado. As larvas são do tipo curculioniformes (ápodas, robustas e

levemente curvas) e são brancas com a cabeça marrom-claro ou amarelada (FIG 12). As pupas são brancas (FIG 13) (HALSTEAD, 1963; GALLO *et al.*, 1988; MOUND, 1989).

FIGURA 12 – *Sitophilus zeamais* – larva (PACHECO & PAULA, 1995).

FIGURA 13 – *Sitophilus zeamais* – pupa (PACHECO & PAULA, 1995).

4.2.2.1 *Sitophilus zeamais* (Motschulsk, 1855)

FIGURA 14 - *Sitophilus zeamais* adulto (JORDÃO & SILVA, 2006).

Sitophilus zeamais

Classe: Insecta

Ordem: Coleoptera

Família: Curculionidae

Nome comum: Caruncho do milho

FIGURA 15 - *Sitophilus zeamais* (vista dorsal) (CAMPOS & ZORZENON, 2006).

FIGURA 16 - *Sitophilus zeamais* (vista lateral) (CAMPOS & ZORZENON, 2006).

Encontrada em todas as regiões quentes e tropicais do mundo, é praga primária de milho, trigo, arroz e sorgo, mostrando preferência marcante para desovar em milho e depois em trigo, arroz e sorgo (FIG 17, 18 e 19). Pode também se desenvolver em produtos de cereais processados, como macarrão (FIG 20), e em mandioca desidratada (DOBIE *et al.*, 1984).

FIGURA 17 - Danos de *Sitophilus zeamais* em grãos de milho (CAMPOS & ZORZENON, 2006).

FIGURA 18 - Danos de *Sitophilus zeamais* em espiga de milho (CAMPOS & ZORZENON, 2006).

FIGURA 19 - Danos de *Sitophilus zeamais* em grãos de trigo (CAMPOS & ZORZENON, 2006).

FIGURA 20 - Danos de *Sitophilus zeamais* em macarrão (CAMPOS & ZORZENON, 2006).

A postura é inibida em grãos com teor de umidade inferior a 12,5%, podendo ocorrer em grãos com elevado teor de umidade, como por exemplo, em milho em estado de maturação. Devido a essa característica e por ser um voador ativo, pode atacar grãos no campo, particularmente em áreas adjacentes e armazenamentos que apresentam infestações (EVANS, 1981).

As fêmeas depositam os ovos individualmente nos grãos, em pequenos orifícios que cavam com as mandíbulas. A seguir, glândulas associadas ao ovipositor secretam uma substância gelatinosa que é utilizada para fechar a cavidade (EVANS, 1981), ficando os orifícios de postura de difícil visualização.

Após a eclosão a larva se alimenta do interior do grão, escavando um túnel enquanto se desenvolve, passando por quatro ínstares. A fase de pupa também é passada no interior do grão e o adulto, logo que emerge, cava a saída para o exterior, deixando um orifício de emergência característico. Se vários ovos são deixados no interior de um único grão, geralmente ocorre canibalismo e somente uma larva alcança o estágio de pupa (EVANS, 1981; DOBIE *et al.*, 1984).

A biologia de *S. zeamais* em milho, a 28°C e 60% UR, apresenta os seguintes valores em média: 5,9 dias de período de pré-postura; 104,3 dias de período de postura; 282,2 ovos por fêmea; 2,7 ovos por dia; longevidade dos machos 142 dias; longevidade das fêmeas 140,5 dias; período de ovo a adulto de 34 dias; período de incubação de 3 a 6 dias; proporção de 48,1% de machos e 51,9% de fêmeas e 26,9% de ovos que se desenvolvem até adulto (ROSSETO, 1969).

Os machos possuem o rostro fosco, mais curto e largo em comparação com as fêmeas, que o apresentam mais longo e estreito, liso e brilhante (FIG 21) (HALSTEAD, 1963).

FIGURA 21 - *Sitophilus zeamais* - fêmea (detalhe do rostro) (CAMPOS & ZORZENON, 2006).

4.3 ORDEM LEPIDOPTERA

A ordem Lepidoptera é também de grande importância em armazenamento de grãos, estando seus representantes frequentemente presentes no produto estocado. Compreende as borboletas e as mariposas, sendo que apenas algumas espécies de mariposas são conhecidas como pragas de armazenagem.

O ciclo de vida de Lepidoptera compreende uma metamorfose completa com as fases de ovo, larva (lagarta), pupa (crisália) e adulto delicado e ativo voador (DOBIE *et al.*, 1984).

As fêmeas depositam os ovos no interior ou sobre o alimento e as lagartas, geralmente permanecem no mesmo local até o final do desenvolvimento. Quando as lagartas estão ativamente alimentadas, frequentemente perambulam à procura de uma fenda para pupar.

A pupa é encerrada dentro de um casulo de seda, construindo pela lagarta antes da pupação. Dentro do casulo, a lagarta sofre a última muda e se transforma em pupa. Da pupa emerge o adulto após alguns dias, o qual vive cerca de uma semana, é voador ativo e não se alimenta. Esses insetos, portanto, somente se alimentam na fase larval, sofrendo várias ecdises (DOBIE *et al.*, 1984; MOUND, 1989).

Sob condições favoráveis, as espécies de Lepidoptera podem produzir grandes populações, causando danos consideráveis devido ao consumo pelas lagartas, a

presença de teias, insetos mortos e excrementos. As lagartas deixam fios de seda por onde se movem podendo resultar em uma densa teia no produto armazenado. Devido à sua fragilidade do corpo, os lepidópteros não conseguem penetrar grandes profundidades no armazenamento, exceto em produtos ensacados e em milho armazenado em espiga em paióis. Em armazenamento a granel constituem-se, portanto, pragas de superfície, localizando-se na camada de 10 a 20 cm (DOBIE *et al.*, 1984).

As fêmeas liberam um feromônio para atrair o macho, o qual voa na direção da fonte emissora. Quando os pares se encontram há uma corte seguida de cópula, sendo o comportamento da mariposa marcadamente rítmico (DOBIE *et al.*, 1984).

Os adultos possuem dois pares de asas membranosas e estas, bem como o corpo e as pernas, são quase sempre densamente cobertos com escamas (COLLIER, 1981; MOUND, 1989). Essas escamas, por meio de propriedades físicas e químicas, frequentemente produzem cores com padrões definidos que podem ser usados para identificação das espécies. Entretanto, as escamas são facilmente perdidas pelas espécies coletadas (COLLIER, 1981).

Em mariposas associadas com produtos estocados, a asa anterior é mantida unida à posterior, durante o voo, por uma estrutura denominada frenulum, a qual consiste de poucas cerdas duras que se projetam a base da costa da asa posterior e se atacam ao retináculo, situado na parte inferior da asa anterior, próximo da base da célula discal (COLLIER, 1981).

Os olhos compostos são relativamente grandes e formados por grande número de omatídeos. A maioria das espécies possui dois ocelos, um de cada lado da cabeça, próximos à margem dos olhos compostos e um tubo sugador longo (probóscide), que permanece enrolado sob a cabeça quando em repouso. Os palpos labiais são segmentados e situados um de cada lado da base da probóscide, sendo estas estruturas, geralmente, não tão longas ou tão robustas como os labipalpos (MOUND, 1989).

As lagartas são do tipo eruciforme e apresentam: cabeça hipognata distinta do resto do corpo; três segmentos torácicos e dez abdominais; aparelho bucal mastigador; um par de pernas pentassegmentadas em cada segmento torácico, com tarsos sustentando uma garra encurvada; falsas pernas geralmente em número de cinco, nos segmentos abdominais 3 a 6 e 10, as quais sustentam uma série de ganchos ou colchetes finos e curvos, usualmente arranjados em círculos, cuja função é auxiliar a locomoção (COLLIER, 1981; DOBIE *et al.*, 1984; GALLO *et al.*, 1988;

MOUND, 1989). Possui na região ventral da cabeça um par de maxilas, as quais suportam palpos maxilares bi ou trissegmentados. Entre as maxilas encontra-se o lábio. Os labipalpos constituem-se, geralmente, em um pequeno segmento cilíndrico apical principal. Os olhos são representados por pequenos ocelos de cada lado da cabeça, situados logo atrás e um pouco acima da pequena antena trissegmentada (COLLIER, 1981).

As famílias de Lepidoptera que compreendem as espécies de maior importância no armazenamento de grãos nas condições ambientais brasileiras são: Pyralidae e Gelechiidae.

A identificação de espécies de Lepidoptera, na fase adulta, requer a observação de estruturas externas, principalmente os apêndices da cabeça e as asas (venação e coloração das escamas), bem como das estruturas internas, as genitálias, que permitem a identificação segura mesmo de exemplares danificados ou descamados.

Para a facilidade de identificação das espécies, a genitália do macho apresenta o nono segmento abdominal fortemente esclerotizado, o qual consiste de uma porção dorsal, o tégume, e de uma porção ventral, o vinculum, ao qual é articulado um órgão par, em forma de asas, referido como valvae ou clasper. A genitália da fêmea apresenta no ápice do abdome os lobos do ovopositor, que são estruturas proeminentes e geralmente pilosas entre os quais desemboca o ânus e o oviduto. A forma dos lobos é característica do gênero, da subfamília ou da espécie.

Cada um dos dois lobos dá origem a uma haste esclerotizada, constituindo as apófises posteriores ou apódemas, onde se unem os músculos responsáveis pela movimentação do ovopositor. Essas estruturas são curtas e longas em espécies que expõem os ovos durante o vôo que os depositam em fendas. Entre às aberturas do ânus e do oviduto, no final do abdome, há uma abertura externa da bursa copulatrix, por onde se realiza a cópula. A abertura é denominada ostium.

4.3.1 Família Pyralidae

Os piralídeos associados a produtos armazenados atacam ampla gama de produtos, principalmente cereais, que devido a similaridade com a *P. interpunctella* é importante salientá-las nessa pesquisa (DOBIE *et al.*, 1984). Essas mariposas possuem palpos lábias retos ou curvados para trás e sem cerdas laterais; órgão tempanal presente na base do abdome; asas posteriores com franjas curtas, de comprimento menor do que a metade da largura da asa; nervuras paralelas ou fundidas após a célula discal (FIG 22 e FIG 23) (MOUND, 1989).

FIGURA 22 – *Ephestia cautella* – nervuras da asa anterior (PACHECO & PAULA, 1995).

FIGURA 23 - *Ephestia cautella* – nervuras da asa posterior (PACHECO & PAULA, 1995).

As fêmeas dos piralídeos liberam um ou mais feromônios sexuais, os quais atraem machos da mesma espécie. O principal atraente sexual dos piralídeos pertencentes à subfamília Phycitinae é quimicamente idêntico. Desse modo, apenas um produto químico pode ser necessário para monitorar ou controlar as espécies de mariposas pertencentes a essa subfamília (DOBIE *et al.*, 1984).

As espécies praga de Pyralidae, de importância para produtos armazenados estão agrupadas nas subfamílias Phycitinae, Gallerinae e Pyralinae.

4.3.2 Subfamília Phycitinae

Compreende grande número de espécies, muitas das quais são pragas, amplamente distribuídas pelo mundo. Apresentam chaetosema e ocelos presentes; machos com palpos labiais conspícuos, segmento basal da antena (escalpo) em forma de barril e apenas pouco mais largo do que os segmentos do flagelo; asas de machos sem retináculo; e de fêmeas com frenulum contendo somente um espinho; nervura Rs ausente na asa anterior, a qual é mais estreita do que em outras subfamílias de Pyralidae (MOUND, 1989).

4.3.3 *Plodia interpunctella* (Hubner, 1813)

Plodia interpunctella

Classe: Insecta

Ordem: Lepidoptera

Família: Pyralidae

Nome comum: Traça dos cereais, Traça indiana da refeição

FIGURA 24 - Detalhe de adulto de *Plodia interpunctella* (CAMPOS & ZORZENON, 2006).

FIGURA 25 – Lagarta de *Plodia interpunctella*

FIGURA 26 – Pupa de *Plodia interpunctella*

É uma espécie cosmopolita, comum nas regiões tropicais e subtropicais (DOBIE *et al.*, 1984). Segundo MOHANDASS *et al.*, (2007), a traça indiana *P. interpunctella* é encontrada em todos os continentes, exceto a Antártica.

CAMPOS & ZORZENON (2006) mostram que a *P. interpunctella* é uma praga de superfície e, apesar de ser considerada praga primária, não causa grandes prejuízos nos grãos armazenados em silos. Segundo LORINI (1999), no caso de grãos armazenados em sacaria os prejuízos são mais elevados, em decorrência da maior superfície exposta, pois essa praga possui a característica de se alimentar, preferencialmente, do embrião de grãos.

Esta traça infesta diversos produtos armazenados como arroz, milho, trigo, soja e amendoim. Ataca feijões e ervilhas fendilhados ou com a casca trincada, produtos

farináceos, frutos secos, leite em pó, chocolate, nozes, amêndoas e mandioca desidratada (VELASQUEZ & TRIVELLI, 1983; GALLO *et al.*, 1988; HAMEL, 1991).

As fêmeas depositam de 100 a 500 ovos, isoladamente ou em grupos, os quais são colocados 3-4 dias após a emergência. Os ovos são pegajosos e aderem ao alimento e às estruturas de armazenagem (VELASQUEZ & TRIVELLI, 1983; DOBIE *et al.*, 1984).

Em dieta à base de trigo, a 30°C e 70% UR, as lagartas eclodem em 4 dias, sofrem quatro a sete ecdises e completam o desenvolvimento em aproximadamente 16 dias. As lagartas (FIG 25) são muito ativas e migram do alimento à procura de um local para pupar. A fase de pupa (FIG 26) tem, em média 7 dias, de modo que o desenvolvimento completo sob essas condições leva, em média, 27 dias (BELL, 1975).

No entanto, sob as mesmas condições de temperatura e umidade relativa, observou-se eclosão em 4 dias, desenvolvimento larval em 29,5 dias e período de ovo e adulto de 36 dias, quando os insetos foram criados em dieta à base de ração para aves e aveia (MBATA *et al.*, 2004).

O casulo de seda (FIG 27), no interior do qual se forma a crisálida, é geralmente encontrado nas fendas e nas frestas de paredes, ou nos pontos de contato da sacaria (GALLO *et al.*, 1988).

FIGURA 27 - Teia (Casulo de seda de *P. interpunctella* em Fubá).

O adulto (FIG 24) é uma pequena mariposa com cerca de 10 mm de comprimento e 16-18 mm de envergadura. As asas anteriores apresentam a face superior com o terço basal acinzentado e com pontos escuros muito nítidos, o qual está separado da porção posterior por uma faixa marrom-escura. Os 2/3 posteriores

apresentam cor marrom-avermelhada de brilho cúprico, de modo que, quando a mariposa está em repouso, as asas parecem marcadas com uma faixa marrom evidente. As asas posteriores são cinza-prateada uniforme com franjas (GALLO *et al.*, 1988). As asas posteriores apresentam nervuras que se ramificam nas proximidades da célula discal. Possuem grande capacidade de vôo, vivem de 5 a 13 dias e tendem a evitar a luz, permanecendo pousados nas paredes e tetos, voando principalmente durante a noite (VELASQUEZ & TRIBELLI, 1983).

As lagartas desenvolvidas são esbranquiçadas e ocasionalmente amareladas, rosadas ou esverdeadas, medindo, em média, 13 mm de comprimento, variando bastante o tamanho de acordo com os diferentes alimentos e condições de criação. Apresentam três pares de pernas torácicas e quatro pares de falsas pernas no abdome (VELASQUEZ & TRIBELLI, 1983); cabeça lisa de cor uniforme amarela a marrom e segmentos abdominais I a VIII, aparentemente, desprovidos de pináculo, as quais são da cor do corpo e não evidentes (FIG 25) (WEISMAN, 1991).

