

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**“DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA E METODOLOGIA DE MEDIÇÃO DA
TAXA DE ADSORÇÃO DE ETILENO POR EMBALAGENS PLÁSTICAS
ATIVAS”.**

Autor: Eng. Stela Mitsue Tukada

Orientadora: Prof^a.Dr^a. Leila Peres

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas- São Paulo

Dezembro de 2002

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

T819d Tukada, Stela Mitsue
Desenvolvimento de um sistema e metodologia de
medição da taxa de adsorção de etileno por embalagens
plásticas ativas / Stela Mitsue Tukada.--Campinas, SP:
[s.n.], 2002.

Orientador: Leila Peres
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Alimentos - Embalagens. 2. Etileno. 3. Adsorção. 4.
Filmes plásticos. 5. Zeólitos. I. Peres, Leila. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Development of a system and methodology to measure the rate of
ethylene adsorption by active plastic packaging

Palavras-chave em Inglês: Active packaging, Ethylene, Zeolit, Rate of ethylene
adsorption

Área de concentração: Ciências e Tecnologia dos Materiais

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Lucia Helena Innocentini Mei, Carlos Alberto Rodrigues Anjos

Data da defesa: 06/12/2002

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A VERSÃO FINAL DA
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Prof^a. Dr^a. Leila Peres

Dissertação de Mestrado defendida por Stela Mitsue Tukada e aprovada no dia 06 de dezembro de 2002 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof^a. Dr^a. Leila Peres

Prof^a . Dr^a. Lúcia Helena Innocentini Mei

Prof. Dr. Carlos Alberto Rodrigues Anjos

A meus pais Masagi e Tiekō
Em memória dos meus avós
paternos e maternos

“Os gestos atenciosos devem ser naturais, espontâneos e discretos”.

“Aceitar tudo com docilidade, não significa tornarmos-nos escravos de tudo, mas sim aproveitar tudo que recebemos, transformando-o em ‘alimento da alma’. Significa assimilar tudo e absorver os elementos nutritivos para aumentar ainda mais a nossa força e a capacidade, fortalecendo-nos e aprimorando-nos”.

(Masaharu Taniguchi)

Agradecimentos

À Prof^a.Dr^a. Leila Peres pela orientação e colaboração deste trabalho, intermediando a ligação da Universidade com um Centro de Pesquisa CETEA – Centro de Tecnologia de Embalagem do ITAL- Instituto de Tecnologia de Alimentos, através da Pesquisadora Claire Sarantópoulos, que apoiou e colaborou para o desenvolvimento deste trabalho, disponibilizando os equipamentos necessários.

À CAPES pelo apoio da bolsa a esta pesquisa.

Aos professores e funcionários do DTP - FEQ, que colaboraram para realização deste trabalho, em especial ao professor Dr. Sergio Ravagnani, pela preocupação e dedicação à busca de auxílio.

Aos funcionários do Cetea-Ital, que ajudaram para realização dos testes práticos, em especial a Técnica do laboratório de cromatografia, Christiane Quartaroli.

A minha família que apoiou e incentivou para realização e conclusão do trabalho. Principalmente a meus pais pela dedicação de todos esforços para minha formação.

Aos amigos Fábio, Clara e Alexandre do DTP que acompanharam e apoiaram para realização deste trabalho, através da amizade e paciência.

A Deus por colocar em meu caminho uma pessoa muito especial, Harold, que sempre se dedica e apóia com muito carinho e paciência, através de seu profissionalismo.

SUMÁRIO

	Pág.
SUMÁRIO.....	i
RESUMO.....	iii
ABSTRACT.....	iv
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Embalagem Ativa.....	5
2.2 Fatores Biológicos Envolvidos na Deterioração de Vegetais: Respiração e Produção de Etileno.....	9
2.2.1 Síntese e ação do etileno.....	17
2.3 Adsorção.....	20
2.3.1 Natureza do fenômeno da adsorção.....	21
2.3.1.1 Adsorção física e adsorção química.....	22
2.3.2 Adsorventes.....	23
2.3.2.1 Peneiras moleculares de estrutura zeolítica.....	27
2.3.3 Equilíbrio de adsorção.....	29
2.3.3.1 Método experimental de determinação de equilíbrio de adsorção.....	31
2.3.3.2 Exemplo de métodos de quantificação de adsorção de etileno.....	32
2.4 Avaliação de Propriedades de Barreira.....	34
2.5 Vida de Prateleira.....	37
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.1 Materiais.....	39
3.1.1 Filmes, frutas e mistura gasosa.....	39
3.2 Métodos.....	42
3.2.1 Caracterização dos Filmes.....	42
3.2.1.1 Espessura.....	42
3.2.1.2 Propriedades mecânicas.....	42
3.2.1.3 Propriedades de barreira.....	43
3.2.1.4 Transmissão de radiação.....	45

3.2.1.5	Avaliação do teor de zeólito nos filmes comerciais através de análise termogravimétrica.....	45
3.2.1.6	Identificação da resina base dos filmes utilizados.....	45
3.2.2	Avaliação da composição gasosa em embalagens comerciais de polietileno de baixa densidade (PEBD) e ativa da eletromeka (EM) com nectarinas em ensaios de vida de prateleira.....	46
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
4.1	Caracterização dos Filmes Utilizados.....	49
4.1.1	Espessura.....	49
4.1.2	Propriedades mecânicas.....	51
4.1.3	Propriedades de barreira.....	54
4.1.4	Transmissão de luz.....	59
4.1.5	Avaliação do teor de zeólito nos filmes comerciais através de análise termogravimétrica.....	60
4.1.6	Identificação da resina base dos filmes utilizados.....	63
4.2	Sistema de Medição e Metodologia Desenvolvida para Determinação da Taxa de Adsorção de Etileno em Filmes Ativos.....	63
4.2.1	Célula de adsorção desenvolvida.....	64
4.2.2	Metodologia desenvolvida para medição da adsorção de etileno.....	65
4.2.2.1	Pré-condicionamento das amostras.....	65
4.2.2.2	Metodologia desenvolvida.....	65
4.2.2.3	Determinação da taxa de adsorção de etileno.....	66
4.2.3	Adsorção de etileno.....	68
4.3	Avaliação da Composição Gasosa em Embalagens Comerciais de Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) e Ativa da Eletromeka (EM) com Nectarinas em Ensaios de Vida de Prateleira.....	79
5.	CONCLUSÕES.....	84
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	85
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	86

RESUMO

Muitas opções de filmes plásticos com diferentes características de barreira têm sido desenvolvidas para atender às novas exigências de mercado. Embalagem plástica ativa é um exemplo de nova tecnologia em desenvolvimento, possível devido aos novos avanços em embalagem e ciência do material. No acondicionamento de frutas e hortaliças, uma das alternativas é a utilização de embalagens ativas com adsorvedores de etileno (C_2H_4), gás produzido pelo próprio produto, que funciona como acelerador do metabolismo e estimula a maturação e senescência. Tal embalagem deve também regular a composição gasosa e umidade ao redor do produto. Neste trabalho desenvolveu-se um sistema de medição e uma metodologia para determinação da taxa de adsorção de etileno por embalagens ativas, com adsorvedores de etileno. A adsorção de etileno foi quantificada por cromatografia gasosa. Os testes foram realizados em três embalagens comerciais a base de polietileno de baixa densidade, sendo duas delas ativas, obtendo-se a taxa de adsorção como a massa de etileno adsorvida por unidade de área no tempo ($gm^{-2}h^{-1}$). Através dos resultados verificou-se uma maior taxa de adsorção nas primeiras horas, seguida de uma redução.

Como complemento ao trabalho e auxílio nas discussões, para avaliar a eficácia de tais embalagens foi realizado um ensaio de vida de prateleira, acondicionando-se frutos (nectarina) por um período de 40 dias, utilizando-se duas embalagens, ativa e não ativa, no qual acompanhou-se a evolução da composição gasosa no interior das mesmas. Para caracterização dos filmes utilizados foram avaliadas propriedades como, espessura, propriedades de barreira e mecânicas, transmissão de luz, conteúdo de sólidos não voláteis e temperaturas de transição vítrea e fusão.

Palavras-Chaves: Embalagem ativa, Etileno, Zeólito, Taxa de adsorção de etileno

ABSTRACT

Many options of plastic films with different gas barrier characteristics have been developed to meet the new demands of the market. Active plastic package is one example of new technology to control the senescence of fruits and vegetables, regulating the gas composition around the produce and/or the humidity inside the package. In this work it was developed a system and a methodology to measure the rate of ethylene adsorption by films with ethylene adsorbents incorporated. The ethylene adsorption was quantified by gas chromatography. The tests were conducted with three commercial films, two actives and other inactive, all of them made with the same polymeric matrix: low density polyethylene. The ethylene adsorption rate was obtained in mass of ethylene adsorbed per area unit, per time unit ($\text{gm}^{-2}\text{h}^{-1}$). The results showed major adsorption rate in the first hours, followed by a reduction.

In order to observe the evolution of the gas composition inside the package, it was conducted a shelf life test with fruit (nectarine), during a period of 40 days, with two packages, one active and one inactive. It was also performed the characterization of the used films, with respect to their barrier and mechanical properties, light transmission, no volatile solids content, glass transition and fusion temperatures.

Key Words: Active package, Ethylene, Zeolit, Rate of ethylene adsorption.