Em adição à contaminação dos produtos por fezes, enxúvias, insetos mortos e casulos, as lagartas tecem fios de seda por onde caminham aos quais agregam suas dejeções e partículas do produto. Grãos altamente infestados podem se tornar completamente cobertos por uma manta de seda, sob a qual a lagarta fica protegida das alterações climáticas e de parasitas (VELASQUEZ & TRIBELLI, 1983).

A presença de matérias estranhas ao alimento tem sido constatada com frequência, apesar da preocupação das indústrias no controle da qualidade de seus produtos, sendo objeto de estudo da Microscopia (CORREIA *et al.*, 1996).

São considerados como matérias estranhas, ou sujidades, os elementos que não fazem parte da composição normal de um produto, tais como os de origem biológica (inseto e larva vivos e/ou mortos, ovo, dejeção e fragmento de inseto, ácaro vivo e/ou morto e ovo, pelo e excremento de roedor, parasitas, protozoários, helmintos e outros) e os de origem não biológica (pedras, partículas metálicas, vidro, entre outras) (CORREIA *et al.*, 1996).

A legislação aplicável é a Resolução RDC n. 175, de 08 de julho de 2003, do Ministério da Saúde, denominada "Regulamento Técnico de Avaliação de Matérias Macroscópicas e Microscópicas Prejudiciais à Saúde Humana em Alimentos Embalados". Esta Resolução estabelece as disposições gerais para avaliação de matérias macroscópicas e microscópicas prejudiciais à saúde humana em alimentos embalados, relacionados aos riscos à saúde humana.

São consideradas matérias de riscos a presença de moscas, baratas, roedores e pombos. De importância sanitária, apenas as moscas domésticas, varejeiras e moscas de ralos. Por outro lado, não são considerados de risco, mas denotam falha de boas práticas, a presença de ácaros, carunchos, pulgões, formigas, mariposas, areia, terra e pelos de animais, exceto de roedores (MARTINI *et al.*, 2004).

Vale destacar que, quaisquer que sejam as substâncias estranhas contaminantes, encontradas nos alimentos industrializados, elas devem ser consideradas como prejudiciais à saúde dos consumidores. Muitas das manifestações clínicas podem ser traduzidas por distúrbios gastroentéricos, por reações alérgicas e mesmo por obstrução do orofaringe, quando ingeridas, acidentalmente, por crianças de pouca idade.

A presença de matérias estranhas em alimentos representa lesão aos bens protegidos pelas normas do direito do consumidor, do direito civil e do direito penal, podendo gerar demandas judiciais.

Há, inclusive, crescente interesse na investigação forense da microscopia eletrônica, que permite a identificação de presença de matérias estranhas e da entomologia forense, onde a fase de desenvolvimento de insetos pode fornecer dados importantes para as investigações (RODRIGUES *et al.*, 2005).

A Resolução RDC n. 175/2003 se aplica a qualquer estabelecimento que produza, industrialize, fracione, armazene ou transporte alimentos, devendo este atender às condições higiênico-sanitárias e às Boas Práticas de Fabricação, inclusive nas matérias-primas e insumos, garantindo a qualidade sanitária do produto final e a obtenção de alimento seguro (RODRIGUES *et al.*, 2005).

5. Embalagens

A embalagem desempenha papel fundamental na indústria alimentar graças às suas múltiplas funções. Além de conter o produto, a embalagem é muito importante na conservação do alimento, mantendo qualidade e a segurança, atuando como barreira contra fatores responsáveis pela deterioração química, física e microbiológica dos produtos.

A Resolução RDC 259, de 20 de setembro de 2002, do Ministério da Saúde, define embalagem como recipiente ou pacote destinado a garantir a conservação e facilitar o transporte e manuseio dos alimentos. As Embalagens são classificadas em: Primária ou envoltório primário que é a embalagem em contato direto com os alimentos. Embalagem secundária ou pacote que é destinada a conter a(s) embalagem (ns) primária(s) e Embalagem terciária que é destinada a conter uma ou várias embalagens secundárias.

Segundo MOURA & BANZATO (2003), a embalagem de produtos alimentícios ocupa um papel central na indústria moderna de alimentos e tem originado importantes avanços tecnológicos que demonstram cada vez mais um caráter interdisciplinar. A embalagem é considerada essencial e imprescindível na sociedade moderna, mas essa necessidade é quase tão antiga quanto a própria história do homem se lembrarmos que, em tempos muito remotos, pedaços de árvore, chifres, peles e bexigas de animais eram usados pelos primitivos para acondicionar alimentos.

As primeiras "embalagens" surgiram há mais de 10.000 anos e serviam como simples recipientes para beber ou estocar. Esses primeiros recipientes, como cascas de coco ou conchas do mar, usados em estado natural, sem qualquer beneficiamento, passaram com o tempo a ser obtidos a partir da habilidade manual do homem. A primeira matéria-prima usada em maior escala para a produção de embalagens foi o vidro. Embora o uso de metais como cobre, ferro e estanho, tenha surgido na mesma época que a cerâmica de barro, foi somente nos tempos modernos que eles começaram a ter um papel importante para a produção de embalagem (CAVALCANTI & CHAGAS, 2006).

Em resposta, surgiram inúmeras inovações na produção de embalagens. As novas embalagens deveriam permitir que os produtos alimentares fossem transportados dos locais de produção para os centros consumidores, mantendo-se estáveis por longos períodos de estocagem. As embalagens de papel e papelão atenderam a esses requisitos. Elas podiam conter quantidades previamente pesadas

de vários tipos de produtos, eram fáceis de estocar, transportar e empilhar, além de higiênicas (CAVALCANTI & CHAGAS, 2006).

Foi após o pós-guerra que ocorreu o aparecimento de um novo material para embalagens, o plástico. As resinas plásticas, como polietileno, poliéster, etc., ampliaram o uso dos invólucros transparentes, iniciado na década de 20 com o celofane, permitindo a oferta de embalagens numa infinidade de formatos e tamanhos (CAVALCANTI & CHAGAS, 2006).

O plástico chegou ao continente europeu na forma do náilon (poliamida) dos pára-quedas, na Segunda Guerra Mundial. Eram usados pelas tropas libertadoras norte-americanas e também pelos alemães. Na realidade, a Alemanha e os Estados Unidos disputaram a primazia no desenvolvimento dos plásticos. O polietileno já era utilizado para isolar cabos telefônicos e cabos submarinos, mas foi depois da Segunda Guerra Mundial que passou a ser amplamente empregado para embalagem de produtos alimentícios. Earl S. Tupper conseguiu fabricar um polietileno muito simples que deu origem aos recipientes de tampas no pós-guerra (CAVALCANTI & CHAGAS, 2006).

O celofane, por sua vez, foi sendo substituído por materiais mais resistentes, como o polietileno e o BOPP (polipropileno biorientado, ou orientado em dois sentidos, vertical e transversal). Hoje, o celofane, desapareceu do mundo da embalagem, não só no Brasil e, pelo que se sabe, restou apenas uma fábrica, instalada no México (CAVALCANTI & CHAGAS, 2006).

O plástico encontrou certa resistência ao Chegar ao Brasil na década de 1950. A matéria plástica (termo que se usava) era vista como produto do capitalismo entre políticos de esquerda, intelectuais e estudantes secundaristas e universitários. No final da década de 1960, a Union Carbide, em Cubatão, seria a primeira fábrica de polietileno no Brasil, com capacidade de produção de 10 mil toneladas por ano. Atualmente, essa quantidade chega a ser o consumo mensal de algumas indústrias (CAVALCANTI & CHAGAS, 2006).

O polietileno é de fácil moldagem, porém com baixo grau de transparência – vê-se o que está dentro, mas não com total nitidez. Ganhou-se transparência com PVC (Policloreto de Vinilo) e o PET (Politereftalato de etileno) mais rígidos também. O PET se tornaria amplamente conhecido ao ser escolhido para as embalagens de refrigerantes. Não demorou até que o polipropileno passasse a ser amplamente consumido no mundo. No início, teve forte participação no segmento de tampas e nos sacos industriais para fertilizantes. Mais tarde, espalhou-se por todos os segmentos. É

largamente utilizado na indústria alimentícia (de balas, bombons, cereais, macarrão, café, entre outros) e também na área dos líquidos, cosméticos, desinfetantes, água mineral, atualmente é a resina que tem as maiores taxas de aumento (CAVALCANTI & CHAGAS, 2006).

Na última década, o (PP) Polipropileno cresceu acima de 12% ao ano. Isso aconteceu não só no Brasil, mas no mundo inteiro. Sua versão mais recente é o BOPP. Dos anos 70 até os dias atuais, a indústria brasileira de embalagem vem acompanhando as tendências mundiais produzindo embalagens com características especiais como o uso em fornos de microondas, tampas removíveis manualmente, proteção contra luz e calor e evidência de violação (CAVALCANTI & CHAGAS, 2006).

Enganam-se quem pensa que o futuro das embalagens está distante. A história da embalagem está aí, com milhares de transformações e evoluções ocorridas desde o início dos tempos, quanto os primeiros homens e mulheres descobriram a necessidade de transportar e proteger mercadorias.

O consumidor busca, cada vez mais, alimentos frescos e de boa qualidade, saudáveis, nutritivos, saborosos, com conveniência e facilidade de uso. De maneira a continuarem competitivos dentro deste segmento, os integrantes da Indústria Alimentícia não têm medido esforços na tentativa de agregar ao produto características que sejam simultaneamente mais econômicas e atrativas para esse público e mais econômicas, como maior segurança, ausência de conservantes e aditivos e maior vida útil, entre outros.

A fim de atender esse novo consumidor, aumentar a produtividade e eliminar ineficiências dentro do sistema produtivo e de distribuição, a palavra de ordem na indústria de alimentos e do setor de embalagens atual é alinhar-se a novas tecnologias e tendências (MADI, 2000).

Hoje em dia, a indústria usa mais de 30 diferentes tipos de filme, destes, os mais utilizados em alimentos são: o polietileno, polipropileno e poliéster. Existe também um aumento na utilização de filmes multicamada que muitas vezes combinam plásticos com outros tipos de materiais, como alumínio e papel, a fim de alcançar benefício específico conferido por cada tipo de material (RIUDAVETS *et al.*, 2007).

5.1 Polímeros e embalagens plásticas flexíveis

Plásticos são polímeros orgânicos de alto peso molecular, sintéticos ou derivados de compostos orgânicos naturais, que podem ser moldados de diversas

formas e repetidamente, normalmente pelo auxílio de calor e pressão (SARANTÓPOULOS *et al*, 2002).

Segundo ROBERTSON (1993), as propriedades e aplicações dos plásticos dependem da natureza física e química dos polímeros utilizados, as quais são determinadas pela natureza dos monômeros, pela estrutura e massa molar das cadeias poliméricas, pelo grau de cristalinidade e pelo nível de interação entre as cadeias dos polímeros.

O primeiro polímero sintético foi produzido por Leo Baekeland (1863-1944), em 1912, obtido através da reação entre fenol e formaldeído. Esta reação gerava um produto sólido (resina fenólica), hoje conhecido por baquelite, termo derivado do nome de seu inventor, a TABELA 01 mostra a ocorrência e o ano das primeiras produções comerciais de diversos polímeros.

TABELA 01 – Primeira ocorrência e primeira produção industrial de alguns polímeros comerciais (CANEVAROLO JUNIOR, 2002).

Polímero	1ª Ocorrência	1ª Produção Industrial
Cloreto de Polivinila - PVC	1915	1933
Poliestiremo - PS	1900	1936/7
Polietileno de baixa densidade - LDPE	1933	1939
Nylon	1930	1940
Polietileno de alta densidade - HDPE	1953	1955
Polipropileno - PP	1954	1959
Polycarbonato - PC	1953	1958

5.2 Conceito de polímero e outros conceitos

A palavra polímero origina-se do grego poli (muitos) e mero (unidades de repetição). Os polímeros são macromoléculas compostas por muitas (dezenas de milhares) unidades de repetição denominadas meros, ligadas por ligações primárias fortes, chamadas intramoleculares, sendo do tipo covalente. Essas macromoléculas são formadas a partir de pequenas moléculas, com uma (mono) unidade de repetição,

denominadas monômeros, que se ligam entre si para formar a cadeia polimérica (CALLISTER JUNIOR, 2002).

Quanto ao modo como as cadeias moleculares estão empacotadas os polímeros podem ser inteiramente amorfos, quando o empacotamento é desordenado, ou semi-cristalinos quando o empacotamento de segmento de cadeias é ordenado, regular e repetitivo. Nas regiões cristalinas do polímero ocorre o alinhamento dos segmentos de cadeias em um arranjo tridimensionalmente perfeito. A cristalinidade é facilitada no caso de polímeros que são quimicamente simples ou possuem estruturas de cadeias regulares e simétricas. A maioria das propriedades físicas, mecânicas e termodinâmicas dos polímeros semi-cristalinos depende do grau de cristalinidade e da morfologia das regiões cristalinas. Quanto maior a cristalinidade, mais elevadas são as propriedades de densidade, rigidez, estabilidade dimensional, resistência química, resistência à abrasão, temperatura de fusão (T_m), temperatura de transição vítrea (T_g) para um dado polímero; e menores são as suas propriedades de resistência ao impacto, alongação na ruptura e claridade ótica, entre outras (CALLISTER JUNIOR, 2002).

Outros conceitos segundo CANEVAROLO JUNIOR (2002):

Macromolécula – molécula de alta massa molar, mas que não tem, necessariamente, em sua estrutura uma unidade de repetição.

Monômero – molécula simples que dá origem ao polímero. Deve ter funcionalidade de, no mínimo, 2, ou seja, ser pelo menos bifuncional.

Mero – unidade de repetição da cadeia polimérica.

Elastômero – polímero que à temperatura ambiente pode ser deformado repetidamente a pelo menos duas vezes o seu comprimento original. Retirado o esforço, deve voltar rapidamente ao tamanho original.

Homopolímero – polímero formado a partir de um único monômero, ou aquele em que a cadeia principal é formada por um único mero.

Copolímero – polímero cuja cadeia principal é formada por dois meros diferentes.

Poliolefinas – são polímeros originários de monômeros de hidrocarboneto alifático insaturado, contendo uma dupla ligação carbono-carbono reativa. Dentro desta classificação, temos o polibuteno, o poli-4-metil-penteno-1 e os dois polímeros mais utilizados no mundo, o polietileno – PE e o polipropileno – PP, que representam pelo menos metade de todo o polímero produzido mundialmente.

Termoplásticos – são polímeros com a capacidade de amolecer e fluir quando sujeitos a um aumento de temperatura e pressão, ou seja, sob pressão e calor, passam por uma transformação física, mas não sofrem mutação em sua estrutura química e se tornam reversíveis, isto é, podem ser moldados de diversas formas e repetidamente, normalmente com o auxílio de calor e pressão (HARADA, 2001).

Termofixo ou termorrígido – são polímeros que amolece uma vez com o aquecimento e sofre o processo de cura tornando-se rígido. Após a cura, ele é infusível e insolúvel, assim, aquecimentos posteriores não alteram mais seu estado físico, ou seja, não os amolecem mais (HARADA, 2001).

Aditivos – todo e qualquer material adicionado a um polímero visando a uma aplicação específica. Os aditivos são componentes indispensáveis nos materiais poliméricos para embalagens e de fundamental importância, tanto para melhorar suas propriedades físico-químicas e ampliar sua faixa de aplicação, mas também pelo apelo visual e para conferir estabilidade ao material durante o serviço e o processamento. Todos os materiais plásticos de embalagens comerciais são aditivados, seja quando da síntese e processamento do polímero, ou durante a sua transformação (HARADA, 2001).

Adesivo – substância (normalmente polimérica) capaz de manter materiais unidos (colados) por adesão superficial. Podem ser tanto rígidos quanto flexíveis (CANEVAROLO JUNIOR, 2002).

Degradação – pode ser definida como uma série de reações químicas que envolvem também ruptura das ligações da cadeia principal da macromolécula, normalmente com redução da massa molar e, conseqüentemente, queda nas propriedades físico-mecânicas; modificação química destrutiva, com a quebra de ligações covalentes e formação de novas ligações. Como exemplo pode-se citar: oxidação, hidrólise, cisão de cadeia, entre outras (HARADA, 2001).

Reticulação – é a formação de ligações intermoleculares na cadeia polimérica. Na reticulação as moléculas poliméricas se ligam quimicamente, formando uma única molécula, de massa molar média maior. A reticulação de termoplásticos pode ser iniciada por radiação ionizante ou por iniciadores químicos (agentes de reticulação), como os peróxidos orgânicos, compostos à base de enxofre, amidas, aminas, silanos, entre outros. Do ponto de vista de materiais de embalagens, esse processo tem como objetivo conferir aos materiais determinadas propriedades, tais como: maior resistência química, maior resistência à degradação térmica, melhores propriedades

adesivas, melhores propriedades de barreiras, maior estabilidade ao calor e menor fluência, entre outras (SARANTÓPOULOS *et al*, 2002).

Extrusão – denomina-se extrusão a passagem forçada de um metal ou de um plástico através de orifício, visando conseguir uma forma alongada ou filamentosa. Na indústria de produção de artefatos plásticos, a extrusão é um processo de transformação de termoplásticos no qual o processo é realizado a partir da fusão e homogeneização do material a uma dada vazão, pressão e temperatura, que consiste, de forma geral, em bombear um polímero que foi aquecido até tornar-se uma massa fluida através de uma matriz, produzindo-se um perfil contínuo (BROADY & MARSH, 1997).

Co-extrusão – o processo de co-extrusão é semelhante ao de mono-extrusão, porém na co-extrusão cada material é plastificado numa extrusora específica. Cada extrusora homogeniza e plastifica o seu material em condições ótimas individuais de trabalho e o introduz em um único cabeçote que receberá também todos os outros materiais. Estes sairão juntos da matriz em multicamadas (HARADA, 2001).

Termoformagem – é a deformação de chapas plásticas aquecidas para a produção de recipientes numa variada gama de processos genericamente englobados sob a designação de processos de termoformagem (HARADA, 2001).

5.3 Embalagens plásticas flexíveis

Embalagens plásticas flexíveis são aquelas cujo formato depende da forma física do produto acondicionado e cuja espessura é inferior a 250µm.

Os materiais flexíveis devem ter propriedades mecânicas especiais, tendo a característica de selagem por pressão fria ou quente, protegendo os produtos de agentes internos e externos (SARANTÓPOULOS *et al*, 2002).

Segundo ANYADIKE (2010), o grande espaço conquistado pelas embalagens flexíveis deve-se, principalmente, à sua flexibilidade tecnológica, porque, além da diversidade de filmes e resinas que podem ser utilizados, suas características técnicas permitem compor soluções específicas para cada aplicação, combinando diversas estruturas que oferecem proteção, brilho, textura e imagens que impressionam o consumidor.

As embalagens plásticas flexíveis podem ser: monocamadas – são embalagens de um só tipo de material impresso ou não; multicamadas – são embalagens compostas por dois ou mais tipos de materiais para aproveitar as

características de cada um. As embalagens multicamadas têm por objetivo a integração de propriedades de diferentes materiais termoplásticos em uma única embalagem, de modo a atender as exigências de conservação, de proteção, de visual e custo do produto acondicionado, entre outras, como as propriedades relativas à selabilidade, termoformabilidade e printabilidade (ORTIZ, 2005).

As embalagens multicamadas têm encontrado excelente mercado em razão da sua potencialidade de conjugar propriedades como transparência ou opacidade, resistência mecânica, rigidez ou flexibilidade, como também barreira contra gases e contra umidade. A composição das camadas varia de acordo com o tipo de produto a ser embalado, necessidade de barreira e custo do material, bem como, das combinações de propriedades e do nível de eficiência desejados. O crescimento do uso de multicamadas é consequência também da possibilidade de se produzir embalagens eficientes com o mínimo de material e com o mais baixo peso possível (SARANTÓPOULOS *et al*, 2002).

5.4. Polímeros usados como materiais de embalagem

5.4.1 Polietileno – “PE”

Desenvolvido comercialmente em 1940, o polietileno é o plástico de mais ampla utilização e o mais vendido no mundo atualmente. O seu elevado consumo deve-se ao preço reduzido, facilidade de processamento, isenção de toxicidade, ser não higroscópico e versátil. O polietileno pode ser quase transparente ou translúcido, rígido ou flexível, natural ou pigmentado. Com ele são feitos sacos e sacolas, garrafas, utensílios domésticos, brinquedos, frascos e ampolas para cosméticos e medicamentos, tanques de combustíveis para veículos, peças automotivas, baldes, bombonas para produtos químicos diversos e até coletes à prova de balas (MOURA, 2006).

Na (FIG. 28) é apresentada uma representação da estrutura do polietileno.

FIGURA 28 – Representação da estrutura do polietileno (MOURA, 2006).

O PE é resistente à maioria dos produtos químicos, exceto aos ácidos oxidantes, halogênios livres e certas cetonas. À temperatura ambiente, são insolúveis em praticamente todos os solventes. A solubilidade em hidrocarbonetos e hidrocarbonetos clorados aumenta rapidamente com o aumento da temperatura. Em razão da boa resistência mecânica, baixo custo, do equilíbrio de suas propriedades de selagem, da atoxicidade e excelente barreira ao vapor d'água, é o plástico mais usado em embalagens de alimentos, podendo ser usado em contato direto com estes. Não é barreira a gases e é permeável a óleos e gorduras (WIEBECK & HARADA, 2005).

As aplicações do PE em embalagens são muitas, ele é usado sozinho, em filmes simples (monocamada) ou como camada em estruturas coextrusadas ou laminadas com outros polímeros ou com papel cartão (HARADA, 2001).

Embora o polietileno seja um material muito versátil, a sua estrutura é muito simples, possivelmente a mais simples entre os polímeros comerciais. É caracterizado pela extrema regularidade e flexibilidade de sua cadeia molecular, uma cadeia longa de átomos de carbono com átomos de hidrogênio unidos a cada átomo de carbono. O polietileno é obtido pela polimerização do monômero gasoso ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$) em reator sob determinadas condições de temperatura e pressão, pode ser produzido por meio de vários processos e tem características próprias de densidade, massa molar e distribuição de massa molar dependendo do processo de produção (WIEBECK & HARADA, 2005).

Segundo HARADA (2001), os polietilenos podem ser lineares ou ramificados, homo ou copolímeros. A densidade é o parâmetro mais importante que governa as suas propriedades e em função dela são classificados em:

Polietileno de Baixa Densidade (LDPE); 0,910 – 0,940 g/cm³

Polietileno de Baixa Densidade Linear (LLDPE); 0,915 – 0,925 g/cm³

Polietileno de Média Densidade (MDPE); 0,926 – 0,940 g/cm³

Polietileno de Alta Densidade (HDPE); 0,960 – 0,970 g/cm³

Polietileno de Ultra-Alta Massa Molar (UHMWPE); 0.940 - 0.950 g/cm³

As propriedades ideais do “grade” de polietileno para cada aplicação específica dependem do balanço adequado de características obtidas no processo de polimerização. Os polietilenos são essencialmente constituídos de uma fase cristalina rígida (responsável pela resistência) e uma fração amorfa elástica (elasticidade, maciez e flexibilidade). Quanto menor o grau de ramificação e o comprimento das cadeias poliméricas, maior a cristalinidade e a densidade. Quando não há

ramificações, o polietileno se chama linear (polietileno de alta densidade – “HDPE”; polietileno de ultra-alta massa molar - “UHMWPE”) (SARANTÓPOULOS *et al*, 2002).

O polietileno linear HDPE é produzido por meio de um processo de polimerização que utiliza um catalisador estereoespecífico, denominado Ziegler-Natta, dito processo de baixa pressão, porque ocorre em temperaturas e pressões mais baixas que o processo de polimerização do LDPE. O HDPE é produzido em massas numa faixa de 200.000 a 500.000 g/mol, podendo ser maior. Destaca-se a sua aplicação como embalagem de produtos que necessitam cocção dentro da própria embalagem por apresentar uma temperatura de amolecimento maior que 100°C, diferentemente do LDPE que amolece antes dos 100°C (SARANTÓPOULOS *et al*, 2002).

O polietileno de baixa densidade (LDPE) é obtido em condições de alta pressão e alta temperatura por um processo de polimerização por radicais livres. A polimerização aleatória do polietileno nessas condições produz um polímero ramificado, que possui menor cristalinidade, entre 40 e 60% e densidade entre 0,910 a 0,940 g/cm³ (SARANTÓPOULOS *et al*, 2002).

O polietileno de baixa densidade linear (LLDPE) é similar ao LDPE, exceto pelas ramificações de cadeia que são mais curtas, o que confere maior linearidade às suas moléculas. Ele é fabricado por meio da polimerização catalisada por metallocenos. A densidade é controlada pela adição de co-monômeros, tais como buteno, hexeno ou octeno, que regulam o tamanho das ramificações adicionadas às cadeias: dois carbonos para o buteno, quatro para o hexeno e seis para o octeno. As propriedades do LLDPE encontram-se, geralmente, entre às do LLDPE e do HDPE; baseada no efeito do tamanho das ramificações da cadeia (SARANTÓPOULOS *et al*, 2002).

O polietileno de média densidade (MDPE) pode ser obtido pelo processo de alta ou baixa pressão. O MDPE obtido pelo processo de alta pressão é caracterizado por um alto grau de ramificações longas e curtas ao longo da cadeia principal, já o obtido pela polimerização em baixa pressão apresenta ramificações de menor número e comprimento (HARADA, 2001).

5.4.1.2 Polipropileno – “PP”

O polipropileno isotático foi desenvolvido em 1957 e introduzido no mercado por volta de 1959. O PP homopolímero é um polímero olefínico obtido pela polimerização do propileno, ou pela copolimerização do propileno com o etileno. É quimicamente resistente a praticamente todas as substâncias por um período de tempo não muito longo, mas pode amolecer na presença de solventes não polares quando o tempo de contato é grande. Apresenta densidade específica da ordem de 0,9 g/cm³, barreira ao vapor d'água, boa estabilidade térmica, estabilidade dimensional, transparência, translucidez e resistência ao “stress cracking”, temperatura de fusão cristalina entre 140 e 150°C e temperatura de transição vítrea entre +10 e –20°C, o que não permite que seja utilizado normalmente como embalagem para congelamento (SARANTÓPOULOS *et al*, 2002).

Na (FIG. 29) é apresentada uma representação da estrutura do polipropileno.

FIGURA 29 – Representação da estrutura do polipropileno (MOURA, 2006).

O PP obtido pela copolimerização com o etileno, quando comparado com o homopolímero, apresenta maior resistência à tração, menor rigidez, menor temperatura de transição vítrea e de fusão cristalina. Estas propriedades fazem do copolímero de PP um material bastante versátil, podendo ser utilizado em aplicações que passam por tratamentos térmicos severos, como a esterilização por calor, e também o congelamento, o que aumenta significativamente o tempo de vida de prateleira do produto embalado (SARANTÓPOULOS *et al*, 2002).

5.4.1.3 Polipropileno bi-orientado – “BOPP”

Uma das principais aplicações do PP é na forma de filmes biorientados (BOPP). Orientação de filmes se trata de um processo físico de orientação de cadeias moleculares do polímero que permite a obtenção de filmes muito fino, mas com propriedades adequadas à conservação e ao manuseio, pois promove um aumento na resistência à tração e na rigidez do material, melhoria na transparência, brilho e lisura e, para polímeros cristalinos como o propileno, significativo efeito de redução da permeabilidade de gases e ao vapor d'água, da ordem de 50%, dependendo do grau de temperatura de orientação (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002).

5.4.1.4 Poliamida - “PA”

As poliamidas são polímeros que contém muitos grupos amidas na sua estrutura molecular com muitas variações da cadeia de carbono entre elas. As PA são comumente chamadas de náilon, derivado do inglês “nylon”, um nome genérico da família das poliamidas sintéticas, inicialmente uma marca comercial da empresa Dupont (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002).

As PA apresentam na sua fórmula estrutural, dois átomos carregados, o oxigênio (δ^-) da carbonila e o nitrogênio (δ^+) da amida que conferem aos mesmos características polares. Estes grupos funcionais exibem uma forte atração um ao outro e tendem a se alinhar por ligações intermoleculares fortes chamadas pontes de hidrogênio (HOTCHKISS, 1997).

Na (FIG. 30) é apresentada, a título de ilustração, uma representação estrutural de uma poliamida.

FIGURA 30 – Representação da estrutura de uma poliamida - PA (MOURA, 2006).

As poliamidas têm boa barreira a gases e aromas, apresentam alta resistência mecânica (abrasão, perfuração, impacto, flexão), boa resistência térmica, boa resistência a óleos, gorduras e produtos químicos e podem ser termoformadas. Resistem a álcalis e a ácidos diluídos, mas reagem com ácidos fortes e agentes oxidantes. As maiores deficiências das poliamidas são a baixa barreira ao vapor d'água e a perda de propriedades mecânicas e de barreira com a umidificação. A umidade exerce um efeito plastificante no polímero, causando uma redução na resistência à tração e no módulo de elasticidade, na rigidez e nas propriedades de barreira a gases (SARANTÓPOULOS *et al*, 2002).

Na área de embalagens a maior parte das poliamidas é utilizada na forma de filmes. Os filmes podem ser fabricados por extrusão plana ou tubular, ser mono ou bi-orientados. Os filmes não orientados são utilizados para termoformação, geralmente em filmes coextrusados com o LDPE ou EVA, o que alia as propriedades de selagem e barreira ao vapor d'água às excelentes propriedades mecânicas e de barreira a gases das PA. Atualmente, são utilizadas pela indústria de embalagens flexíveis, preferencialmente, três tipos de poliamidas: a PA 6, a PA 6.6 e o copolímero PA 6, 6.6 (SARANTÓPOULOS *et al*, 2002).

5.4.1.5 Copolímero de etileno e acetato de vinila – “EVA”

O copolímero de etileno e acetato de vinila – “EVA” é um copolímero randômico de etileno e acetato de vinila, cujas propriedades dependem do teor de acetato de vinila (VA). Sua resistência ao impacto aumenta conforme aumenta o teor de VA e a massa molar. É um polímero de cristalinidade baixa e muito elástico. Nas aplicações em embalagens flexíveis apresentam um teor de VA entre 3 e 12%, acima de 12% são usados como adesivos. O aumento da porcentagem de VA na molécula aumenta sua polaridade e, conseqüentemente, aumenta a flexibilidade e a faixa de selagem do material, como também, aumenta a resistência da termoselagem ainda a quente. Quanto maior o teor de VA, o EVA é menos cristalino e mais elástico. A redução na cristalinidade leva a um aumento na permeabilidade a gases e ao vapor d'água, e da permeação à gordura (SARANTÓPOULOS *et al*, 2002).

Na (FIG. 31) é apresentada uma representação da estrutura do copolímero de etileno e acetato de vinila – EVA.

FIGURA 31 – Representação da estrutura do copolímero de etileno e acetato de vinila – EVA (MOURA, 2006).

O EVA é um polímero de aplicação restrita em embalagens flexíveis, pois tem alta tendência ao bloqueio e atrito, o que dificulta sua maquinabilidade. O EVA solda com maior facilidade quando comparado ao PE, é geralmente mais transparente, sendo mais indicado para embalagens que necessitam alto grau de estiramento e encolhimento. Devido às propriedades de adesão e de selagem é utilizada como revestimento ou como camada interna em estruturas coextrusadas (SARANTÓPOULOS *et al*, 2002).