1. INTRODUÇÃO

A qualidade dos alimentos tem sido cada vez mais exigida pelos consumidores nacionais e internacionais. Conseqüentemente, novas tecnologias e materiais vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de manter o frescor de frutas e hortaliças, aumentando-lhes a vida útil.

Atualmente, estão disponíveis no mercado, inúmeras opções de embalagens plásticas flexíveis, semi-rígidas e rígidas, com diferentes características de barreira para atender às novas exigências de mercado – não apenas custo reduzido, como também às exigências por embalagens capazes de mudar a imagem dos produtos, embalagens que permitam a implantação de novas técnicas de preservação de alimentos e que sejam adequadas às novas condições de distribuição e comercialização, LOUIS (1998).

As propriedades de barreira necessárias a uma embalagem devem ser definidas para cada produto alimentício, considerando-se a composição do produto, a forma de apresentação, o sistema de acondicionamento, o canal de distribuição e a vida útil desejada, GARCIA *et al.* (1989).

Dentre os filmes utilizados com o objetivo de manter o frescor de frutas e hortaliças, a maioria visa controlar o teor de gases e a umidade no interior da embalagem, sendo possível citar como exemplo: filmes com permeabilidade seletiva compatível com a taxa de respiração de cada vegetal, e filmes com a incorporação de minerais, ou adsorvedores de etileno. Embalagens com *sachets* de substâncias dessecantes e desoxidantes bem como, revestimentos de frutos, também têm sido usado para o mesmo objetivo.

A embalagem de um alimento tem inúmeras funções, sendo uma das mais importantes proteger o produto. Geralmente essa proteção está associada a dois aspectos. Primeiramente, o produto precisa ser protegido contra danos físicos e

mecânicos durante a movimentação, transporte e distribuição. Em segundo lugar, o alimento precisa ser protegido contra a ação de fatores ambientais como gases, luz, vapor de água e odores. Assim a embalagem deve se constituir numa barreira que impeça o contato entre o ambiente externo e o produto em seu interior.

A capacidade de a embalagem resistir à perfuração por objetos pontiagudos ou mesmo pela caixa de madeira, resistir ao rasgamento durante o manuseio da embalagem, é uma importante propriedade mecânica. Em relação à capacidade de uma embalagem resistir seletivamente à permeação de gases, vapores e à luz é definida como propriedade de barreira.

No acondicionamento de frutas e hortaliças, uma das alternativas é a utilização de embalagens ativas com adsorvedores de etileno (C_2H_4), que é um produto indesejável do próprio metabolismo da fruta, pois funciona como acelerador de maturação, SARANTÓPOULOS (1993), ou seja, trata-se de um produto natural do metabolismo de muitos vegetais que age como um hormônio de crescimento, estimulando a maturação e a senescência. Portanto, as embalagens ativas visam controlar o teor de etileno no ambiente ao redor do produto, para reduzir o metabolismo, aumentando a vida de prateleira de frutas e hortaliças.

A especificação da embalagem para frutas e hortaliças frescas requer a otimização de parâmetros físicos, químicos, bioquímicos e ambientais. Dentre os parâmetros físicos devem ser considerados: a área superficial da embalagem em relação ao peso do produto, o volume de espaço-livre no interior da embalagem e suas características de permeabilidade a gases e ao vapor de água, AMINI & MORROW (1979) E ASHLEY (1986). A injeção de gases na embalagem ou a adição de adsorvedores (a fim de reduzir os conteúdos de etileno, CO_2 , O_2 e vapor d'água) também são fatores físicos a serem otimizados. A reatividade química de adsorvedores incorporados em polímeros ou acondicionados na forma de *sachet* deve ser conhecida e controlada.

Fatores bioquímicos relacionados ao produto são parâmetros relevantes da especificação, tais como: espécie do vegetal, tipo de cultivo, região de crescimento, massa de vegetal por embalagem, relação área superficial/volume, qualidade inicial, estágio de desenvolvimento e sensibilidade ao etileno, BROWN

(1981). Fatores ambientais como temperatura e irradiação, severidade do pré-processamento e solicitação mecânica de manuseio e transporte também deverão ser considerados na especificação da embalagem apropriada, conforme norma ASTM (E104-85, 1996).

No meio técnico-científico, o efeito de filmes com adsorvedores de etileno tem sido relatado comparativamente com filmes sem aditivos, mostrando um aumento de vida de prateleira de frutas e hortaliças, por uma possível redução da porcentagem de etileno dentro da embalagem. Todavia, não se encontrou descrito na literatura, qualquer método detalhado de medição da taxa de adsorção de etileno nestas embalagens, o que motivou este trabalho de desenvolvimento de um método para quantificar esta taxa de adsorção e assim, caracterizar esta propriedade de filmes para embalagens ativas. Propõe-se um sistema e uma metodologia na qual o gás de teste, o adsorvivo (etileno), estará numa composição similar a situações reais dentro de embalagens que acondicionam frutas ou hortaliças produtoras de etileno.

Exemplos de embalagens ativas, ainda não comercializados, foram desenvolvidos, fabricados e caracterizados na dissertação de mestrado da Eng. Ticiane Denise Barbosa Fernandes no Departamento de Tecnologia de Polímeros (DTP) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da Unicamp em colaboração com ITAL/CETEA. Assim, este trabalho trata-se de uma continuação na mesma linha de pesquisa com os seguintes objetivos:

Objetivo principal:

- Desenvolvimento de um sistema e de uma metodologia apropriados à realização de ensaio para medida da taxa de adsorção de etileno por filmes ativos, e a aplicação desta para caracterização de filmes ativos comerciais.

Objetivos secundários:

- Caracterização dos filmes ativos e não ativos, comerciais utilizados nos testes quanto as seguintes propriedades: espessura, permeabilidade aos gases, O₂, CO₂ e ao vapor da água, resistência ao rasgo,

resistência à perfuração, transmissão da luz, conteúdo de sólidos não voláteis e utilização dos resultados nas discussões.

- Avaliação da eficácia dos filmes comerciais ativo e não ativo, utilizados em ensaios práticos de vida de prateleira de nectarinas por um período de 40 dias e utilização dos resultados nas discussões.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 EMBALAGEM ATIVA

Embalagem ativa é uma nova tecnologia em desenvolvimento, devido aos novos avanços em embalagem, ciências dos materiais, biotecnologia e as novas demandas do consumidor, LABUZA E BREENE (1988). Essa tecnologia envolve uma interação entre o filme da embalagem com a atmosfera gasosa interna e com o produto. O objetivo é estender o tempo de vida do alimento, e ao mesmo tempo manter a qualidade nutricional e garantir a segurança do alimento. Isso é particularmente significativo, para produtos frescos, tais como as frutas e hortaliças, os quais têm um curto período de vida, sendo desejável aumentar o tempo de vida de prateleira desses alimentos para 3 a 6 semanas. Embalagens ativas que visam aumentar o tempo de vida útil, a segurança e a qualidade dos alimentos constituem tendências de pesquisa e têm grande interesse comercial, ISHITANI (1994).

Um filme plástico tem sua aplicação limitada na preservação de vegetais, devido a sua taxa de permeabilidade a gases específica. Assim, uma série de filmes com barreiras diferentes associadas, podem ser necessárias para preservar o frescor de vegetais, com diferentes taxas de respiração, para se obter uma atmosfera otimizada, ao redor do produto para retardar a respiração e prolongar a vida útil, PRINCE (1989).

A presença de um material que delimita a atmosfera em torno de um produto vegetal fresco, por exemplo, um fruto, exercendo uma barreira eficaz, faz surgir o problema do acúmulo de CO₂ e em particular o de etileno ao redor do fruto. A presença do etileno endógeno em contato com o fruto provoca uma

estimulação do processo de maturação e senescência do vegetal, modificando a consistência, a cor e o sabor. Na fruta climatérica em particular a sua presença antecipa o início da maturação, enquanto na fruta não climatérica isso não ocorre, conforme visto anteriormente. Assim tem-se a necessidade de controlar a concentração do gás em questão.

Um objetivo significativo de pesquisa e desenvolvimento, na área de embalagem, corresponde à realização de uma embalagem não inerte no confronto do produto, mas ativos, capaz de interagir positivamente com o produto e com o ambiente circundante ao produto, SCOLARO (1997). Isso se traduz, no caso de produtos vegetais, em embalagens ativas, que visam controlar o teor de etileno no espaço livre para reduzir o metabolismo, aumentando a vida de prateleira de frutas e hortaliças.

Seqüestradores ou quelantes químicos de etileno têm sido o objeto de consideráveis pesquisas desde o trabalho de SCOTT (1970). Seu trabalho com permanganato de potássio em materiais porosos, como vermiculita, utilizados em sacos de bananas demonstrou ser o primeiro sucesso desta tecnologia.

Mais recentemente, desenvolvimentos de embalagem têm abordado a incorporação à matriz polimérica de cargas minerais: zeólitos ou rochas vulcânicas, com cavidades de diâmetro controlado para prevenir a condensação de água e a redução de gases como etileno e oxigênio por adsorção, MANNAPPERUMA E SINGH (1994). Em 1980, quando a divulgação e a comercialização destes tipos de embalagem foram iniciadas, como filmes contendo cristais inorgânicos, aclamadas ter amplos efeitos, tais como, benefícios na preservação do produto e adsorção de etileno, ROONEY (1995).

Segundo SCOLARO (1997), os zeólitos são cristais de alumínio-silicatos com elementos da família 1A e 2A da tabela periódica como Sódio, Potássio, Magnésio ou Cálcio. Possuem a estrutura geométrica de um tetraedro de AlO_4 e de SiO_4 , ligados entre si por um átomo de oxigênio com um par de elétrons desemparelhados. No interior da estrutura existe um espaço que é ocupado por um cátion e por uma molécula de água. Os cátions são móveis e podem ser trocados. A troca do cátion pode ser realizada de acordo com a localização

específica na estrutura ou de acordo com a densidade do campo elétrico interno do cristal, modificando a seletividade da adsorção.

A remoção da molécula de água, por sua vez, pode ser efetuada aplicando-se calor e conservando-se intacta a estrutura do cristal. Deste modo, obtém-se um material poroso, com o volume dos microporos aproximadamente igual a 50% do volume do cristal. A estrutura é semelhante a um sistema de canais uniformes que se interceptam, formando uma rede complexa. Dentro deste sistema de canais é que ocorre o fenômeno de adsorção seletiva, através da dimensão, forma geométrica ou polaridade da molécula.

Apresenta seletividade de adsorção tanto para o CO₂ quanto para o etileno. Um zeólito em particular, contendo o íon potássio, o qual possui um diâmetro aparente de 3,6 a 4,0 Å. O fenômeno da adsorção dos dois gases é espontâneo e favorecido pelas baixas temperaturas. Além disso, quando se fornece energia ao sistema ou conserva-se o zeólito em ambiente livre do gás em questão, a adsorção é reversível.

Os filmes com minerais incorporados podem adsorver gases e umidade tanto do ambiente interno como externo. Para minimizar este efeito, a concentração e a granulometria dos minerais incorporados devem ser otimizados e também se pode recorrer a estruturas coextrudadas, com incorporação do mineral na camada interna do filme. Geralmente estes filmes são poucos transparentes e possuem textura arenosa, dificultando sua utilização no varejo. Os estudos atuais visam a incorporação no processo de coextrusão para proporcionar menores permeabilidades e melhores propriedades ópticas e de selagem a estes filmes, SARANTÓPOULOS (2001).

A incorporação de zeólito em filmes pode ser feita durante a laminação ou coextrusão em torno de 5% do peso, LABUZA E BREENE (1988). No trabalho de FERNANDES (2001) a incorporação de zeólito foi feita na confecção dos *masterbatches* (PP com zeólito), posteriormente misturado com a resina de PEBD, em concentrações de 3, 5, 8, e 12 % em massa. A incorporação de carga mineral aumenta a permeabilidade ao O₂, CO₂ e ao vapor da água do material, quando comparado a embalagens onde não foi feita a inclusão, fato comprovado dos

autores citados anteriormente, como pode ser observado nos dados obtidos por SCOLARO (1997) apresentados na Tabela 1, e por FERNANDES (2001), a resina de 5% de concentração, que apresentou os melhores resultados, para a espessura de 40 μm .

De acordo com SCOLARO (1997), esta modificação nas características de difusão do PEBD é devido à presença dos cristais de zeólito na permeabilidade a gases da matriz polimérica. Isto serve de sítio ativo de adsorção e sucessivamente de via de transporte preferencial para o CO_2 e para o C_2H_4 .

SCOLARO e colaboradores (1997) citam alguns filmes com zeólito encontrados no mercado internacional: o *Shupack V* da Asahi Chemical, com excelente adsorção de etileno, o *Green Pack* da Rengo e o *BO film* da Sun Sílica, também utilizado para adsorção de etileno. KATSURA (1989) também relata que o *FH Film* contendo *Oya stone* disperso na superfície do filme adsorve etileno oferecendo múltiplos benefícios para embalar produtos de horticultura, preservando o frescor e controlando níveis de vapor de água, O_2 e CO_2 na embalagem.

Tabela 1 – Taxas de permeabilidade para filmes com e sem adição de zeólito
(SCOLARO et al. , 1997)

MATERIAL	TPCO ₂ *	TPO ₂ *	TPVA**
PEBD	29600	8690	142,0
PEBD+ 5% de zeólito	48562	9672	160,8

$\text{cm}^3(\text{CNTP})/\text{m}^2/\text{dia}$ 1 atm (23°C e 0% de UR)

** $\text{g}/\text{m}^2/$ 24 horas (38°C e 90% de UR)

No mercado nacional também se encontra disponível um filme com zeólito que foi utilizado neste trabalho, o *Zeolit da Eletromeka*. Outros filmes com zeólito, ainda não são comercializados, foram desenvolvidos, fabricados e caracterizados na dissertação de mestrado da Eng. Ticiane Denise Barbosa Fernandes no Departamento de Tecnologia de Polímeros (DTP) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da Unicamp.

Nos últimos anos, um grande número de filmes para embalagem com carga mineral incorporada foi produzido, tendo por base a habilidade qualitativa de certos minerais dispersos em adsorver etileno. A evidência de tal efeito geralmente é demonstrada apenas através de experimentos de tempo de vida de prateleira, comparando-se produtos frescos de horticultura embalados em sacos de polietileno comum e sacos com minerais incorporados.

A solução para os problemas dos produtos frescos de horticultura, dada por embalagem ativa com adsorvedores de etileno incorporados na matriz polimérica, continuará dependendo de evidências de efetividade demonstrados por pesquisadores independentes. Porém, tal evidência pode ser demonstrada por dados quantitativos obtidos por metodologia desenvolvida mostrando a capacidade do filme ativo de adsorção do etileno. O desenvolvimento de tal metodologia trará o benefício de minimizar o tempo dedicado em avaliar tal capacidade, hoje possível apenas através de experimento de tempo de vida de prateleira, o qual é trabalhoso, envolvendo produtos e pessoal treinado, para avaliar os parâmetros sensoriais (sabor, cor, odor textura). O presente trabalho se insere como uma contribuição ao desenvolvimento de tal sistema e metodologia.

2.2 FATORES BIOLÓGICOS ENVOLVIDOS NA DETERIORAÇÃO DE VEGETAIS: RESPIRAÇÃO E PRODUÇÃO DE ETILENO

Frutas, hortaliças e plantas em geral são constituídas por tecidos vivos sujeitos a alterações contínuas, mesmo na fase pós-colheita, que não podem ser interrompidas, mas que podem ser diminuídas até certo limite mantendo-se a energia necessária para a sobrevivência do tecido. Senescência é o estágio final no desenvolvimento dos órgãos da planta durante no qual uma série de eventos irreversíveis conduz à deterioração e morte das células, KADER (1992).

O fruto ou qualquer outra parte do vegetal supre sua necessidade energética pela utilização de substâncias químicas armazenadas nos tecidos tais como carboidratos, lipídeos e proteínas. A respiração é o processo pelo quais

esses compostos são transformados em energia química e fornecem carbono para a síntese de novos compostos. A energia química é utilizada para os processos bioquímicos de sínteses necessários à sobrevivência dos tecidos. Dessa forma frutas, hortaliças frescas (planta em geral) continuam a produzir enzimas e outras substâncias de estrutura molecular elaborada, como parte essencial do processo de manutenção das funções vitais. Com o envelhecimento dos tecidos (senescência) há predominância de reações degradativas que conduzem a deterioração das células da planta. O oxigênio (O₂) é consumido nesse processo e o dióxido de carbono (CO₂) é produzido e perdido durante a oxidação respiratória.

A taxa de deterioração destes produtos é geralmente proporcional a taxa de respiração. Produtos de horticultura são classificados de acordo com suas taxas de respiração conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Produtos de horticultura classificados de acordo a suas taxas de respiração (KADER, 1992).

Classificação	Faixa a 5 °C (mg CO₂/kg h)	Produtos
Muito baixo	<5	Tâmara, frutas e vegetais secos, nozes
Baixo	5-10	Maçã, beterraba, alho, frutas cítricas, melão, kiwi, batata, abacaxi, mamão, melancia, batata doce, cebola
Moderado	10-20	Damasco, banana, repolho, cenoura, cereja, pepino, figo, manga, alface, nectarina, pêssego, pêra, tomate.
Alto	20-40	Abacate, amora, couve-flor, alho-poró, feijão, rabanete, framboesa
Muito alto	40-60	Broto de feijão, brócolis, couve
Extremamente alto	>60	Aspargo, cogumelo, salsa, ervilha, espinafre

Baseado no comportamento de sua respiração e produção de etileno durante a maturação e amadurecimento, classificam-se as frutas como climatéricas e não climatéricas (Tabela 3). As frutas climatéricas mostram um

grande aumento nas taxas de produção de CO₂ e etileno coincidentes com o amadurecimento, enquanto nas frutas não climatéricas, geralmente não apresentam variações em suas baixas taxas de produção de CO₂ e etileno durante o amadurecimento.

Tabela 3 - Classificação das frutas de acordo com o comportamento respiratório durante o amadurecimento (KADER,1992).

Frutas climatéricas		Frutas não climatéricas	
Maçã, damasco, abacate, banana, atemoya, feijão, figo, goiaba, kiwi, manga,	nectarina, mamão, pêssego, pêra, ameixa, tomate	Amora, cacau, carambola, caju, maçã, cereja, pepino, tâmara, berinjela, uva, limão, lima,	Lixia, quiabo, oliva, laranja, ervilha, pimenta, romã, framboesa, morango, tamarillo, tangerina, melancia.