O EVA é produzido no mesmo processo utilizado para a produção do polietileno de baixa densidade. Trata-se de uma síntese em massa em que o polímero é dissolvido no próprio monômero, em altíssimas pressões (2.500 a 3.000 atm). O gás etileno entra no reator tubular previamente comprimido e recebe as dosagens de VA. A polimerização inicia por meio da adição de um iniciador (SARANTÓPOULOS *et al*, 2002).

5.4.1.6 Copolímero de etileno e álcool vinílico – “EVOH”

O copolímero de etileno e álcool vinílico – EVOH é obtido pela hidrólise controlada do copolímero EVA, que transforma em álcool vinílico o grupo vinila. A sua baixa concentração de etileno assegura excelentes propriedades de barreira a gases, a odor, a sabor e especialmente ao oxigênio (SARANTÓPOULOS *et al*, 2002).

Na (FIG. 32) é apresentada uma representação da estrutura do copolímero de etileno e álcool vinílico - EVOH

FIGURA 32 – Representação da estrutura do copolímero de etileno e álcool vinílico – EVOH (MOURA, 2006).

Devido à sua elevada higroscopicidade e ao aumento da permeabilidade com absorção de água, a resina EVA passa por uma secagem antes do processamento e é preferencialmente processada em coextrusão, quando encontra a proteção de camadas de baixa permeabilidade ao vapor d'água. As condições de umidade afetam a taxa de permeabilidade ao oxigênio de materiais hidrofílicos como o nylon, o EVOH e o celofane. A água absorvida pelo polímero age como um plastificante associa-se às cadeias do polímero, dando mobilidade e permitindo uma maior difusão do oxigênio no polímero (SARANTÓPOULOS *et al*, 2002).

6. Radiação ionizante

A química das radiações consiste no estudo das reações ou efeitos químicos decorrentes da interação da radiação ionizante com a matéria (TABATA, 1981).

Os termos “radiação ionizante” ou “radiação de alta energia” são usados, geralmente, para designar radiação eletromagnética, como as radiações emitidas por núcleos radiativos naturais ou artificiais, como os raios gama (γ), e as partículas alfa (α) e beta (β) ou feixes de partículas aceleradas (elétrons, nêutrons, prótons, dêuterons, produtos de fissão, entre outros) e raios X, produzidos no processo de freamento de elétrons de energia alta pela matéria. Estas radiações carregam energia suficiente para ionizar moléculas que apresentam potenciais de ionização entre 10 eV e 15 eV (CHAPIRO, 1969).

A energia das radiações eletromagnéticas é função da frequência ou do comprimento de onda da radiação. Usualmente, são consideradas radiação eletromagnética ou radiação de alta energia aquelas com comprimento de onda acima de 10^{-8} m (SPINKS & WOODS, 1990).

Nos processos de interação da energia com a matéria, podem ocorrer três efeitos principais: mudança na estrutura nuclear com a criação de novos isótopos ou elementos, deslocamento do núcleo e mudanças químicas como distúrbios da estrutura eletrônica, que levam à ionização, excitação e captura de elétrons (SPINKS & WOODS, 1990).

As radiações ionizantes possuem energia de valor superior à energia da ligação química e perdem a sua energia principalmente pela interação com os elétrons orbitais das moléculas localizadas ao longo da sua trajetória, originando estados excitados ou ionizando-as e gerando íons ou radicais livres. A energia de ligação é a quantidade de energia necessária para romper a ligação (CLEGG & COLLYER, 1991).

Radicais livres são átomos ou moléculas que possuem um ou mais elétrons desemparelhados disponíveis para formar ligações químicas. São espécies muito reativas, geralmente, com um tempo de vida muito curto, em virtude da capacidade de gerar outros radicais, por reação com a molécula neutra, sendo o novo radical capaz de repetir o processo, estabelecendo reações muito rápidas em cadeia (BUCHALLA *et al.*, 1993).

Segundo SCOTT (1990), uma molécula pode ser ionizada quando:

A quantidade de energia transferida, proveniente da partícula incidente, é menor que o potencial de ionização da molécula, pode ocorrer excitação eletrônica, levando um elétron orbital de seu estado de menor energia (estado fundamental) para um estado de maior energia, tornando a molécula instável e reativa quimicamente;

A quantidade de energia transferida, proveniente da partícula incidente, é maior que a energia de excitação e de ligação dos elétrons na molécula, sendo a energia suficiente para arrancar um elétron do seu orbital. Assim, um elétron pode ser ejetado, levando consigo uma carga positiva, isto é, ionizando a molécula.

A ionização ocorre para radiações com comprimento de onda menor que 250 Å e energia maior que 50 eV. Comprimentos de onda maiores que 250 Å não provocam ionização, mas produzem espécies excitadas (EISBERG & RESNICK, 1998).

Na química das radiações ionizantes, os fótons e as partículas de energia alta não são seletivos, podendo reagir com moléculas que estão ao longo de suas trajetórias, surgindo, estados ionizados e excitados, em alta concentração, particularmente nas fases sólidas e líquidas. Posteriormente as diferentes espécies energéticas produzidas reagem, formando uma mistura complexa de produtos (O'DONNELL & SANGSTER, 1970).

A quantidade de energia absorvida pela matéria em virtude da interação com a radiação ionizante pode ser medida diretamente e o produto da química das radiações é expresso em termos de um valor G, o qual representa o número de moléculas modificadas ou formadas por 100 eV de energia absorvida (TABATA, 1981).

Os principais mecanismos de interação da radiação ionizante com a matéria são o “efeito fotoelétrico”, o “efeito Compton” e a “produção de pares”. A predominância de um ou outro, depende da energia do fóton ou da partícula incidente e do número atômico dos elementos químicos que constituem as moléculas da matéria (CHARLESBY, 1960).

6.1 Efeito fotoelétrico

Efeito fotoelétrico é o processo pelo qual os fótons ao serem absorvidos pelos átomos e moléculas do material absorvedor, mudam os estados eletrônicos desses átomos e moléculas. Nesse processo o fóton incidente transfere toda a sua energia para o elétron ligado ao átomo, provocando sua emissão. Nesse tipo de interação toda a energia do fóton (E_0) é transferida para um único elétron atômico, que é ejetado do átomo com uma energia (E_C) igual à diferença entre a energia do fóton e a energia de

ligação (EL) do elétron no átomo, ou seja, parte da energia é utilizada para "liberar" o elétron (ionização) e o restante é carregado pelo elétron como energia cinética. De acordo com a energia do fóton incidente, este pode ser absorvido por elétrons de diferentes camadas de energia.

A probabilidade da ocorrência do efeito fotoelétrico depende do número atômico do átomo no qual o efeito é observado, ou seja, quanto maior o número atômico, maior a probabilidade (CLEGG & COLLYER, 1991).

O efeito fotoelétrico é mais significativo em energias baixas e em materiais pesados, nos quais a probabilidade da ocorrência é relativamente grande, mesmo para fótons de energias altas, enquanto para os materiais leves (número atômico pequeno) a ocorrência limita-se aos fótons de energias baixas (SPINKS & WOODS, 1990).

Na FIG. 33 é apresentada uma representação do efeito fotoelétrico.

FIGURA 33 – Representação do efeito fotoelétrico (MOURA, 2006).

6.1.2 Efeito Compton

No efeito Compton, o fóton incidente interage com os elétrons de níveis energéticos internos (órbita K, por exemplo). Neste caso produz-se uma dispersão elástica nos átomos e moléculas do material absorvedor, gerando elétrons de retrocesso (“recoil electrons”) e fótons secundários (CLEGG & COLLYER, 1991).

O efeito Compton ocorre quando um fóton interage com um elétron que está fracamente ligado ou livre, tal que o elétron é acelerado e o fóton defletido com energia menor. A energia e o momento do fóton incidente são divididos entre o fóton espalhado e o elétron recuado (“recoil electrons”).

Na FIG.34 é apresentada uma representação do efeito Compton.

FIGURA 34 – Representação do efeito Compton (MOURA, 2006).

A probabilidade de ocorrência do efeito Compton é proporcional ao número atômico do absorvedor e varia com o inverso da energia do fóton. Ele é o principal responsável pelas interações da radiação gama com a matéria no intervalo de energia, que vai desde algumas centenas de keV até aproximadamente 6 MeV (CHARLESBY, 1960).

6.1.3 Produção de pares

Na produção de pares, um fóton de alta energia perde toda a sua energia em uma colisão com o núcleo dos átomos e moléculas do material absorvedor e, ao ser absorvido pelo núcleo, gera um par elétron-pósitron com uma certa energia cinética (PLATZER, 1967).

O pósitron é uma partícula que possui todas as propriedades do elétron, exceto o sinal de sua carga (e o de seu momento magnético) que é o oposto ao do elétron (SPINKS & WOODS, 1990).

Na produção de pares, o pósitron é produzido com uma energia cinética em média maior que a do elétron porque a interação coulombiana do par com o núcleo carregado positivamente causa uma aceleração no pósitron e uma desaceleração no elétron. Este mecanismo de interação da radiação ionizante com a matéria ocorre para fótons com energia maior que 1,02 MeV (PLATZER, 1967).

Na FIG. 35 é apresentada uma representação da produção de pares.

FIGURA 35 – Representação da produção de pares (MOURA, 2006).

6.2 Radiação ionizante de interesse para a química de polímeros

Sob o ponto de vista prático, as radiações de interesse para a química de polímeros são limitadas aos raios “X”, “ β ”, aos nêutrons, e as radiações “ γ ”, e aos feixes de elétrons, que foram utilizados neste trabalho (CHAPIRO, 1969).

6.2.1 Raios gama

Os raios gama são radiações eletromagnéticas emitidas pelo núcleo de isótopos radioativos naturais e artificiais. São as radiações mais usadas na química de polímeros, tanto em pesquisas como em instalações comerciais.

O emissor gama mais utilizado é o cobalto 60 (^{60}Co), um radioisótopo com meia-vida de 5,27 anos, produzido pela ativação do ^{59}Co em reatores nucleares. Emite dois raios gama, sendo um com energia de 1,17 MeV e o outro de 1,33 MeV. Têm forte poder de penetração e a sua intensidade é reduzida a 1/10 do valor inicial, após passar por 43,2 cm de água ou material similar (CHAPIRO, 1979).

Outro emissor de grande interesse é o radioisótopo Césio 137, que tem uma meia-vida de 30,14 anos (muito maior que a do ^{60}Co) e emite raios gama com 0,66 MeV de energia. Esta radiação tem poder de penetração muito menor que aquela do ^{60}Co , requer uma blindagem menos severa e pode ser usada facilmente para irradiar substâncias em recipientes de aço (CHARLESBY, 1960).

Os raios gama perdem e transferem sua energia pelos mecanismos do “efeito fotoelétrico”, “efeito Compton” e “produção de pares”. Quando os raios gama possuem uma quantidade de energia entre 0,5 MeV e 2 MeV a interação com a matéria, com exceção dos elementos pesados, ocorre, preferencialmente, pelo “efeito Compton”, o qual é o mecanismo mais importante de perda e transferência de energia para os compostos orgânicos e, conseqüentemente, para os sistemas poliméricos (PLATZER, 1967).

6.2.2 Feixe de elétrons

O feixe de elétrons (“electron beam”) é uma radiação ionizante gerada em máquinas industriais, denominadas de aceleradores de elétrons. Quando esses elétrons dentro de uma faixa de energia, que vai de alguns quilos de eletronsvolts (keV) até milhões de eletronsvolts (MeV), são absorvidos pela matéria e elétrons secundários são produzidos como resultado dos processos de interação.

Os elétrons acelerados perdem energia por interações de Coulomb com os átomos ou moléculas presentes no material que está sendo irradiado. Então, resulta na formação de radicais livres, íons, elétrons e átomos ou moléculas no estado excitado (YAMASAKI, 1997).

Os elétrons gerados em aceleradores possuem energia suficiente para romper qualquer tipo de ligação química e iniciar uma reação de polimerização. Porém, a penetração do elétron na matéria é função da sua energia (IAEA, 1992).

A absorção de energia proveniente da radiação ionizante produzida por um feixe de elétrons acelerados pelo meio absorvedor ocorre devido às interações da radiação com a nuvem eletrônica do meio. Se os elétrons do feixe não possuírem energia suficiente, não atingem o núcleo e interagem somente com a eletrosfera. Nesse caso a nuvem eletrônica age como um anteparo (blindagem), impedindo a aproximação dos elétrons do feixe junto ao núcleo (MIRANDA, 1999). Se a energia de aceleração for suficiente, o feixe de elétrons pode atravessar lâminas metálicas e fios finos, camadas de tintas ou vernizes contendo materiais opacos, embalagens plásticas mono ou multicamadas entre outros.

6.2.2.1 Aceleradores de elétrons

O acelerador de elétrons é um equipamento que aplica forças a partículas carregadas por meio de alguma combinação de campos elétricos e magnético, gerando íons com velocidade e energia cinética altas. Quando se estabelece um potencial de alta tensão entre o cátodo e o ânodo, no vácuo, o cátodo emite o feixe (“chuveiro”) de elétrons (MESSICK, 2005).

Os principais componentes e subsistemas de um acelerador de elétrons são a fonte de alta tensão, o tubo acelerador com seu sistema de vácuo, o canhão de elétrons, sistemas de radiofrequência, câmara de ionização, painel de controle e um sistema de segurança que inclui a blindagem da radiação (MEHNERT, 1995).

Os aceleradores de elétrons podem gerar além de elétrons acelerados, os raios-X de alta energia, ou seja, podem gerar partículas leves (com baixo poder de penetração no material) e fotônicas (com alto poder de penetração no material) (MESSICK, 2005).

Os aceleradores industriais de elétrons são classificados de acordo com a energia do feixe produzido. Temos então, aceleradores de baixa energia, entre 150

keV e 2,0 MeV de energia, de média energia, entre 2,5 e 8,0 MeV e de alta energia, aceleradores acima de 9 MeV (MESSICK, 2005).

A literatura apresenta diferentes unidades, as quais estão relacionadas entre si, para descrever a absorção da radiação pelos materiais (EISBERG & RESNICK, 1998). As principais unidades e a maneira como elas estão relacionadas são apresentadas a seguir: $1\text{Gy} = 100\text{rad} = 1\text{ J/kg} = 6,24 \times 10^{15}\text{ ev/g} = 10^4\text{ erg/g}$.

Além da energia, outros parâmetros importantes em um acelerador de elétrons são a potência e a corrente do feixe. A potência de um acelerador é um produto da energia do feixe de elétrons e da corrente do feixe, por exemplo, um acelerador com 5,0 MeV de energia e 30 mA de corrente terá uma potência de 150 kW (MESSICK, 2005).

Os aceleradores industriais de elétrons podem também ser classificados de acordo com a forma de geração e aceleração dos elétrons. Segundo a IAEA (1992), os cinco principais tipos de aceleradores são:

Eletrostáticos (Corrente Contínua, CC);

Eletrodinâmico (CC);

Radio frequência (RF);

Lineares ("LINACs");

Lineares de indução magnética ("LINACs");

Máquinas de ondas contínuas.

Em geral, os aceleradores CC são caracterizados pela alta potência de saída e alta eficiência, enquanto os sistemas "LINAC" são tipicamente muito mais compactos e podem gerar feixe de alta energia, porém, são consideravelmente menos eficientes. Similarmente, as máquinas de ondas contínuas podem ser moderadamente compactas e podem alcançar alta energia de feixe (MEHNERT, 1995).