A atividade respiratória varia com a espécie, o tipo de cultivo, o tipo de tecido e também com os fatores externos, principalmente com a temperatura, concentrações de gases na atmosfera (O₂, CO₂, etileno), umidade relativa e com a injúria mecânica dos tecidos. Quanto mais rápida e elevada for a atividade respiratória, menor será o período de vida útil do produto vegetal.

Frutas colhidas e colocadas em respirômetros a 20°C exibem dois diferentes modelos respiratórios, como mostrado pela evolução de CO₂ (Figura 1). Cerejas mostram um decréscimo gradual na taxa de respiração, mostrando pela linha tracejada, como eles amadurecem e senescem. Quando colhidos antes do ponto de amadurecimento, as cerejas escurecem e amolecem durante o processo de amadurecimento. Ácidos também podem diminuir, resultando em sabor adocicado. Além das cerejas, têm-se frutas como uvas, cítricos, morangos e abacaxi, que também exibem esse modelo respiratório não-climatérico, conforme apresentado na Tabela 3.

Um modelo respiratório climatérico, mostrado pela linha sólida na Figura 1, é exibido pela maioria das espécies de frutas como maçãs, pêras, damascos, pêssegos, nectarinas, ameixas, além das frutas tropical e subtropical como

banana, goiaba, abacate e manga. Durante o aumento da taxa de respiração, as frutas amolecem e desenvolvem a coloração amarela intensificada pela perda de clorofila e aumento dos pigmentos de carotenóide. Ocorre também a evolução de etileno, como a de outros voláteis, incluindo os aromas associados às frutas. O pico da curva respiratória aproxima-se ao ponto, no qual a fruta está pronta para consumo. Após este ponto, a respiração decresce gradualmente representando a senescência da fruta. O aumento do climatério respiratório coincide com a redução da resistência da fruta a certos patógenos, KADER (1992). O climatério (pico da curva respiratória) marca a transição entre as fases do desenvolvimento e senescência de frutos, CHITARRA (1998).

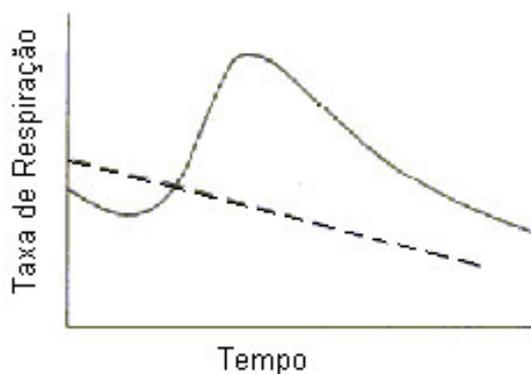


Figura 1 – Modelos de respiração para frutas. Respiração climatérica (linha sólida) de pêssego e respiração não climatérica (linha tracejada) de cereja (adaptado de KADER,1992).

Etileno é um composto orgânico simples produzido naturalmente pelo metabolismo, na maioria dos tecidos das plantas e por alguns microorganismos. Por se tratar de um hormônio da planta, o etileno afeta o seu processo fisiológico regulando muitos aspectos de crescimento, desenvolvimento e senescência, sendo fisiologicamente ativo em concentrações menores que 0,1 ppm, induzindo também uma grande variedade na abscisão dos tecidos (queda de flores, frutos e folhas) .

Produtos de horticultura são classificados de acordo com suas taxas de produção de etileno, conforme apresentado na Tabela 4. Não foi observada, segundo a Tabela exposta, nenhuma relação consistente entre a capacidade da produção de etileno de um dado produto com sua deteriorabilidade, porém, a exposição ao etileno, para a maioria dos produtos, acelera sua senescência.

A síntese do etileno é fortemente estimulada por fatores exógenos como infecções fúngicas, bacterianas e/ou virais, injúrias físicas e mecânicas, estresses térmicos (acima de 30°C) e hídricos, além da resposta autocatalítica. Esse envolvimento generalizado nos eventos fisiológicos do crescimento e desenvolvimento dos vegetais faz com que esse hidrocarboneto seja em alguns casos, a causa do fenômeno (p. ex.: maturação) e, em outros, a consequência do processo, por exemplo, resposta a estresses, PETERS (2000). Por outro lado, a taxa de produção de etileno de produtos de horticultura pode ser reduzido pela estocagem a baixa temperatura, pela redução do teor de O₂ (< 8%) e elevação do teor de CO₂ (>2%) ao redor do produto.

Tabela 4 – Classificação dos produtos de horticultura de acordo com a taxa de produção de etileno (KADER,1992).

Classificação	Faixa a 20°C ($\mu\text{LC}_2\text{H}_4/\text{kg h}$)	Produtos
Muito baixo	> 0,1	Alcachofra, aspargo, couve-flor, cereja, frutas cítricas, uva, jujuba, morango, pomegranate, raízes, batata
Baixo	0,1-1,0	Amora, casaba melão, pepino, berinjela, quiabo, oliva, pimenta, persimmon, abacaxi, abóbora, framboesa, tamarillo, melancia
Moderado	1,0-10,0	Banana, figo, goiaba, melão, lúcia, manga, tomate
Alto	10,0-100,0	Maçã, abacate, damasco, cantaloupe, feijão, kiwi, nectarina, mamão, pêssego, pêra, ameixa
Muito alto	<100,0	Atemoya, maçã, maracujá, sapote

A respiração é denominada aeróbia, quando envolve a interação do produto com o O_2 , produzindo CO_2 e água. Quando o teor de O_2 torna-se insuficiente, o processo de respiração anaeróbia passa a ser importante e envolve a reação do vegetal com o CO_2 , produzindo uma variedade de metabólitos tais como álcoois, aldeídos, cetonas, que se acumulam nos tecidos. A respiração anaeróbia prejudica a qualidade do produto, uma vez que produz modificações no aroma e sabor, bem como a quebra de componentes estruturais do tecido vegetal, que provoca modificações na textura. Assim, existem limites de tolerância para frutas e hortaliças de concentrações elevadas de CO_2 e reduzidas de O_2 , MUGNOL (1992), além de uma dada combinação adequada de temperatura e umidade relativa. O controle da umidade relativa evita a desidratação superficial e o conseqüente murchamento. A velocidade da respiração se reduz com baixos teores de O_2 e certas concentrações de CO_2 .

A síntese e a ação do etileno envolvem um processo metabólico complicado, o qual requer baixo teor de oxigênio e são sensíveis a elevada concentração de dióxido de carbono. Sensibilidade endógena ao etileno varia durante o desenvolvimento da planta, como sua taxa de síntese e perda por difusão da planta, SALTVEIT (1999).

Frutas e hortaliças podem ser intencionalmente ou não expostas em níveis biologicamente ativos de etileno, e ambas as fontes, endógenas ou exógenas, contribuem para sua atividade biológica. Sínteses de etileno e sensibilidade a este produto são aumentadas durante certos estágios de desenvolvimento da planta, também por tensões bióticas e abióticas. A exposição pode ocorrer por inadvertência em estocagem ou por poluição atmosférica de trânsito ou por etileno produzido por outras plantas. Estudos têm mostrado que o aumento do climatério pode ser iniciado prematuramente por exposição da fruta ao etileno, SALTVEIT (1999).

Os efeitos do etileno na qualidade estão associados à alteração ou aceleração do processo natural de desenvolvimento e maturação do produto. As variações ocorrem em pigmentos, carboidratos, compostos fenólicos, gorduras,

proteínas e outros. Algumas variações podem continuar na fase de pós-colheita, podendo ser desejáveis ou não, KADER (1992). Como por exemplo:

- 1) a perda de clorofila é desejável em frutas, mas não em hortaliças;
- 2) o desenvolvimento de carotenóides (coloração amarela ou laranja), desejável em frutas como pêssigo e cítricos; o desenvolvimento da cor vermelha em tomates; beta-caroteno é a pró-vitamina A e é importante na qualidade nutricional;
- 3) o desenvolvimento de antocianinas (vermelho-cereja) é desejável em frutas como maçã, cereja, morango; esses pigmentos são solúveis em água e menos estáveis do que carotenóides. Variações em antocianinas e em compostos fenólicos podem resultar no escurecimento (coloração marrom) nos tecidos, o qual é indesejável na aparência da qualidade;
- 4) as variações em carboidratos incluem a conversão de amido em açúcar, desejável em frutas, batata e outros; quebra de pectinas e outros polissacarídeos resultam no amolecimento de frutas e conseqüentemente no aumento da susceptibilidade à injúria mecânica;
- 5) as variações em ácidos orgânicos, proteínas, aminoácidos e lipídeos podem influenciar na qualidade do sabor. Produção de voláteis associados ao amadurecimento de frutas é muito importante na qualidade para consumo; perda de vitamina, especialmente ácido ascórbico (vitamina C), é prejudicial na qualidade nutricional.

Cuidados prévios são necessários para garantir que produtos sensíveis aos efeitos do etileno sejam somente expostos à atmosfera de etileno quando desejado. Inúmeras técnicas para controlar os efeitos de etileno são discutidas em relação à sua aplicação, tendo em vista a importância comercial de frutas e hortaliças.

Somente frutas climatéricas produzem etileno em amadurecimento. Tecidos feridos ou contaminados produzem etileno em quantidades suficientes para afetar o tecido adjacente. Em tecidos de frutas climatéricas, no amadurecimento, o etileno suprime sua própria síntese, YANG (1987).

Uma vez que o amadurecimento de frutas climatéricas tenha se iniciado, a concentração interna de etileno rapidamente aumenta a níveis de saturação, e quando se aplica fonte exógena de etileno, o efeito no amadurecimento é maior. Reduzindo-se a concentração de etileno ao redor de um fruto, quase não haverá diminuição na concentração interna, devido à grande resistência à difusão do etileno na pele e na polpa, ou seja, a taxa de produção excederá a taxa de difusão de etileno, até que esta última alcance um nível razoavelmente alto, isto é, ainda com uma concentração interna maior que 100 $\mu\text{L/L}$, a concentração externa é zero. Portanto, reduzindo-se a concentração externa de etileno, seja por ventilação ou captadores de etileno, provavelmente não terá efeito no amadurecimento subsequente desse fruto, que tem progredido em poucos dias no seu climatério. Porém, em estágios iniciais de amadurecimento, quando a concentração interna ainda for baixa, aumentando-se a taxa de difusão por estocagem em baixas pressões ou inibindo-se a síntese ou a ação do etileno, poder-se-á retardar significativamente o amadurecimento, KADER (1992).

Fontes de etileno também incluem, fumaça, gases de exaustão, gás de etileno comprimido, liberação química, produção catalítica de etileno e etileno produzido por uma variedade de processos, podendo provocar os mesmos efeitos, mas em concentrações maiores, SALTVEIT (1999).

Essas analogias são úteis em estudos da ação do etileno, quando a produção do etileno do tecido é um dos fatores que está sendo medido.

As respostas dos tecidos vegetais expostos ao etileno dependem da sua sensibilidade, concentração de C_2H_4 , composição da atmosfera, duração da exposição e temperatura, conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 – Fatores que governam respostas das plantas à exposição ao etileno
(SALTVEIT, 1999).

Características	Fatores
Sensibilidade do tecido	Espécie, cultivo, práticas culturais, estágio de desenvolvimento, exposição prévia aos hormônios
Concentração do etileno	Como a maioria dos hormônios, a resposta ao etileno é log-linear (ou seja, uma resposta linear com aumento logarítmico na concentração de C ₂ H ₄)
Composição atmosférica	Oxigênio adequado (>10%), baixa concentração de CO ₂ (<1,0%)
Tempo de exposição	Um tempo mínimo geralmente é requerido para o efeito “gatilho”
Temperatura	Uma faixa limitada produz ótimos resultados

2.2.1 Síntese e ação do etileno

A produção de etileno ocorre naturalmente além de ser promovida por tensões (estresses), como resfriamento, WANG (1990) ou fermentos, ABELES (1992) e essa tensão induzida de etileno pode acelerar o amadurecimento da fruta. Porém, podem também induzir outras variações fisiológicas como o aumento da respiração e do metabolismo de fenilpropanóide. O metabolismo de fenilpropanóide é aumentado por etileno, e certos compostos fenólicos têm sido associados com uma redução de doenças, HERTOOG (1992); FRANKEL (1995).

Em plantas vasculares maiores, um caminho biossintético relativamente simples da produção de etileno é apresentado na Figura 2. O *aminoácido metionina* (MET) é o ponto inicial para síntese. Ele é convertido para *S-adenosil metionina* (SAM) pela adição da adenina, e SAM é então, convertida para *1-amino-ciclo-propano carboxiácido* (ACC) pela enzima de síntese ACC., sendo o principal sítio de controle para a síntese de etileno. Um número de fatores intrínsecos (estágio de desenvolvimento) e extrínsecos (ferimento) influenciam este trajeto, YANG (1987).

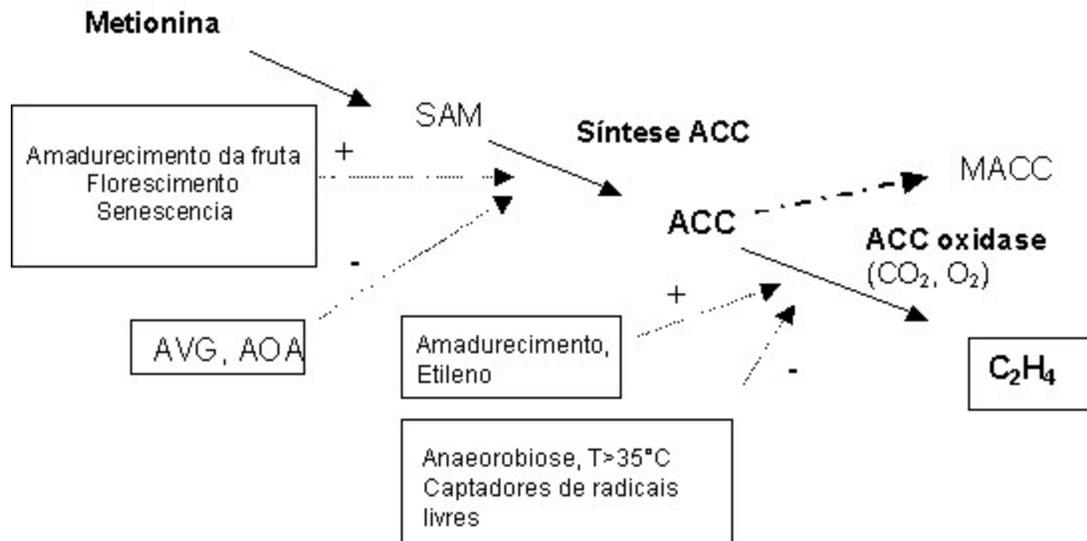


Figura 2 – Biossíntese do etileno em plantas vasculares. Alguns fatores intrínsecos e extrínsecos que promovem (+) ou inibem (-) a síntese do etileno (C₂H₄) (SALTVEIT, 1999).

A quantidade de ACC disponível para a produção de etileno pode ser promovida por fatores que aumentam a atividade da enzima ACC e reduzida por aplicação de reguladores de crescimento (exemplo *daminazode*) por uma reação, que forma MACC, biologicamente inerte (Figura 2). No passo final, ACC é oxidado pela enzima ACC oxidase, para formar etileno. A reação que converte ACC em etileno requer a presença de oxigênio e baixo nível de dióxido de carbono, condição ótima para ativar a ACC oxidase. Quando o nível de atividade de ACC oxidase for maior do que o necessário para os tecidos, resulta em um aumento dramático no amadurecimento da fruta e na resposta à exposição ao etileno.

Há interações significativas entre a planta e o seu meio, as quais são importantes na compreensão de como o etileno afeta as plantas (Figura 3).

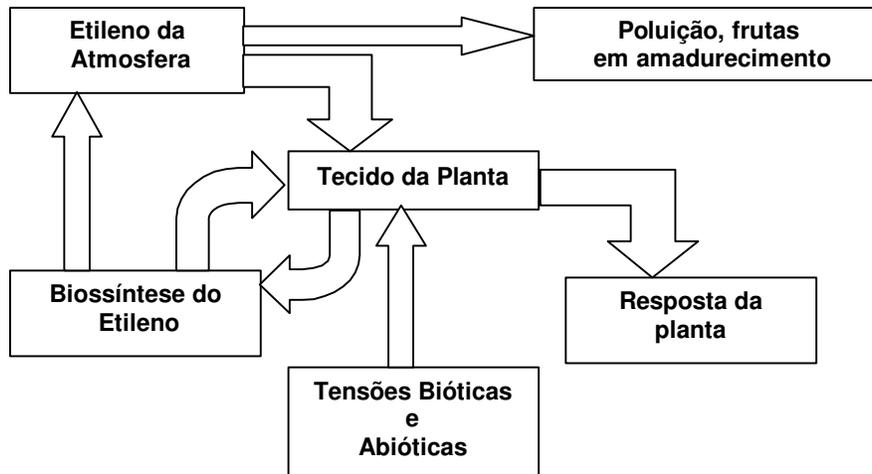


Figura 3 – Interações de etileno com a planta e seu meio (SALTVEIT, 1999).

Remover as fontes de etileno de espaços fechados, destinados à estocagem de frutas e hortaliças, é o melhor caminho, eliminando o etileno como problema. Se isso é impossível ou não econômico, a diluição de C_2H_4 , por ventilação adequada com exaustão, é indicada para minimizar seus efeitos. Quando a atmosfera de estocagem não pode ser alterada, de maneira controlada, produtos químicos podem ser utilizados para remover C_2H_4 da atmosfera. Várias formulações de permanganato de potássio são comumente usadas para oxidar o C_2H_4 , SALTVEIT (1999).

Uma das maneiras de reduzir os níveis do gás etileno são sistemas de filtragem com peletes de K_2MnO_4 ou em colméias conforme mostrados na Figura 4, desenvolvidos para pequenas e grandes câmaras frias e transportes em *containers*.