Nos aceleradores, os feixes de elétrons podem ser produzidos por um processo direto ou indireto. No processo direto, os elétrons são produzidos em um cátodo aquecido e mantido em uma região de potencial mais elevado. Esses elétrons são acelerados então por uma diferença de potencial aplicada entre o cátodo e o ânodo (a parede externa da janela do feixe). Assim, os elétrons adquirem energia suficiente para atravessar a janela de saída que, em geral, é constituída de uma folha fina de titânio com espessuras entre 20 e 40 μm . Esse metal apresenta resistência mecânica suficiente para suportar a pressão atmosférica do exterior. Toda a região de

produção e aceleração dos elétrons deve ser mantida em alto vácuo para permitir que a focalização e a aceleração do feixe em direção à janela do feixe sejam adequadas (IAEA, 1992).

Basicamente, o princípio de funcionamento de um acelerador de elétrons industrial pelo processo direto se assemelha ao funcionamento do tubo de imagem de uma televisão, onde os elétrons são gerados por efeito termoelétrico e acelerados no vácuo em um campo elétrico de alta intensidade até atingir o alvo ou produto. A diferença básica entre os dois está na intensidade do campo elétrico. Nos aceleradores industriais o campo elétrico pode chegar até 10.000.000 volts, enquanto na televisão a intensidade é da ordem de 25.000 volts. Os valores elevados do campo elétrico dos aceleradores, responsáveis pela energia adquirida pelos elétrons faz com atravessem uma janela metálica com espessura da ordem de até 40 μm e interajam com o material a ser processado (MESSICK, 2005).

Na FIG. 36 é ilustrado o princípio de funcionamento de um acelerador de elétrons pelo processo direto.

FIGURA 36 - Ilustração do princípio de funcionamento de um acelerador de elétrons pelo processo direto (IBA, 2005).

Este tipo de acelerador fornece elétrons acelerados com energia, entre 3500 keV e 5 MeV, possuindo um poder de penetração na água de aproximadamente 3 mm para elétrons com 1 MeV de energia (MIRANDA, 1999).

Na produção de um feixe de elétrons por meio de um processo indireto, os elétrons provenientes de um emissor termoiônico são injetados em pequenos pulsos através de cavidades ressonantes a vácuo, que servem como guia de onda, produzindo, desta maneira, uma radiação eletromagnética interna de rádio frequência (RF). Os elétrons absorvem a energia do campo eletromagnético oscilante na cavidade. Com este tipo de equipamento é possível, variando o número de cavidades e o campo gerado nelas, acelerar elétrons com energias entre 10 e 30 MeV. Em razão da maior energia, o feixe de elétrons produzido pode penetrar cerca de 50 mm na água, desde que o equilíbrio eletrônico seja alcançado, ou seja, os elétrons acelerados neste processo tem um poder de penetração e alcança uma profundidade muito maior do que a alcançada pelo feixe de elétrons produzidos pelo processo direto (MEHNERT, 1995).

O material a ser irradiado por um feixe de elétrons produzido tanto pelo processo direto como indireto é, geralmente, transportado sob o feixe de elétrons emitidos pelo canhão de elétrons, dentro de uma câmara de irradiação, com atmosfera desejada para a irradiação (MESSICK, 2005).

Em razão da energia alta dos elétrons acelerados em um acelerador de elétrons, o tempo de interação entre os elétrons do feixe e o material é muito pequeno (cerca de 10^{-18} s). A energia transferida pelos elétrons incidentes é distribuída aleatoriamente no material, via colisões não elásticas, sendo que a energia transferida para um componente particular do material a ser irradiado depende da fração de elétrons orbitais deste componente particular do material a ser irradiado (MIRANDA, 1999).

Os espaços de tempo muito curto em que ocorrem as irradiações é uma das grandes vantagens dos aceleradores de elétrons sobre os irradiadores gama industriais. Porém, existem desvantagens ou limitações, como o custo alto de um acelerador de elétrons industrial, comparado com um irradiador gama industrial adequado para a mesma aplicação, o poder de penetração e a flexibilidade deste último, a qual permite diversidade de aplicações (MESSICK, 2005).

7. Efeitos da radiação ionizante sobre os materiais poliméricos

O efeito da radiação nos materiais de embalagens flexíveis para alimentos e a sua adequação aos processos industriais de radiação é objeto de estudo, desde a década de 70, no Canadá, Estados Unidos, França e Reino Unido, assim como em vários outros. Com base nestes estudos estes países aprovaram vários materiais para embalagens de alimentos, para uso nos processos de radioesterilização e de pasteurização por irradiação (WHO, 1999).

A radiação ionizante pode causar mudanças nas propriedades físicas e químicas dos materiais poliméricos (TABATA, 1981). A interação da radiação ionizante com compostos orgânicos produz principalmente cátions, ânions, radicais livres e espécies excitadas. Quando os polímeros são irradiados, os radicais livres e demais espécies formadas podem ficar aprisionados por algum tempo na matriz polimérica causando transformações denominadas efeitos pós-irradiação (O' DONNELL & SANGSTER, 1970).

Segundo CHAPIRO (1969), quando uma molécula polimérica AB é submetida à radiação ionizante, podem ocorrer as seguintes transformações químicas ou eventos primários por ação da radiação ionizante:

1a) A molécula pode ser ionizada, se a energia transferida pela partícula incidente para um elétron orbital da molécula, for maior que a energia de ligação desse elétron:

2a) A ionização pode levar a fragmentação dessa molécula, conforme ilustrado na equação (2), onde "B" é um fragmento neutro, o qual pode ser um radical livre:

3a) Se a energia transferida para o elétron orbital for menor que aquela requerida para o processo de ionização, pode ocorrer excitação eletrônica, elevando o nível de energia desse elétron orbital para um estado excitado:

4a) Este processo pode ser seguido, imediatamente, pela dissociação da molécula excitada eletronicamente “AB* ” em radicais livres:

5a) Alternativamente, a molécula excitada “AB*” pode ser desativada, liberando calor (Q) ou emitindo um quantum de luz (hν):

6a) Os elétrons formados por meio dos processos (1 e 2), elétrons primários, transferem parte da energia cinética para o meio, ionizando e excitando mais algumas moléculas AB. Não tendo mais energia suficiente para excitar ou ionizar mais moléculas, perdem o restante de sua energia interagindo com uma molécula neutra:

ou se recombina com um íon positivo para formar uma molécula excitada (7):

sendo: “ $\xrightarrow{\gamma}$ ” = radiação ionizante.

A interação inicial de cada fóton de raios gama com os polímeros produz alguns elétrons rápidos (elétrons primários), similar à irradiação de um feixe de elétrons, os quais em sua trajetória dão origem a elétrons secundários à distância de alguns microns do evento primário (SPINKS & WOODS, 1990). À temperatura ambiente, ocorre recombinação elétron-cátion rápida, gerando polímeros em estados altamente excitados (P*) a temperaturas baixas, isto é, temperaturas menores que -

1000°C. Os elétrons secundários ejetados podem ser aprisionados na matriz polimérica (CLEGG & COLLYER, 1991).

O polímero em seu estado excitado (P^*) dissipa seu excesso de energia por meio da cisão das ligações da cadeia polimérica, dando origem aos radicais livres. A cisão da ligação C-H é preferencial à cisão da ligação C-C, porque ocorre migração de energia ao longo das ligações C-C e a energia depositada nas ligações C-H não migram. Além disso, nos estados altamente excitados, as ligações C-C são mais estáveis que as ligações C-H (SCOTT, 1990).

Os estudos sobre o efeito da radiação em polímeros concentram-se, principalmente, nas reações posteriores a formação dos radicais livres. Entre estas reações, destacam-se:

Polimerização:

na qual : M = monômero

$RM_n \bullet$ = macroradical

Cisão de ligações, gerando ligações cruzadas (reticulação):

na qual : A = macromolécula com ligações cruzadas

Cisão localizada em cadeias, gerando degradação

na qual : B e C = moléculas menores que Mn

Enxertia (“graftização”) de monômeros em polímeros:

As modificações causadas pela radiação ionizante nos polímeros dependem das condições de processo, isto é, tipo de radiação, presença de oxigênio ou diferentes atmosferas, grau de cristalinidade e homogeneidade do material polimérico que irá absorver a energia, aditivos adicionados aos materiais plásticos para obter um efeito técnico no produto final, como por exemplo: antioxidantes, antiestáticos, espumantes, antiespumantes, cargas, modificadores de impacto, estabilizantes, plastificantes, lubrificantes, protetores de ultravioleta (UV), conservantes, endurecedores, substâncias utilizadas com a finalidade de proporcionar um meio adequado para a polimerização: emulsificantes, agentes tensoativos, reguladores de pH, solventes, entre outros (SCOTT, 1990).

Como já foi dito anteriormente, os principais efeitos da radiação ionizante sobre os polímeros incluem a cisão da cadeia polimérica principal e as ligações químicas entre moléculas poliméricas diferentes (processo de reticulação).

Geralmente os polímeros contendo carbonos quaternário na cadeia principal tendem a degradar, enquanto os demais tendem a reticular. Polímeros contendo anel benzênico têm uma maior resistência à radiação, necessitando de uma dose maior para reticular (CLEGG & COLLYER, 1991).

A degradação de polímeros também é acompanhada pela formação de produtos gasosos, resultante da recombinação dos radicais livres. Estes produtos refletem tanto a composição atômica, como a estrutura molecular do polímero e são, em geral, produzidos em quantidades substanciais (CLEGG & COLLYER, 1991). A degradação também é favorecida pela presença de oxigênio, devido, provavelmente, a formação de peróxidos, os quais impedem a recombinação de radicais no final da cadeia (TABATA, 1981).

Os radicais livres formados durante a irradiação podem também se recombinar com o oxigênio do ar ou promover a reticulação entre as cadeias poliméricas. Se o polímero for um sólido, como é o caso dos filmes poliméricos, os radicais podem, ainda, ficar aprisionados por um tempo considerável após a irradiação e causar, algum tempo depois, transformações químicas no filme polimérico. Se estas transformações incluírem a degradação, o que geralmente acontece, poderá ocorrer possíveis liberações de compostos de massa molar média baixa, alteração das características físico-químicas e a diminuição das propriedades mecânicas do polímero (SCOTT, 1990).

Durante o processo de irradiação, a energia é distribuída pela cadeia do polímero. O local onde ocorre a cisão é determinado pela estereoquímica, pelo grau de cristalinidade e pela energia de dissociação das ligações dos grupos contidos no polímero (SCOTT, 1990). Na TABELA 02 é apresentada a energia e a distância de ligação de algumas ligações primárias comuns em sistemas poliméricos:

TABELA 02 - Energia e distância de ligação de algumas ligações primárias comuns em sistemas poliméricos (CANEVAROLO JUNIOR, 2002).

Ligação	Estabilidade da ligação com relação à ligação C-C	Energia de ligação (kcal/mol)	Distância de ligação (Å)
C≡N	Mais estáveis	213	1,16
C≡C		194	1,20
C=O		171	1,23
C=N		147	1,27
C=C		147	1,34
C=S		114	1,71
O-H		111	0,96
C-H		99	1,09
N-H		93	1,01
Si-O		88	1,64
C-O		84	1,43
C-C		83	1,54
S-H		81	1,35
C-Cl		79	1,77
C-N	Mais instáveis	70	1,47
C-Si		69	1,87
C-S		62	1,81
S-S		51	2,04
O-O		33	1,48

No processo de reticulação por radiação, se o polímero é irradiado por um tempo considerável, o material pode tornar-se uma molécula gigante, que poderá se quebrar somente por cisão de ligações químicas, geralmente, por aquecimento à temperaturas adequadas (CHAPIRO, 1969).

As alterações químicas provenientes da reticulação incluem aumento da viscosidade, diminuição da solubilidade em solventes e alteração na temperatura de transição vítrea da fase amorfa (TABATA, 1981).

Segundo O' DONNELL & SANGSTER (1970), as maiores mudanças químicas que ocorrem nos polímeros pela ação da radiação ionizante são:

Cisão e reticulação simultâneas das cadeias poliméricas e o seu efeito na rede cristalina, os quais vão determinar as mudanças nas propriedades do polímero;

Formação de gases e produtos da radiólise de massa molar baixa; Formação de ligações insaturadas.

As mudanças induzidas pela radiação nos polímeros dependem da estrutura química do polímero, aditivos usados na composição da resina, histórico do processamento da resina, e condições específicas da irradiação, isto é, dose absorvida, atmosfera de irradiação e, em certos casos, a taxa de dose (PLATZER, 1967).

As mudanças causadas pela radiação ionizante são de grande importância para as embalagens de alimentos porque podem afetar diretamente a qualidade dos gêneros alimentícios irradiados. A ação da radiação pode, por exemplo, alterar as propriedades de barreira (permeabilidade) das embalagens e propiciar a liberação de contaminantes, os quais podem migrar para o alimento acondicionado (CLOUGH *et al.*, 1996).

Os produtos formados durante a irradiação, os monômeros e oligômeros residuais, provenientes tanto do processamento químico da resina como do tratamento por radiação, podem migrar para os alimentos, afetando as suas propriedades sensoriais (alteração do odor/sabor do produto) e a segurança dos alimentos pré-embalados, resultando em riscos toxicológicos e alterações dos atributos sensoriais que devem ser avaliados (MOURA *et al.*, 2004).

A ocorrência de odor e sabor estranhos nos produtos pré-embalados, tratados por radiação ionizante, pode ser proveniente dos produtos voláteis gerados pela degradação da resina, dos resíduos de monômeros e oligômeros, dos aditivos que são incorporados a ela e dos compostos produzidos pela radiólise causada pela irradiação (BUCHALLA *et al.*, 1993).

Os efeitos imediatos da radiação sobre as propriedades ópticas dos materiais de embalagens são a mudança de cor (notadamente amarelecimento) e a modificação das suas características originais de barreira à luz. A radiação ionizante pode induzir a formação de centro de cores permanentes e não permanentes nos materiais poliméricos (SEN & BASFAR, 1998).

Os centros de cores permanentes correspondem à formação de cromóforos conjugados, estáveis dentro da matriz polimérica, enquanto os centros de cores não permanentes estão associados à presença de radicais livres presos na matriz. Quando a irradiação ocorre na presença de ar, o oxigênio presente pode reagir com os radicais livres presos na matriz polimérica, formando centro de cores, os quais desaparecem

posteriormente em razão da ocorrência das reações de terminação radical-radical (CLOUGH *et al.*, 1996).

Os materiais utilizados para o processamento por radiação ionizante devem apresentar resistência físico-química à radiação, não devem sofrer redução das suas características de proteção, nem transferir substâncias tóxicas ou causar odores e sabores estranhos ao produto acondicionado (BUCHALLA *et al.*, 1999).

Os materiais de embalagens mais estudados e usados nos alimentos tratados por radiação são os plásticos, notadamente os termoplásticos, em forma de filmes ou laminados, que podem ter como substrato papel, alumínio ou cartão. São praticamente os mesmos materiais utilizados nos processos tradicionais de conservação, embora sejam relevantes as seguintes considerações: como consequência da irradiação, as embalagens são passíveis de alterações químicas e físicas, causadas, geralmente, pela reticulação e degradação, podendo ocorrer desprendimento de gases e substâncias capazes de afetar as características dos alimentos embalados (WHO, 1999).

8. MATERIAIS E MÉTODOS

8.1 Materiais

8.1.1 Materiais – filmes flexíveis

Os materiais descritos no (QUADRO 01) utilizados nesta pesquisa foram filmes flexíveis comumente utilizados para o acondicionamento de alimentos como macarrão, granola e barra de cereais entre outras aplicações.

QUADRO 01 – Principais características dos filmes utilizados na pesquisa e sua aplicação.