Peletes a base de permanganato de potássio, acondicionados em *sachets*, também podem ser usados. Quando expostos à alta umidade, não ocorre risco de contaminação do produto, permitindo-se que o gás etileno passe através do *sachet*, sendo oxidado. Um *sachet* (Figura 4) de 9 gramas protegerá uma caixa de fruta de 11,350 kg, SAMAR (2001)

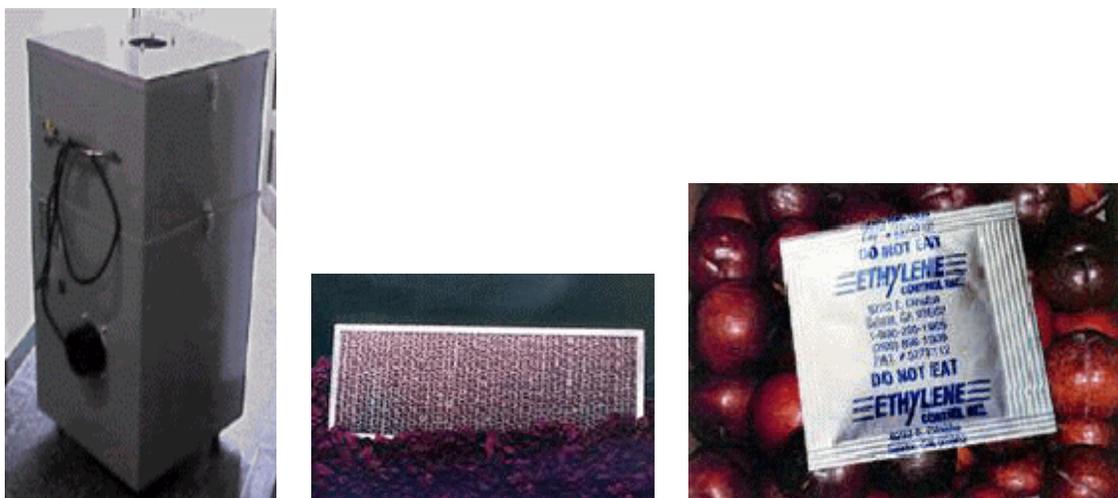


Figura 4 – Sistemas de filtragem, colméias utilizados para câmaras frias e *sachets* para caixas.

A concentração do etileno no interior de embalagens pode ser controlada por diversas formas: utilização de atmosferas modificadas – sua produção é influenciada pelas concentrações de O_2 e CO_2 ; utilização de embalagens com altas taxas de permeabilidade para esse gás, PRETEL (2000) e também pela incorporação na matriz polimérica do filme de substâncias adsorvedoras de etileno, ZAGORY (1998).

2.3 ADSORÇÃO

Na adsorção, as moléculas de um fluido (gás, vapor ou líquido) se concentram espontaneamente sobre uma superfície (geralmente sólida), sem passar por uma reação química. De um modo geral, a adsorção parece ocorrer como um resultado de forças não balanceadas na superfície, criando um campo de força no ambiente ao seu redor, que atrai as moléculas de um fluido em contato, por um tempo finito. O tempo de residência da molécula sobre a superfície é função direta da energia com a qual a molécula está sendo retida, ou

seja, a energia de adsorção determina a força com a qual uma molécula é adsorvida, em relação às outras moléculas no campo de forças, CAVALCANTE (1998).

A adsorção é um fenômeno físico espontâneo, ocorrendo diminuição da energia livre superficial ($\Delta G < 0$). Como a molécula adsorvida possui menor liberdade rotacional que a molécula na fase fluida, a mudança de entropia na adsorção (ΔS) é necessariamente negativa. Da equação 1:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

impõe-se que a variação de entalpia molar (ΔH) seja negativa, ou seja, a adsorção é um processo exotérmico e mostra-se também porque temperaturas menores favorecem a adsorção.

Denomina-se *adsorvente* o sólido sobre o qual ocorre o fenômeno; *adsortivo*, o fluido em contato com o adsorvente; e *adsorbato*, a(s) espécie(s) química(s) retida(s) pelo adsorvente.

2.3.1 Natureza do fenômeno da adsorção

A redução na energia potencial de uma molécula de um fluido qualquer, na vizinhança de uma superfície sólida é conseqüência da sua interação com os átomos, ou moléculas da superfície e ocasiona a tendência de aumento da densidade molecular na superfície do sólido, em comparação ao fluido livre. As forças de adsorção envolvidas dependem diretamente da natureza tanto do sólido como do adsorbato, e podem ser classificadas entre três tipos:

- Forças de dispersão-repulsão (van der Waals);
- Forças eletrostáticas (polarização, dipolo e quadripolo);
- Forças de interação adsorbato-adsorbato.

A contribuição de forças do tipo van der Waals está sempre presente, enquanto as contribuições eletrostáticas e de interação entre moléculas do adsorbato dependerão do sistema adsorvente/adsorbato.

As forças eletrostáticas ocorrem quando há um campo elétrico significativo na região próxima à superfície, e são oriundas de interações de polarização (ϕ_P), campo dipolo (ϕ_μ) e gradiente de campo quadripolo (ϕ_Q). A contribuição das forças eletrostáticas pode ser estimada pela Equação 2.

$$\phi = \phi_P + \phi_\mu + \phi_Q \quad (2)$$

Assim a energia potencial global para um dado sistema adsorvente/adsorbato, com as forças de dispersão (ϕ_D) e repulsão (ϕ_R) podem ser dada pela Equação 3.

$$\phi = \phi_D + \phi_R + \phi_P + \phi_\mu + \phi_Q + \phi_S \quad (3)$$

onde ϕ_S representa a contribuição adsorbato-adsorbato.

2.3.1.1 Adsorção física e adsorção química

É importante fazer uma distinção entre os fenômenos de adsorção física e a adsorção química.

A adsorção física, ou fisissorção, que constitui o princípio de vários processos de separação e purificação, é um fenômeno reversível, não específico, e normalmente ocorre com a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente. As energias liberadas são relativamente baixas (na ordem de 5 a 10 kcal/mol) quando comparadas àquelas liberadas na adsorção química.

Segundo CAVALCANTE (1998), na adsorção química, ou quimissorção, ocorre uma transferência de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida e uma

ligação química que é efetivamente formada, sendo a fase adsorvida distribuída em forma de uma monocamada sobre a superfície do sólido. É um fenômeno de alta especificidade, ocorrendo com a liberação de energia comparável àquela envolvida numa reação química (na ordem de 50 – 100 kcal/mol).

Tabela 6 – Características de adsorção física e adsorção química

(RUTHVEN, *et al*, 1991)

Adsorção Física	Adsorção Química
Baixo calor de adsorção (menor que 2-3 vezes o calor latente de vaporização)	Alto calor de adsorção (maior que 2-3 vezes o calor latente de vaporização)
Não específica	Altamente específica
Significativa apenas a baixas temperaturas	Possível sob grandes faixas de temperatura
Mono ou multicamada	Somente monocamada
Sem transferência de elétrons, embora possa ocorrer polarização	Com transferência de elétrons e formação de ligação química com a superfície
Rápida, pouco ativada e reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível
Sem dissociação das espécies envolvidas	Normalmente ocorre dissociação

Convém observar a possibilidade de a mesma substância sofrer, inicialmente, em condições de baixas temperaturas, somente adsorção física sobre um dado adsorvente, e com a elevação da temperatura, após vencer a energia de ativação requerida, passar a um processo de adsorção química.

2.3.2 Adsorventes

A função do adsorvente é prover a área superficial requerida para a adsorção seletiva das espécies preferencialmente adsorvidas. É desejável que o adsorvente tenha não só elevada seletividade pelo componente a ser separado, mas também grande capacidade de adsorção, CAVALCANTE (1998). Portanto, os adsorvedores mais utilizados industrialmente são materiais porosos para secagem purificação e separação de hidrocarbonetos, PASTORE (1995). Os poros podem

ser classificados em 3 categorias, de acordo com a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry):

- Microporos: $< 20 \text{ \AA}$
- Mesoporos: $20 - 500 \text{ \AA}$
- Macroporos: $> 500 \text{ \AA}$

Nos microporos, a molécula nunca escapa do campo de forças da superfície sólida, mesmo quando está no centro do poro; considera-se assim que todas as moléculas em um microporo encontram-se na fase adsorvida. Nos meso- e macroporos, ao contrário, as moléculas no centro do poro não sofrem efeitos do campo de forças da superfície, portanto é razoável admitir-se a existência de duas fases no seu interior: a fase adsorvida na superfície e a fase fluido livre na região central do poro. Os macroporos normalmente apresentam pouca área superficial em relação ao volume do poro e, portanto, não têm grande contribuição na capacidade de adsorção. Seu papel principal é na verdade, facilitar o transporte das substâncias ao longo dos adsorventes até o sítio adsorvivo propriamente dito. Uma analogia pode ser efetuada com largas “auto-estradas” (meso e macroporos) e estradas vicinais específicas para cada região (microporos), CAVALCANTE (1998).

Os adsorventes podem ser classificados, de modo simplificado, em adsorventes amorfos e adsorventes cristalinos. Os adsorventes amorfos (p.ex., sílica-gel, carvão-ativado, alumina) apresentam distribuição de tamanho de poros não uniforme, geralmente na faixa de tamanho meso e macroporos. Estes materiais encontram amplas aplicações em diversos tipos de processos, devido sua grande área específica, porém a especificidade da sua aplicação dependerá intrinsecamente da natureza da interação sólido-sorbato. A Tabela 7 apresenta algumas propriedades físicas da sílica-gel, do carvão ativado e da alumina ativada.

Tabela 7 - Algumas propriedades físicas dos adsorventes amorfos

(RUTHEN *et al.*, 1994)

Adsorvente	Volume específico de poros (cm ³ /g)	Diâmetro médio de poro (Å)	Área específica (m ² /g)	Densidade da partícula (g/cm ³)
Sílica-gel (1)	0,43	22	800	1,09
Sílica-gel (2)	1,15	140	340	0,62
Alumina ativada	0,50	30-3000	320	1,28
Carvão ativado	0,015-0,5	Ampla faixa	200-2000	0,6-0,9

Com o avanço das técnicas de síntese de novos materiais, têm sido obtidos adsorventes com estrutura cristalina cada vez mais ordenada e uniforme. Estes sólidos permitem separações mais seletivas, proporcionando a retenção ou exclusão de determinadas substâncias em nível molecular. A Figura 5 mostra uma distribuição de tamanhos de poros típica para carvão ativado, sílica-gel e peneira molecular 5A. Observa-se nos dois primeiros adsorventes (ditos amorfos) uma ampla faixa de diâmetros de poros. Em contraste, a “peneira molecular” 5A apresenta um pico único em cerca de 4Å, indicando que todos os poros presentes no material possuem esta dimensão.

Devido a esta particularidade, as “peneiras moleculares” possuem a capacidade de reter, no interior de sua rede cristalina, moléculas de dimensões inferiores de seus poros e cavidades. Como o tamanho destes poros é determinado pela síntese do material e não por seu processamento, as peneiras moleculares são superiores aos adsorventes tipo carvão ativado ou alumina no que diz respeito à seletividade.

Verifica-se que a separação não mais ocorre por efeito de uma deposição sobre uma superfície, mas decorre do preenchimento de um certo volume de microporos, CAVALCANTE (1998).

Os adsorventes mais utilizados nos processos de separação industriais no momento são o carvão ativado, a sílica-gel, a alumina e as peneiras moleculares

(zeólitos e alumino-fosfatadas). Resinas poliméricas de troca iônica são também amplamente utilizadas para remoção de impurezas de efluentes industriais, especialmente metais pesados, em processos semelhantes à adsorção, porém com mecanismo de atuação significativamente diferente da adsorção tradicional.

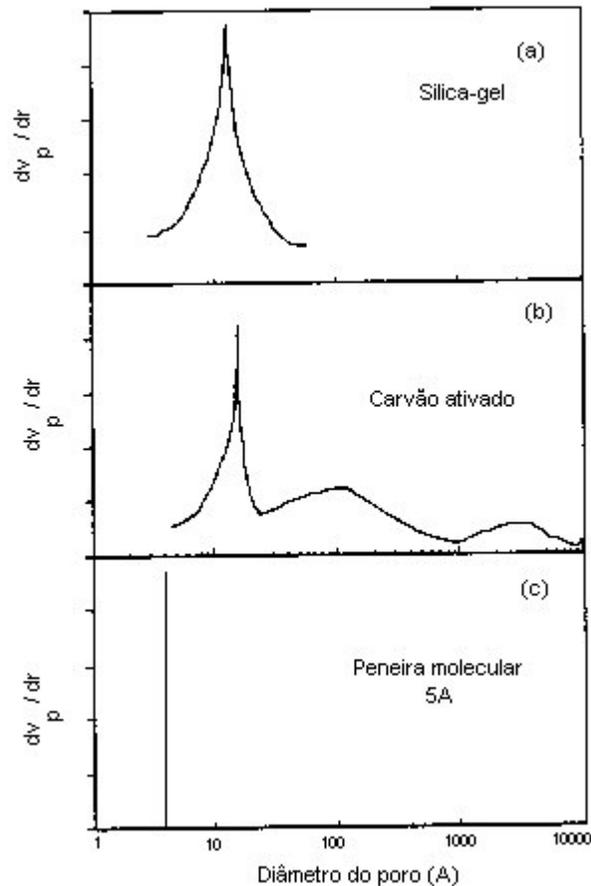


Figura 5 – Curvas típicas de distribuição de tamanho de poros para a sílica-gel (a), carvão ativado (b) e peneira molecular (5A) (c). (RUTHVEN, et al., 1984)

Um dos primeiros adsorventes estudados e extensivamente utilizados em nossos dias é o carvão ativado, cujo processo de fabricação (gaseificação) pode determinar a área superficial de até 2500 m²/g. Sua afinidade química com substâncias de caráter orgânico conferiu-lhe a aplicação pela qual é hoje mais conhecida, a descontaminação da água destinada ao consumo humano.

A obtenção de carvões ativados de poros pequenos é normalmente realizada a partir de fontes densas de carbono, por exemplo, carvão betuminoso, também através da ativação térmica. O desenvolvimento das técnicas de ativação de carvão tem levado ao surgimento de um novo material chamado *peneira molecular de carvão* (CMS – “Carbon Molecular Sieves”), que apresenta uma estreita distribuição de tamanho de poros, normalmente observada para os zeólitos (ou peneiras moleculares) conforme mostrado na Figura 6. Tal procedimento é feito por meio de um tratamento adicional do carvão ativado com hidrocarbonetos (p.ex., benzeno ou acetileno) que craqueiam ou polimerizam facilmente na superfície interna dos poros do carvão ativado. Feito de modo controlado, esta deposição provoca uma distribuição de tamanho de poros bem uniforme e na faixa de tamanho dos microporos, RUTHEN *et al.* (1994), semelhante à das estruturas zeolíticas mostradas na Figura 6.

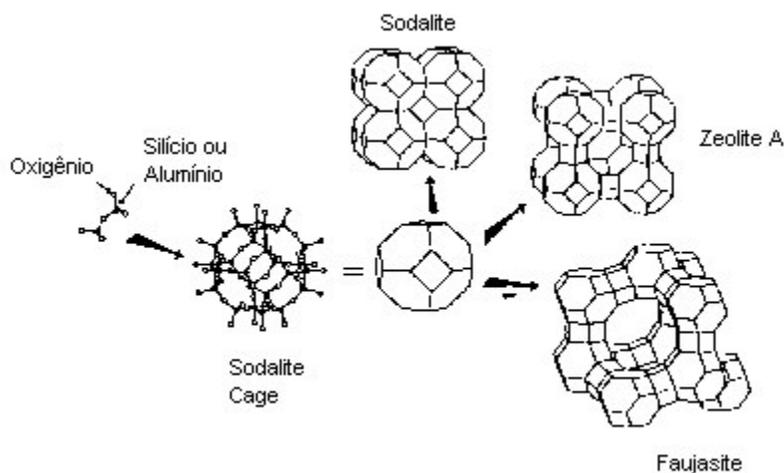


Figura 6 – Formação da estrutura zeolítica (DAVIS, 1991)

2.3.2.1 Peneiras Moleculares de Estrutura Zeolítica

Denominam-se peneiras moleculares os materiais com estruturas cristalinas de tamanho de poro bem definido, e de ordem de grandeza molecular. Por muito tempo, os termos *peneira molecular e zeólito* foram praticamente

sinônimos, porém o aparecimento de diversos outros tipos de peneiras moleculares, tais como as alumino-fosfatadas e as peneiras moleculares de carvão, tornaram necessária a exata definição. Assim, o termo “zeólito”, é aplicado às peneiras moleculares cujas redes cristalinas são constituídas exclusivamente de AlO_4 e SiO_4 .

A imensa maioria das peneiras moleculares é zeólito, cujo nome foi cunhado pelo mineralogista sueco A. F. Cronstedt há mais de dois séculos. Uma tradução atualizada do trabalho original de Cronstedt foi realizada por SCHENLENKER E KÜHL (1993). Os zeólitos podem ser encontrados na natureza associados a outros minerais ou podem ser sintetizados, o que garante uma maior pureza e uniformidade da rede cristalina. Quimicamente, os zeólitos são formados basicamente pela combinação de átomos de silício, alumínio e oxigênio. A rede cristalina é gerada pela combinação de átomos de tetraedros SiO_4^{-4} e AlO_4^{-5} que formam poliedros característicos (Figura 6). Estes poliedros arranjam-se tridimensionalmente entre si, dando origem a cavidades de tamanho uniforme interligadas por canais. Como o grupo AlO_4 apresenta um excesso de cargas negativas, a estrutura é “compensada” eletronicamente por íons positivos (K^+ , Na^+ , Ca^{++} etc.). Diferentes configurações tridimensionais dos tetraedros de SiO_4 e AlO_4 , e a presença de diferentes cátions de compensação determinam uma grande quantidade de tipos de zeólitos, cada qual com seu diâmetro de poro característico. As estruturas de três dos mais importantes zeólitos estão mostradas na Figura 7.

Como os poros são definidos apenas pela rede cristalina, não existe nenhuma distribuição de poros, tornando os zeólitos, pelo menos em princípio, o material perfeito para uma peneira molecular. As características e as propriedades de cada zeólito, que determinarão suas possíveis aplicações, são definidas por tais microporos. Esta propriedade confere uma excelente seletividade de forma, tornando possível escolher, ou mesmo adaptar, o adsorvente mais adequado para uma determinada separação.

Mais recentemente, a formulação de zeólitos para aplicações específicas tornou-se um dos principais temas de pesquisa. A possibilidade de “ajustar” as

dimensões de microporos e/ou as propriedades químicas dos zeólitos por troca de cátions, de aluminação, silanação, boranação etc., VANSANT (1990) amplia os espectros de possíveis usos dos zeólitos nos processos químicos e petroquímicos, tanto como catalisadores ou como agentes de separação altamente seletivos. É importante, portanto, ter condições de determinar experimentalmente as propriedades destes materiais na presença dos diversos sistemas de interesse, bem como ser capaz de estimar seu comportamento nas diversas condições possíveis de uso industrial.