Materiais	Nome	Espessura (μm)	Aplicação na Pesquisa
BOPPmet/BOPP	Polipropileno bi-orientado metalizado/Polipropileno bi-orientado coextrusado;	50 μm	Embalagem de barra de cereais (<i>P. interpunctella</i>) e macarrão (<i>S. zeamais</i>);
BOPP/PP	Polipropileno bi-orientado/Polipropileno;	50 μm	Embalagem de granola (<i>L. serricorne</i>) e macarrão (<i>S. zeamais</i>);
PETmet/BOPP	Poli(tereftalato de etileno) metalizado/Polipropileno bi-orientado coextrusado;	32 μm	Embalagem de barra de cereais (<i>P. interpunctella</i>);
PET/PP1	Poli(tereftalato de etileno)/Polipropileno;	72 μm	Embalagem de granola (<i>L. serricorne</i>) e macarrão (<i>S. zeamais</i>);
PET/PP2	Poli(tereftalato de etileno)/Polipropileno;	32 μm	Embalagem de granola (<i>L. serricorne</i>) e macarrão (<i>S. zeamais</i>);

As normas utilizadas nos ensaios são da “AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS” (ASTM, 1994; 1996; 2000; 2006). Utilizou-se o software LEICA QWIN para a medição das espessuras das camadas da estrutura, na (FIG 37) mostra uma esquematização da metodologia utilizada na pesquisa.

FIGURA 37 – Esquematização da metodologia.

8.1.2 Populações de insetos

Insetos adultos de *L. serricorne*, *P. interpunctella* e *S. zeamais* utilizados neste trabalho foram provenientes das criações do Laboratório de Artrópodes do Instituto Biológico/SP, onde foram criados em pão seco, fubá e grãos de milho respectivamente, mantidos em sala climatizada com $27 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $70 \pm 5\%$. Nos ensaios com *L. serricorne*, *P. interpunctella* e *S. zeamais* foram utilizados:

Granola composta por: (aveia em flocos, frutas cristalizadas, melado de cana, flocos de milho, uvas passas, castanhas de caju, bananas passas, malte de cereais, açúcar mascavo orgânico, óleo de milho e coco ralado desidratado).

Barra de cereais: de chocolate com banana.

Macarrão: Tipo espaguete.

Os produtos alimentícios utilizados neste trabalho estavam todos dentro do prazo de validade, foram obtidos no comércio varejista de São Paulo-SP e são provenientes de diferentes marcas comerciais. As embalagens foram gentilmente cedidas e seladas em empresa produtora de filmes flexíveis.

FIGURA 38 - Criações de *L. serricorne* do Laboratório de Artrópodes do Instituto Biológico/SP.

FIGURA 39 - Criação de *P. interpunctella* do Laboratório de Artrópodes do Instituto Biológico/SP.

FIGURA 40 - *P. interpunctella* infestando Fubá do Laboratório de Artrópodes do Instituto Biológico/SP.

FIGURA 41 – Silo local de coleta de *P. interpunctella*.

FIGURA 42 - Teia (*P. interpunctella* em Fubá) do Laboratório de Artrópodes do Instituto Biológico/SP.

8.2. Métodos

8.2.1 Ensaio de irradiação com feixe de elétrons

Os ensaios de irradiação foram realizados em amostras de filmes submetidos a doses crescentes de radiação 0, 10, 20 e 60 kGy à temperatura ambiente e na presença de ar. As amostras dos filmes foram colocadas em porta-amostras do tipo bandeja, confeccionados em alumínio e revestidos com madeira para evitar o retro espalhamento de elétrons, e irradiadas a taxas de dose de 11,22 kGy/s no acelerador de elétrons modelo “Dynamitron II”, com energia de 1,5 MeV, corrente de 25 mA e 37,5 kW de potência, pertencente ao CTR-IPEN/CNEN-SP. A confirmação da dose total de radiação absorvida foi realizada por dosimetria, utilizando-se dosímetros de triacetato de celulose “CTA-FTR-125” da Fuji Film.

Concluída as irradiações, para evitar a influência da luz natural ou artificial sobre o resultado das análises, as amostras foram colocadas dentro de sacos plásticos pretos, os quais foram identificados e guardados até a realização das análises e posterior contato com os insetos.

8.2.2 Ensaio de resistência à perfuração por *L. serricorne*, *P. interpunctella* e *S. zeamais*

Foram analisados os ensaios de perfuração por insetos (*L. serricorne*, *P. interpunctella* e *S. zeamais*) nas estruturas (BOPPmet/BOPP 50 μ m, BOPP/PP 50 μ m, PETmet/BOPP 32 μ m, PET/PP1 72 μ m e PET/PP2 32 μ m) irradiadas nas doses de 10, 20 e 60 kGy em embalagens contendo 40 gramas de granola, barra de cereais e macarrão em número de três por parcela, acondicionadas em caixas plásticas teladas de 26,5L, com dimensões de 400 x 270 x 362 mm e submetidas à pressão de infestação de 20 adultos de *L. serricorne*, *P. interpunctella* e *S. zeamais* durante 30 dias em sala climatizada, a fim de se averiguar a presença de larvas e emergência de adultos. Após este período as embalagens foram avaliadas para verificação de possíveis perfurações causadas pelos insetos, visualizadas através da objetiva 80 da lupa de Base Diascópica Binocular da Nikon. O método utilizado na pesquisa é de análise qualitativa das embalagens por danos de insetos.

FIGURA 43 – Infestação das embalagens.

FIGURA 44 – Análises dos Ensaios.

8.3 Ensaios mecânicos

As mudanças nas propriedades mecânicas dos materiais estudados foram avaliadas oito dias, dois meses e seis meses após a irradiação em todas as estruturas. Estes intervalos de tempo foram estabelecidos de modo a considerar também a contribuição dos efeitos de pós-irradiação. Os ensaios foram realizados com base nas normas ASTM estabelecida para cada ensaio específico.

As diferenças obtidas entre os materiais irradiados e não irradiados foram avaliadas estatisticamente pelo método ANOVA de um critério, utilizando-se o software BioEstat (versão 5.0, 2007, Windows 95, Manaus, AM, Brasil), com nível de significância de 0,05.

8.3.1 Ensaios mecânicos de resistência à tração e porcentagem de alongação: foram realizados com base na metodologia descrita na norma ASTM D 882-91 (ASTM, 1996) no sentido “DM” (direção de máquina), em seis amostras de cada dose, obtidas aleatoriamente, utilizando o dinamômetro da marca INSTRON, modelo 5567.

8.3.2 Ensaios mecânicos de resistência à perfuração: foram realizados com base na metodologia descrita na norma ASTM F 1306-90 (ASTM, 1994), em seis amostras de cada dose, obtidas aleatoriamente, utilizando o dinamômetro da marca INSTRON, modelo 5567 e ponta de perfuração cilíndrica de um milímetro de diâmetro.

8.3.3 Ensaios de resistência da selagem: realizados conforme a instrução de teste elaborada pelo Laboratório da Garantia da Qualidade da Unipac Embalagens Ltda., com base na norma ASTM F 88 – 00 (ASTM, 2000), em seis amostras, obtidas aleatoriamente, utilizando a máquina de solda Mical, modelo SE450, e o dinamômetro da marca INSTRON, modelo 5567. A temperatura e o tempo de selagem variaram de acordo com o material.

9. Infra-estrutura

Acelerador de elétrons modelo Dynamitron II, com energia de 1,5 MeV, corrente de 25 mA e 37,5 kW de potência, pertencente ao CTR-IPEN/CNEN-SP;

Laboratórios de Dosimetria e de Caracterização de Materiais Poliméricos do CTR-IPEN/CNEN-SP, equipado com espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV1601PC, dinamômetro INSTRON, modelo 5567, estufas, capelas, entre outros equipamentos.

Laboratório da Garantia de empresa produtora de Embalagens, equipado com dinamômetro INSTRON, modelo 5567; máquina de solda Mical, modelo SE450, aparelho de ensaios de coeficiente de fricção - C.O.F (tipo plano inclinado) Kratos modelo MKCA DG, microscópio Leica tipo DM LM/P, entre outros equipamentos.

Laboratório de Artrópodes do Instituto Biológico em São Paulo – SP.

10. RESULTADOS E DISCUSSÃO

10.1 Resultados de perfurações a embalagens por insetos

De acordo com os resultados obtidos dos ensaios de perfuração por insetos:

As pragas podem atacar facilmente os polímeros irradiados com doses acima de 20 kGy, por afetar a resistência à tração, perfuração e selagem.

Poucos estudos sobre a associação entre embalagens irradiadas e suscetibilidade ao ataque de pragas foram publicados.

Na análise de perfurações com *L. serricorne* não ocorreram perfurações nos filmes PET/PP1 72 μ m, ocorreram perfurações apenas nos materiais BOPP/PP 50 μ m (dose: 0, 20 e 60 kGy) (FIG 45) e PET/PP2 32 μ m (dose: 0, 20 e 60 kGy) (FIG 46).

FIGURA 45 – Perfurações por insetos nas estruturas de BOPP/PP.

FIGURA 46 – Perfurações por insetos nas estruturas de PET/PP2.

Na análise de perfurações com *P. interpunctella* não ocorreram perfurações nas embalagens de BOPPmet/BOPP e PETmet/BOPP.

Na análise de perfurações com *S. zeamais* não ocorreram perfurações nas embalagens PET/PP1 e BOPPmet/BOPP, ocorreram perfurações apenas nos materiais PET/PP2 (dose: 0, 10 e 20 kGy) (FIG 47) e BOPP/PP (dose: 20 kGy) (FIG 48).

FIGURA 47 – Perfurações por insetos nas estruturas de PET/PP2.

FIGURA 48 – Perfurações por insetos nas estruturas de BOPP/PP

10.2 Resultados dos ensaios mecânicos

10.2.1 Estrutura BOPPmet/BOPP (50 µm)

- **Resistência à tração:** Pode se observar na (FIG 49), perdas crescentes da resistência à tração original da estrutura de BOPPmet/BOPP (50 µm) de até 49% com o aumento da dose de radiação, oito dias após a irradiação, bem como perdas crescentes até 58% para os ensaios realizados dois meses e até 56% de perdas seis meses após a irradiação ($p < 0,05$).

FIGURA 49 – Resistência à tração na ruptura em função da dose de radiação absorvida pelo BOPPmet-BOPP (50 µm) em todos os intervalos de tempo avaliados.

- **Resistência à perfuração:** A (FIG 50), mostra perdas da ordem de até 60% da resistência à perfuração original da estrutura em função da dose de radiação aplicada. Nos ensaios realizados oito dias após a irradiação, perdas de até 31%, após dois meses perdas de até 47% e perdas de até 60% seis meses após a irradiação ($p<0,05$).

As perdas observadas nestes ensaios sugerem a prevalência do processo de degradação por radiação sobre a reticulação das cadeias poliméricas do polipropileno quando tratado por radiação ionizante por feixe de elétrons nas condições estudadas neste trabalho.

FIGURA 50 – Resistência à perfuração da estrutura BOPPmet-BOPP (50 μ m) em função da dose de radiação aplicada em todos os intervalos de tempo avaliados.

- **Resistência à selagem:** A (FIG 51) mostra o efeito da dose de radiação na selabilidade da estrutura BOPPmet-BOPP. Tanto os ensaios realizados oito dias como os realizados dois meses e seis meses após a irradiação mostraram uma redução significativa da selabilidade original da estrutura, acima da dose de 10 kGy ($p<0,05$). Nos ensaios realizados oito dias após a irradiação, foram observadas perdas de selabilidade de até 23%. Dois meses após a irradiação, as perdas foram da ordem de até 35% e, seis meses após a irradiação foram observadas perdas ainda maiores, de até 46% ($p<0,05$).

FIGURA 51 – Resistência à selagem em função da dose de radiação absorvida pelo BOPPmet-BOPP (50 µm) em todos os intervalos de tempo avaliados.

- **Porcentagem de alongação:** Pode se observar na (FIG. 52) uma perda de até 38% na alongação na ruptura da estrutura após oito dias de radiação em doses crescentes. Também se observa uma perda de até 43% em dois meses após a radiação e uma perda de até 40% após seis meses de irradiação nas doses estudadas ($p < 0,05$).

FIGURA 62 – Porcentagem de alongação na ruptura em função da dose de radiação absorvida pelo BOPPmet-BOPP (52 µm) em todos os intervalos de tempo avaliados.

10.2.2 Estrutura BOPP/PP (50 μ m)

- **Resistência à tração:** A (FIG 53), apresenta os resultados de resistência à tração na ruptura da estrutura BOPP/PP (50 μ m) em função da dose de radiação. Pode-se observar nesta figura uma tendência de ganhos de resistência à tração na ruptura de 1% na dose de 10 kGy, e perda de até 27% para os ensaios realizados oito dias após o tratamento. Nos ensaios realizados dois meses após as irradiações, foram observados uma tendência a ganho de 3% na dose de 10 kGy e perdas de até 45% na dose de 60 kGy ($p < 0,05$). Seis meses após as irradiações, foram observadas perdas na resistência à tração na ruptura original da estrutura, de até 50%, para as doses acima de 20 kGy.

FIGURA 53 – Resistência à tração na ruptura em função da dose de radiação absorvida pelo BOPP/PP (50 μ m) em todos os intervalos de tempo avaliados.

- **Resistência à perfuração:** Oito dias após a irradiação, foram observados uma tendência de ganhos ($p < 0,05$) de até 9% da resistência à perfuração original da estrutura na dose de 10 kGy (FIG. 54). Por outro lado, foram observadas uma tendência a perda de até 11% após oito dias de irradiação em doses acima de 20 kGy e, dois meses depois, uma perda de até 17% na dose em doses acima de 20 kGy. Em seis meses após a irradiação o material perdeu resistência à perfuração original ($p < 0,05$) de até 22% nas doses acima de 20 kGy.

FIGURA 54 – Resistência à perfuração em função da dose de radiação absorvida pelo BOPP/PP (50 μm) em todos os intervalos de tempo avaliados.

- **Resistência à selagem:** A (FIG. 55) mostra os resultados obtidos nestes ensaios para a estrutura BOPP/PP (50 μm) em função da dose de radiação. Podemos observar nesta figura, uma tendência a perdas crescentes com o aumento da dose de radiação, de até 90% ($p < 0,05$), a partir de 10 kGy, para os ensaios realizados oito dias e dois meses. Seis meses após a irradiação, foram observadas uma tendência a perdas de até 92% ($p < 0,05$) para todo intervalo de dose de radiação estudado.

FIGURA 55 – Resistência à selagem em função da dose de radiação absorvida pelo BOPP/PP (50 μm) em todos os intervalos de tempo avaliados.

- **Porcentagem de alongação:** Os resultados de porcentagem de alongação na ruptura, em função da dose de radiação aplicada, apresentados na (FIG. 56),

mostraram uma tendência a perdas de até 26% para as doses acima de 20 kGy ($p < 0,05$), para os ensaios realizados oito dias após a irradiação. Dois meses após a irradiação, foram observadas uma tendência de perdas na elongação na ruptura de até 28% para as doses de radiação estudadas, exceto para a dose de 10 kGy onde foram observados uma tendência a ganhos 4%. Já os ensaios realizados seis meses após a irradiação mostraram uma tendência de perdas de até 26% nas doses acima de 20 %, e uma tendência a ganho de até 3% na elongação na ruptura para a dose de radiação 10 kGy.

FIGURA 56 – Porcentagem de elongação em função da dose de radiação absorvida pelo BOPP/PP (50 µm) em todos os intervalos de tempo avaliados.

10.2.3 Estrutura PETmet/BOPP (32 µm)

- **Resistência à tração:** Como pode-se observar na (FIG. 57), foram observadas perdas crescentes da resistência à tração original da estrutura PETmet/BOPP (32 µm) de até 11% com o aumento da dose de radiação, oito dias após a irradiação, bem como também perdas crescentes de até 32% para os ensaios realizados dois meses após a irradiação e perdas crescentes da ordem de até 31% observados seis meses após a irradiação ($p < 0,05$).

FIGURA 57 – Resistência à tração na ruptura em função da dose de radiação absorvida pelo PETmet/BOPP (32 μ m) em todos os intervalos de tempo avaliados.

- **Resistência à perfuração:** A (FIG 58) mostra uma tendência a perda de até 38% da resistência à perfuração original da estrutura em função da dose de radiação aplicada, nos ensaios oito dias após a irradiação, tendência a perda de até 57% após dois meses de irradiação e de até 58% seis meses após a irradiação ($p < 0,05$).

As perdas observadas nestes ensaios sugerem a prevalência do processo de degradação por radiação sobre a reticulação das cadeias poliméricas do polipropileno quando tratado por radiação ionizante por feixe de elétrons nas condições estudadas neste trabalho.

FIGURA 58 – Resistência à perfuração em função da dose de radiação absorvida pelo PETmet/BOPP (32 μ m) em todos os intervalos de tempo avaliados.

- **Resistência à selagem:** A (FIG 59) mostra o efeito da dose de radiação na selabilidade da estrutura PETmet/BOPP (32 μ m). Tanto os ensaios realizados oito dias como os realizados dois e seis meses após a irradiação mostraram uma redução significativa da selabilidade original da estrutura, acima da dose de 10 kGy ($p<0,05$). Nos ensaios realizados oito dias após a irradiação, foram observadas perdas da ordem de até 43%. Dois meses após a irradiação as perdas foram da ordem de até 70% e, seis meses após a irradiação foram observadas uma tendência a perdas ainda maiores, de até 81% ($p<0,05$).

FIGURA 59 – Resistência à selagem na ruptura em função da dose de radiação absorvida pelo PETmet/BOPP (32 μ m) em todos os intervalos de tempo avaliados.

- **Porcentagem de alongação:** Os resultados de porcentagem de alongação na ruptura, em função da dose de radiação aplicada, apresentados na (FIG. 60), mostraram perdas de até 6% nas doses avaliadas de 10, 20 e 60 kGy ($p<0,05$), para os ensaios realizados oito dias após a irradiação. Dois meses após a irradiação, foram observadas perdas na alongação na ruptura de até 36% para as doses de radiação estudadas. Os ensaios realizados seis meses após a irradiação mostraram perdas crescentes de até 37% nas doses estudadas.

FIGURA 60 – Porcentagem de alongação em função da dose de radiação absorvida pelo PETmet/BOPP (32 µm) em todos os intervalos de tempo avaliados.

10.2.4 Estrutura PET/PP1 (72 µm)

- **Resistência à tração:** Como mostrado na (FIG. 61), as perdas crescentes da resistência à tração original da estrutura PET/PP1 (72 µm) variam até 49% com o aumento da dose de radiação, oito dias após a irradiação, bem como ocorrem também perdas crescentes de até 58% para os ensaios realizados dois meses após a irradiação e perdas crescentes da ordem de até 56% observados seis meses após a irradiação ($p < 0,05$).

FIGURA 61 – Resistência à tração na ruptura em função da dose de radiação absorvida pelo PET/PP1 (72 µm) em todos os intervalos de tempo avaliados.

- **Resistência à perfuração:** A (FIG 62) mostra uma tendência a perda de até 31% da resistência à perfuração original da estrutura em função da dose de radiação aplicada,

nos ensaios oito dias após a irradiação, uma tendência a perda de até 47% após dois meses de irradiação e de até 60% seis meses após a irradiação ($p < 0,05$).

FIGURA 62 – Resistência à perfuração na ruptura em função da dose de radiação absorvida pelo PET/PP1 (72 μ m) em todos os intervalos de tempo avaliados.

- **Resistência à selagem:** A (FIG 63) mostra o efeito da dose de radiação na selabilidade da estrutura PET/PP1 (72 μ m). Tanto os ensaios realizados oito dias como os realizados dois e seis meses após a irradiação mostraram uma redução da selabilidade original da estrutura, acima da dose de 10 kGy ($p < 0,05$). Nos ensaios realizados oito dias após a irradiação, foram observados uma tendência a perda de até 56%. Dois meses após a irradiação uma tendência a perda de até 62%, e seis meses após a irradiação, foram observadas uma tendência a perda de até 79% ($p < 0,05$).

FIGURA 63 – Resistência à selagem em função da dose de radiação absorvida pelo PET/PP1 (72 μ m) em todos os intervalos de tempo avaliados.

- **Porcentagem de alongação:** Os resultados de porcentagem de alongação na ruptura, em função da dose de radiação aplicada, apresentados na (FIG. 64), mostraram tendências a perdas de até 28% nas doses avaliadas de 10, 20 e 60 kGy ($p < 0,05$), para os ensaios realizados oito dias após a irradiação. Dois meses após a irradiação foram observadas tendências a perdas na alongação na ruptura de até 36% para as doses de radiação estudadas. Os ensaios realizados seis meses após a irradiação mostraram tendências a perdas crescentes de até 52% nas doses em estudo.

FIGURA 64 – Porcentagem de alongação em função da dose de radiação absorvida pelo PET/PP1 (72 µm) em todos os intervalos de tempo avaliados.

10.2.5 Estrutura PET/PP2 (32 µm)

- **Resistência à tração:** A (FIG 65), apresenta os resultados de resistência à tração na ruptura da estrutura PET/PP2 (32 µm) em função da dose de radiação. Pode-se observar nesta figura uma tendência a perda de resistência à tração na ruptura para doses acima de 10 kGy, tendência a perda de até 23% para as doses avaliadas, para os ensaios realizados oito dias após as irradiações. Nos ensaios realizados dois meses após as irradiações, foram observados uma tendência a perda de até 28% e, seis meses, tendência a perda de até 28% após as irradiações nas doses aplicadas.

FIGURA 65 – Resistência à tração na ruptura em função da dose de radiação absorvida pelo PET/PP2 (32 μ m) em todos os intervalos de tempo avaliados.

- **Resistência à perfuração:** Na (FIG 66) mostra tendência a perda de até 18% da resistência à perfuração original da estrutura em função da dose de radiação aplicada, nos ensaios oito dias após a irradiação, tendência a perda de até 18% após dois meses de irradiação e de até 20% seis meses após a irradiação ($p < 0,05$).

FIGURA 66 – Resistência à perfuração em função da dose de radiação absorvida pelo PET/PP2 (32 μ m) em todos os intervalos de tempo avaliados.

- **Resistência à selagem:** A (FIG 67) mostra o efeito da dose de radiação na selabilidade da estrutura PET/PP2 (32 μ m). Tanto os ensaios realizados oito dias como os realizados dois meses e seis meses após a irradiação mostraram uma redução da selabilidade original da estrutura, acima da dose de 10 kGy ($p < 0,05$). Nos ensaios realizados oito dias após a irradiação, foram observados uma tendência a

perda de selabilidade de até 23%. Dois meses após a irradiação, tendência a perda de até 71% e, seis meses após a irradiação, foram observadas uma tendência a perda ainda maior chegando até 80% ($p < 0,05$).

FIGURA 67 – Resistência à selagem em função da dose de radiação absorvida pelo PET/PP2 (32 µm) em todos os intervalos de tempo avaliados.

- **Porcentagem de alongação:** Pode-se observar na (FIG. 68) uma tendência a perda na alongação da ruptura de PET/PP2 (32 µm) de até 7% nas doses avaliadas após oito dias de radiação. Também se observa uma tendência a perda de até 71% em dois meses após a radiação e até 80% após seis meses de radiação nas doses estudadas ($p < 0,05$).

FIGURA 68 – Porcentagem de alongação em função da dose de radiação absorvida pelo PET/PP2 (32 µm) em todos os intervalos de tempo avaliados.

O QUADRO 02 mostra os resultados gerais das estruturas mecânicas analisadas na pesquisa.

QUADRO 02 – Resultados gerais das estruturas mecânicas analisadas.

BOPPmet/BOPP 50µm	Tração - perdas crescentes Perfuração - perdas crescentes Selagem - perdas crescentes Elongação - perdas crescentes
<i>BOPP/PP 50µm</i>	<i>Tração - ganhos até a dose 10 kGy</i> <i>Perfuração - ganhos até a dose 10 kGy</i> <i>Selagem - perdas crescentes</i> <i>Elongação - ganhos até 10 kGy</i>
PETmet/BOPP 32µm	Tração - perdas crescentes Perfuração - perdas crescentes Selagem - perdas crescentes Elongação - perdas crescentes
PET/PP1 72µm	Tração - perdas crescentes Perfuração - perdas crescentes Selagem - perdas crescentes Elongação - perdas crescentes
PET/PP2 32µm	Tração - perdas crescentes Perfuração - perdas crescentes Selagem - perdas crescentes Elongação - perdas crescentes

RIUDAVETS *et al.*, (2007) realizaram análises mecânicas (tensão e porcentagem de elongação) nos filmes de poliéster 12 µm, polipropileno 25 µm e polietileno 50 µm (longitudinalmente) na mesma direção de extrusão e de forma (transversalmente) lateral à extrusão, mostrando que os três tipos de filmes plásticos testados apresentaram diferentes resistências à tração e elongação (TABELA 03). A resistência à ruptura – tensão do filme foi maior para polipropileno e poliéster, e ambos foram mais resistentes do que o polietileno. Por outro lado, longitudinalmente o polietileno, exibiu maiores valores para o alongamento do que o polipropileno e poliéster que foram menos resistentes.

TABELA 03: Resistência à tração (TS) e porcentagem de alongação (ELO %) nos três diferentes filmes plásticos*

<i>Direção Tração</i>	<i>Filmes Plásticos</i>	<i>TS (N/mm)</i>	<i>ELO (%)</i>
Longitudinal	Polipropileno 25 µm	44.41±3.39a	31±5c
	Polietileno 50 µm	15.32±0.57c	318±62a
	Poliéster 12 µm	32.67±3.08b	78±14b
Transversal	Polipropileno 25 µm	93.74±1.60a	75±9b
	Polietileno 50 µm	8.05±0.69c	467±47a
	Poliéster 12 µm	32.85±1.26b	63±9b

Valores seguidos pela mesma letra em uma determinada coluna não são significativamente diferentes (teste de Kruskal-Wallis, $p < 0.05$).

*Polipropileno (BOPP) 25µm, Polietileno (LDPE) 50µm e Poliéster 12µm (RIUDAVETS *et al.*, 2007).

11. CONCLUSÕES

De acordo com os ensaios realizados, pode-se concluir que:

Quanto à resistência de perfuração por *L. serricorne*, *P. interpunctella* e *S. zeamais*, as estruturas poliméricas avaliadas apresentaram perfurações pelos insetos antes e após o tratamento.

BOPPmet/BOPP (50 μm), PETmet/BOPP (32 μm), PET/PP1 (72 μm) e PET/PP2 (32 μm) apresentaram uma tendência a perda ($p < 0.05$) nas propriedades mecânicas estudadas.

BOPP/PP (50 μm) apresentaram o melhor conjunto de resposta nas propriedades mecânicas ao tratamento por radiação com feixe de elétrons em doses de até 10 kGy.

Dentre as propriedades mecânicas avaliadas a selagem foi a mais afetada pela radiação ionizante, tendo apresentado, em geral, perdas crescentes com a dose de radiação aplicada.

12. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Propor o desenvolvimento de materiais de embalagens que sejam adequados à irradiação;

Avaliar resistências mecânicas à perfuração por insetos;

Analisar filmes em substituição ao PP – Polipropileno (aqui estudado e que não obteve boa resposta à radiação, prevalecendo o processo de degradação), por outras estruturas com adição de nanopartículas de fibras vegetais verificando suas propriedades térmicas, óticas, de barreira, mecânicas, a morfologia da sua estrutura e resistência aos insetos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. – ASTM. **Standard Test Method for Slow Rate Penetration Resistance of Flexible Barrier Films and Laminates. F 1306-90.** ASTM, 1994.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. – ASTM. **Standard Test Methods for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. D 882-91.** ASTM, 1996.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. – ASTM. **Test Method for Static and Kinetic Coefficients of Friction of Plastic Film and Sheeting. D 1894-06.** ASTM, 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. – ASTM. **Standard Test Method for Seal Strength of Flexible Barrier Materials. F 88 – 00.** ASTM, 2000.

AMOAKO-ATTA, B. Simulated radiation disinfestation of infested cocoa beans in Ghana. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 14, p. 655-662, 1979.

ANDERSON, D. M. **Larval beetles (Coleoptera)**. In: GORHAM, J. R., ed. *Insect and mite pests in food: an illustrated key*. Washington, D. C., United States: U.S. Department of Agriculture, 1991, p. 95-113.

ANYADIKE, N. **Embalagens Flexíveis**. Editora Blucher. São Paulo, 2010.

ARBOGAST, R. T.; THRONE, J. E. Insect infestation of farm-stored maize in south Carolina: towards characterization of a habitat. **Journal Stored Product Resistance**. v. 33. n. 3. p. 187-198, 1997.

ARBOGAST, R. T.; KENDRA, P. E.; MANKIN, R. W.; MCDONALD, R. C. Insect infestation of a botanical warehouse in north-central Florida. **Journal of stored Products Research**, v. 38, p. 349-363, 2002.

ASHWORTH, J. R. The Biology of *Lasioderma serricorne*. **Journal of Stored Products Research**, v. 29, p. 291-303, 1993.

BASAK, PK. [New records and seasonality of beetles infesting stored herbal drugs.] **Geobios New Reports**. Índia, v.10, n.1, p.38-41, 1991, apud *CAB Abstr.* 1990-1991.

BELL, C. H. Effects of temperature and humidity on development of four pyralid moth pests of stored products. **Journal of Stored Products Research**, Oxford, England, v.11, p.75-167, 1975.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução da Diretoria Colegiada, RDC nº 21 de 26 de janeiro de 2001. Dispõe sobre dispõe sobre regulamento técnico da irradiação de alimentos. Diário Oficial da União de 29 de janeiro de 2001.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução da Diretoria Colegiada, RDC nº 175 de 08 de julho de 2003. Dispõe sobre o regulamento técnico de avaliação de matérias macroscópicas e microscópicas prejudiciais à saúde humana em alimentos embalados. Diário Oficial da União de 10 de julho de 2003.

BRASIL. Agencia Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução da Diretoria Colegiada, RDC nº 259 de 20 de setembro de 2002. Dispõe sobre dispõe sobre regulamento técnico sobre rotulagem de alimentos embalados. Diário Oficial da União de 23 de setembro de 2003.

BROADY, A. L.; MARSH, K. S. **The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology**, 2ª ed. EUA: John Wiley and Sons, Inc., 1997.

BUCHALLA, R.; SCHÜTTLER, C.; BÖGL, K.W. Effects of Ionizing Radiation on Plastic Food Packaging Materials: A Review, Part 1, Chemical and Physical Changes. **Journal of Food Protection**, v.56, n.11, p.991-997, 1993.

BUCHALLA, R.; BOESS, C.; BÖGL, K.W. 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, p.353-367, 1999.

CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro, RJ. : Livros Técnicos e Científicos, 2002.

CAMPOS, T. B; ZORZENON, F. J. **Pragas dos Grãos e Produtos Armazenados**. Boletim Técnico: Instituto Biológico, São Paulo, julho 2006. (ISSN 1413-2400).

CANEVAROLO JUNIOR, S.V. **Ciência dos Polímeros**. 1ª edição, São Paulo, SP.: Artliber Editora, 2002.

CARVALHO, M. O.; CARVALHO, J. P. DE.; TORRES, L. M.; MEXIA, A. Developing sequential sampling plans for classifying *Lasioderma serricorne*, **Journal of stored products research**, v. 42, p. 42-50, 2006.

CAVALCANTI, P.; CHAGAS, C. **História da Embalagem no Brasil**. São Paulo. Abre Associação Brasileira de Embalagem, 2006.

CHAPIRO, A. Radiation-induced reactions. In: Encyclopedia of Polymer Science and Technology, **John Wiley, John Wiley**. New York, v.11, p.702-760, 1969.

CHAPIRO, A. Radiation induced polymerization. **Radiation Physics and Chemistry**. v.14, p.101-16, 1979.

CHARLESBY, A. **Atomic Radiation and Polymers**. Oxford: Pergamon, 1960.

CLEGG, D. W.; COLLYER, A. A. Irradiation effects on polymers. New York, N.Y.: **Elsevier Science**. 1991.

CLOUGH R. L.; GILLEN K. T.; MALONE G. M.; WALLACE J. S. Color Formation in Irradiated Polymers. **Radiation Physics and Chemistry**, v.48, n.5, p.583-594, 1996.

COLLIER, D. J. **Identification of adult Coleoptera found in stored products**. In: Course on Preservation of Stored Cereals. p. 70-95, 1981.

COLLINS, H. E. Some tips for controllers on: how food packaging affects insect invasion. **Revista Pest Control**. p. 26-29, 1963.

CORREIA, M.; GERMANO, P. M. L.; RONCADA, M. J. Incidência de matérias estranhas em queijos de feiras-livres da Cidade de São Paulo. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 56, n. 2, p. 47-52, 1996.

DELOBEL, B. GRENIER, A. M. Effect of non-cereal food on cereal weevils and tamarind pod weevil (Coleoptera: Curculionidae). **Journal of Stored Products Research**. v. 29, n. 1, p. 7-14, 1993.

DOBIE, P.; HAINES, C. P.; HODGES, R. J.; PREVETT, P. F. Insects and arachnids of tropical stored products, their biology and identification: training manual. UK, **tropical Development and Research Institute**, p.373, 1984.

EISBERG, R.E.; RESNICK, R. **Física Quântica**. Rio de Janeiro: Ed.Campus, 1998.

EISBERG, R. E.; RESNICK, R. **Física Quântica**. Rio de Janeiro: Ed.Campus, 1998.

EVANS, D. E. **The biology of stored products Coleoptera**. In: Course on Preservation of Stored Cereals. p. 149-85, 1981.

GALLO, D.; NAKANO, O.; SILVEIRA NETO, S.; CARVALHO, R. P. L.; BATISTA, G. C. de; BERTI FILHO, E.; PARRA, J. R. P.; ZUCCHI, R. A.; ALVES, S. B.; VENDRAMI, J. D. **Manual de entomologia agrícola**. 2. ed. São Paulo: Agronomical Ceres, 1988.

GOULAS, A. E.; RIGHANAKOS, K. A.; KONTOMINAS, M. G. Effect of Ionizing Radiation on Physicochemical and Mechanical Properties of Commercial Multilayer Coextruded Flexible Plastics Packaging Materials. **Radiation Physics and Chemistry**. v.68, p.865-872, 2003.

HAGSTRUM, D. W. Using five sampling methods to measure insect distribution and abundance in bins storing wheat. **Journal Stored Products Research**. v. 36, p. 253-262, 2000.

HALSTEAD, D. G. H. A new species of *Tribolium* from North America previously confused with *Tribolium madens* (Charp.) (Coleoptera: Tenebrionidae). **Journal of Stores Products Research**. v. 4, p. 295-304, 1963.

HALSTEAD, D. G. H. A new species of *Tribolium* from North America previously confused with *Tribolium madens* (Charp.) (Coleoptera: Tenebrionidae). **Journal of Stores Products Research**. v. 4, p. 295-304, 1986.

HAMEL, D. **Insects found in store houses and in ships with soybean meal in Yugoslavia**. In: Review of agricultural entomology, England, v.79, p.226, 1991.

HARADA, J. **Polímeros para embalagens**. Apostila elaborada para o curso: Polímeros para Embalagens, promovido pela Associação Brasileira de Polímeros – ABPol, Junho, 2001, São Carlos, São Paulo.

HOTCHKISS, J.H, Food-packaging interactions influencing quality and safety. **Food Additives and Contaminants**. v.14, p. 601-607, 1997.

HOWE, R. W. A laboratory study of the cigarette beetle, *Lasioderma serricorne* (F.) (Cal., Anobiidae) with a critical review of the literature on its biology. **Bulletin of Entomological Research**. v. 48, p. 9-56. 1957.

IBA - Apresenta informações sobre aceleradores de elétrons: tipos de aceleradores, princípio de funcionamento e aplicações. Disponível em: < <http://www.iba-worldwide.com> > Acesso em 19 out. 2005.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA). **Radiation Safety of Gamma and Electron Irradiation Facilities.** (IAEA Safety Series n. 107, Vienna – Austria), 1992.

JORDÃO, A. L.; SILVA, R. A. da. **Guia de Pragas Agrícolas para o Manejo Integrado do Estado do Amapá.** Editora Holos. Ribeirão Preto, p. 182, 2006.

KIRITANI, K. Biological studies on the *Sitophilus complex* (Coleoptera: Curculionidae) in Japan. **Journal Stored Products Research.** v. 1, p. 169-176, 1965.

KISMALI, S., GOKTAY, M. Investigation on some characteristics of *Lasioderma serricorne* (F.) nin bazi ozellikleri uzerinde incelemeler. *Turkiye Entomologi Dergisi.* v. 12, p. 55-59, 1988. In: **Review of Agricultural Entomological.** v.79, p. 349,1991.

LIMA, J. O. G.; VILELA, E. F.; ZANUNCIO, J. C. **Controle de Pragas.** Viçosa, p. 62, 1979.

LORINI, I. **Pragas de grãos armazenados.** Passo Fundo, EMBRAPA Trigo, 1999.

MADI, L. A. **Embalagem no Século XXI – Perspectivas e Tendências.** Brasil Pack Trends 2005 – Embalagem, Distribuição e Consumo, Ed. 2000, p.1-17, 2000.

MBATA, G.N; PHILLIPS, T. W.; PAYTON, M. Mortality of eggs of stored-product insects held under vacuum: effects of pressure, temperature, and exposure time. **Journal of economic entomology,** v. 97, p. 695-702, 2004.

MARRIS, J. W. M.; HALL, G. R. Goodby mr chips- a cautionary tale. **The Weta,** v. 24, p. 35-36, 2002.

MARTINI, M. H.; CHIARINI, P. F. T.; SILVA, C. L. E.; DAROS, V. dos S. M. G.; PEREIRA, U.; SAVIGNANO, L. V. Observações macro e microscópicas de matérias estranhas em alimentos, segundo denúncias do consumidor, no período de 1997 a 2001 nas regiões de Campinas e Santo André / SP. **Higiene Alimentar,** v. 18, p. 47-49, 2004.

MEHNERT, R. Electron Beam in Research and Technology. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research – Section B,** v.105, p. 348-358, 1995.

MESSICK, J. Packaging Materials Issues in Irradiation Processing of Foods. Disponível em: < http://www.ebeamservices.com/ebeam_spe_poly.htm >. Acesso em 12 out. 2005.

MIRANDA, L. F. **Estudo de parâmetros de processo para a síntese de membranas hidrofílicas a base de poli(n-vinil-2-pirrolidona).** 1999. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

MOHANDASS, S.; ARTHUR, F. H.; ZHU, K. Y.; THRONE, J. E. Biology and management of *Plodia interpunctella* (Lepidoptera: Pyralidae) in stored products. **Journal of Stored Products Research.** v.43, p. 302-311, USA, 2007.

MOUND, L. **Common insect pest of stored food products: a guide to their identification.** British Museum (Natural History), 1989.

MOURA, E. A. B.; ORTIZ, A. V.; WIEBECK, H.; PAULA, A. B. A.; SILVA, A. L. A.; ANDRADE, S. L. G. Effects of Gamma Radiation on Commercial Food Packaging Films - Study of Changes UV/VIS Spectra. **Radiation Physics and Chemistry.** v. 71, p.199-202, 2004.

MOURA, E. A. B. **Avaliação do desempenho de embalagens para alimentos quando submetidas a tratamento por radiação ionizante.** 2006. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

MOURA, R. A.; BANZATO, J. M. **Embalagem, Utilização & Containerização Manual de Logística.** v.3, 4 ed. São Paulo, 2003.

MULLEN, M. A. Pest-Proofing Food Packaging. **Agricultural Research.** p. 10-11, Manhattan, 1998.

MUNRO, J. W. **Pests of Stored Products.** London. The Rentokil Library, 1966. 234p.

NANSEN, C., PHILLIS, T. W., PALMER, M. W. Analysis of the insect community in a stored in a stored-maize facility. **Ecological Research.** v.19, p. 197-207, EUA, 2004.

O'DONNELL, J.H. & SANGSTER, D. F. **Principles of Radiation Chemistry.** New York, N.Y.: Ed. Arnold, 1970.

OKELANA, F. A. OSUJI, F. N. C. Influence of relative humidity at 30°C on oviposition, development and mortality of *Sitophilus zeamais* Motsch. (Coleoptera: Curculionidae) in maize kernels. **Journal of Stored Products Research.** v. 21, p. 13-19, 1985.

ORTIZ, A. V. **Avaliação de propriedades mecânicas e de barreira a gases em embalagem plástica multicamada composta de polietileno de baixa densidade e poliamida tratada com radiação ionizante.** 2005. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

PACAVIRA, R.; PEREIRA, A. P.; MEXIA, A. **Quality and food security of stored products in Luanda/Angola.** Actas VII National Meeting of Integrated Protection. Agrarian Superior School of Coimbra, Coimbra. v. 528-533. p. 6-7, 2005.

PACHECO, I. A.; PAULA, D.C de. **Insetos de grãos armazenados-identificação e biologia.** Fundação Cargill, Campinas, 1995.

PLATT, R. R.; CUPERUS, G. W.; PAYTON, M. E.; BONJOUR, E. L.; PINKSTON, K. N. Integrated Pest Management Perceptions and Practices and Insect Populations in Grocery Stores in South-central United States. **Journal of Stored Products Research.** v. 34, p.1-10, 1998.

PLATZER, N. A. J. **Irradiation of Polymers.** Washington, Wash.: American Chemical Society, 1967.

RIUDAVETS, J.; LUCAS. E.; PONS. MJ.; ADLER. C.; NAVARRO. S.; SCHOLLER. M.; STENGARD, H. L. Insects and mites of stored products in the northeast of Spain. In: IOBC-WPRS WORKING GROUP INTEGRATED PROTECTION IN STORED PRODUCTS, v.25, n.3, 2002, Spain. **Proceedings...** Spain: CAB Abstr. 2002/08-2003/10, 2002. p.41-44.

RIUDAVETS, J.; SALAS. I.; PONS, M. J. Damage characteristics produced by insect pests in packaging film. **Journal of Stored Products Research**. v.43, p. 564-570, 2007.

ROBERTSON, G. L. **Food Packaging – Principles and Practice**, New York, Marcel Dekker, Inc.,1993.

RODRIGUES, R. M. M. S.; MARTINI, M. H.; CHIARINI, P. F. T; PRADO, S. de P. T. Matérias estranhas e identificação histológica em manjerona (*Origanum majorana* L), orégano (*Origanum vulgare* L) e salsa (*Petroselinum sativum Hoffm*), em flocos, comercializados no Estado de São Paulo. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 64, p. 25-30, 2005.

ROSSETO, C. J. O complexo *Sitophilus* sp. (Coleoptera-Curculionidae) no estado de São Paulo. **Bragantia**. v. 28, p.127-148, 1969.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; ANJOS, V.D.A.; ALVES, R.M.V.; ARDITO, E. F. G. **Embalagens Plásticas Flexíveis: Principais Polímeros e Avaliação de Propriedades**. 1 Ed. Campinas: CETEA/ITAL, 2002.

SCHEURER, V. S.; DUBAU, K. B. Vorratsschidigende Lepidoptera und Coleoptera in Berlin wihrendder Jahre 1991-1997 - Oberblick und Tendenzen. **Journal of Pest Science**. v.72. p. 14-18, 1999.

SCOTT, G. Mechanisms of polymer degradation and stabilization. New York, N.Y.: **Elsevier Applied Science**. 1990.

SEDLACEK, J. D.; KOMARAVALLI, S. R.; HANLEY, A. M.; PRICE, B. D.; DAVIS, P. M. Life history attributes of Indian meal moth (Lepidoptera: Pyralidae) and Angoumois grain moth(Lepidoptera: Gelechiidae) reared on transgenic corn kernels. **Journal Economic Entomologic: Entomological Society of America**, v. 94, p. 586-592, 2001.

SEN, M.; BASFAR, A. A. The Effect of UV Light on the Thermooxidative Stability of Linear Low Density Polyethylene Films Crosslinked by Ionizing Radiation. **Radiation Physics and Chemistry**. v.52, p.247-250, 1998.

SHARIFI, S.; MILLS, E. B. Radiographic studies of *Sitophilus zeamais* Mots. In wheat kernels. **Journal of Stored Products Research**. v. 7, p. 195-206, 1971.

SHINODA, K.; FUJISAKI, K. Effect of adult feeding on longevity and fecundity of the cigarette beetle, *Lasioderma serricorne* F. (Coleoptera: Anobiidae). **Applied Entomology Zoology**. v.36, p. 219-226, 2001.

SOEMARTAPUTRA, M.H.; HARYADI. R. S.; RAHAYU. A.; KARDHA. S.; PURWANTO. Z. I.; CHOSDU. R. Radiation Disinfestation of Tobacco Bales and Coffee Beans. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON FOOD IRRADIATION, march 8, 1985, Vienna. **Proceedings...** Vienna: IAEA, 1991. p.170.

SPINKS, J.W.T.; WOODS, R. J. **An Introduction to Radiation Chemistry**. New York: John Wiley e Sons Inc. 1990.

TABATA, Y. Fundamentals in radiation chemistry, **JETRO - Japan External Trade Organization**. p. 1-17, 1981.

TENHET J. N.; BARE C. O. Control of insects in stored and manufactured tobacco. **U.S. Department of Agriculture**. Circular n. 869. 1951.

TRIPLEHORN, C. A.; JOHNSON, N. F. **Estudo dos Insetos**. Cengrage Learning. São Paulo, 2011.

URBAIN, W. M. **Food Irradiation**. New York, N. Y.: Academic Press, Inc, 1986.

VELASQUEZ, C. A.; TRIVELLI, H. D. **Distribucion y importância de los insectos que danñan granos y productos almacenados em Chile**. Santiago, Chile, Instituto de Investigaciones Agropecuárias (FAO), p. 67, 1983.

WEISMAN, D. M. **Larval moths (Lepidoptera)**. In: GORHAM, J. R., ed. Insect and mite pests in food: an illustrated key. Washington, D. C., United States, United States Department of Agriculture, p. 223-30, 1991.

WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de Engenharia**. 1 ed, São Paulo, SP.: Artliber Editora, 2005.

WORLD HEALTH ORGANIZATION; INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY; FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. High-Dose Irradiation: Wholesomeness of Food Irradiation With Doses Above 10 kGy. Report of a Joint FAO/IAEA/WHO Expert Committee. Geneva, World Health Organization, 1999 (WHO Technical Report Series, Nº 890).

YAMASAKI, M. C. R. **A cura de tintas, vernizes e revestimentos por ultravioleta e feixe de elétrons - conceitos básicos. Apostila elaborada para o curso: A cura de tintas, vernizes e revestimentos por ultravioleta e feixe de elétrons - conceitos básicos**. Associação Técnica Brasileira de Cura por Radiação – ATBCR e IPEN-CNEN/SP, São Paulo, outubro, 1997.

YING-KAI FU; MING-SHIA CHANG; TSAN HU. The studies and legislation on radiation disinfestations. **Radiation Physics and Chemistry**. v. 26, n.3, p. 347-352, 1985.