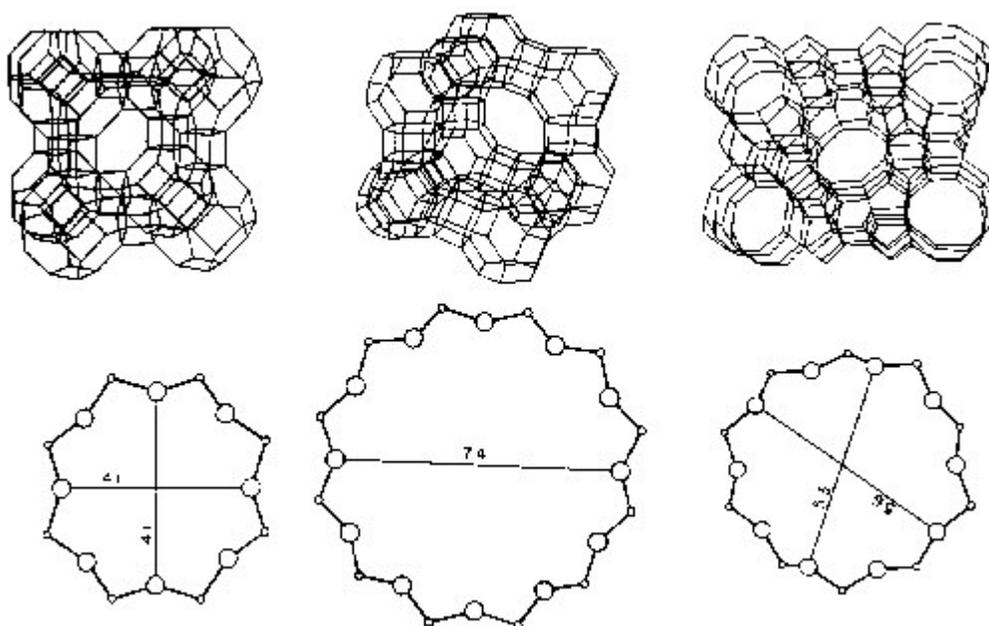


Figura 7 – Estruturas dos zeólitos A, Y, e ZSM-5 (MEIER E OLSON, 1992).

2.3.3 Equilíbrio de adsorção

Como em qualquer equilíbrio de fases, a distribuição do adsorbato entre a fase adsorvida e a fase fluida (depois de atingido o equilíbrio) é governada pelos princípios da termodinâmica.

Dado um adsorbato em fase fluida (gás ou líquido) e um adsorvente sólido (p.ex., um zeólito), a uma dada temperatura, existe uma relação de equilíbrio entre a quantidade de sorbato adsorvida no sólido e sua concentração no fluído dada pela Equação 4:

$$\frac{\text{Massa adsorvida}}{\text{Massa de adsorvente}} = f(P, T) \quad (4)$$

A adsorção em zeólitos é, em geral, um processo exotérmico, e a entalpia de adsorção (geralmente é negativa) dá uma medida direta da natureza da ligação entre o sorbato e os canais e cavidades dos zeólitos. A energia total de adsorção resulta da soma de diversas contribuições de todos os diferentes tipos de interações entre as moléculas adsorvidas e adsorventes, entre as quais: energia de dispersão, energia de polarização, interação campo-dipolo, interações sorbato-sorbato, etc.

Normalmente, os dados de equilíbrio de adsorção são apresentados na forma de isotermas, relacionando a concentração do adsorbato na fase fluida com sua concentração na fase sólida (ou fase adsorvida). Embora algumas tentativas tenham sido feitas para estimar teoricamente os dados de equilíbrio de adsorção, utilizando técnicas de Monte Carlo e dinâmica molecular, JUNE *et al.* (1990); SNURR *et al.* (1993); VEGA *et al.* (1996), a determinação experimental das isotermas é, ainda um primeiro e fundamental passo em qualquer estudo de um novo sistema sorbato/adsorvente. Da informação obtida a partir da isoterma de adsorção, é possível estimar a quantidade total de adsorvente necessário para um certo processo e, conseqüentemente, as dimensões dos equipamentos a serem utilizados para levar a efeito o processo adsortivo. Assim verifica-se a importância da determinação precisa dos dados de equilíbrio no início de quaisquer estudos visando uso comercial da adsorção.

2.3.3.1 Método Experimental de Determinação de Equilíbrio de Adsorção

Diversos métodos experimentais são descritos na literatura para se conhecer o equilíbrio de adsorção. Neste item, apresentam uma breve descrição de um método empregado nos estudos da adsorção em zeólitos:

- Método do *Headspace* (espaço livre da fase em equilíbrio com a fase saturada)

O método do banho finito, normalmente empregado para medidas de adsorção com fase líquida, sofre limitações quanto à precisão dos seus resultados em concentrações muito baixas e muitas elevadas. Outras técnicas tradicionais utilizadas para medidas de equilíbrio de adsorção e seletividade em baixas concentrações (gravimetria e cromatografia) normalmente não se aplicam a condições de altas concentrações. O método “*headspace*”, de modo engenhoso, porém simples, permite determinações de equilíbrio de adsorção, mono- e multicomponente, em condições muito próximas das de operação industrial, fazendo uso apenas de um cromatógrafo, com a ferramenta analítica de quantificação da concentração. Na verdade, este método permite a determinação do equilíbrio de adsorção em fase líquida, com excelente precisão, desde baixas concentrações até concentrações próximas da saturação do adsorvente, condição real nos processos industriais.

Os experimentos em “banho finito” consistem por em contato uma solução de massa e composição conhecidas, contendo o(s) componente(s) a ser(em) adsorvido(s), com o adsorvente em um recipiente fechado, sob condições controladas de temperatura. A redução da concentração do sorbato, que se encontra diluído em um componente inerte, ao longo do tempo, indica a quantidade que está sendo adsorvida no sólido. Admitindo-se que a fase inerte não sofra qualquer adsorção, um simples balanço de massa entre a condição inicial e a condição final (quando não mais variar a concentração do sorbato no líquido) permitirá obter um ponto de equilíbrio para aquele sistema.

A precisão do método do banho finito depende da qualidade do método analítico empregado para as medidas da concentração. É óbvio que este método fica limitado a condições de baixas concentrações do sorbato na fase fluída, uma vez que elevadas concentrações implicariam em menores diferenças entre concentrações inicial e final da mistura gasosa e, portanto, menor precisão no resultado do equilíbrio observado. Para superar esta dificuldade, o método de cromatografia em “*headspace*” é aplicado para medidas de equilíbrio em condições próximas à saturação do adsorvente, condição mais próxima da realidade industrial, TORRES *et al.* (1998).

2.3.3.2 Exemplo de métodos de adsorção quantificação de etileno

Teste de capacidade de adsorção do etileno em 5 a 10 gramas de resina com zeólito na forma de peletes (*Masterbacth*), BIO FRESH (2000), previamente colocados em dessecador a 105 °C durante 3 horas, posteriormente colocados em recipiente de exaustão, no qual passou-se um fluxo de etileno até retirada do ar e estocado durante 30 dias completos. A determinação foi feita gravimetricamente e também via cromatografia gasosa pela técnica *headspace*, com aquecimento acima de 90 °C durante 30 minutos. Foram realizadas 4 determinações por tempo, conforme apresentado nas Tabela 8 e 9.

Tabela 8 – Determinação gravimétrica de adsorção de etileno após 30 dias de estocagem (*BIO FRESH, 2000*).

Amostra	Massa antes do teste (g)	Massa após o teste (g)	Aumento em massa (g)	Aumento em massa (%)
1	5,8927	5,9205	0,0278	0,47
2	5,7042	5,732	0,0278	0,49
3	6,0087	6,0530	0,0443	0,74
4	6,7106	6,7566	0,0460	0,69
Média				0,60
Desvio padrão				0,14

Tabela 9 – Determinação por cromatografia gasosa de adsorção de etileno após 30 dias de estocagem, (*BIO FRESH, 2000*).

Amostra	Massa antes do teste (g)	Massa adsorvida (mg)	Conteúdo (%)
1	1,6040	9,6	0,60
2	1,0337	6,3	0,60
3	1,3068	8,1	0,62
4	1,5003	9,2	0,61
Média			0,61
Desvio padrão			0,01

Outro exemplo de teste de adsorção de etileno para os filmes com 5% de zeólito W ou T incorporado a uma resina polimérica, foi realizado na dissertação de mestrado de FERNANDES (2001), através da adaptação da célula de difusão de GILBERT & PEGAZ (1969), utilizada para permeação de gases, onde o corpo de prova foi fixado junto com uma chapa metálica, isolando-se o corpo de prova das partes inferior e superior da célula, permitindo-se apenas contato do filme com o gás que permaneceu na câmara interna da célula. A célula foi condicionada em ambiente a 10°C. Passou-se um vazão de gás etileno (15 ppm) na câmara interna, permitindo a limpeza da mesma. Posteriormente as válvulas de entrada e saída foram fechadas, retendo o gás dentro da célula. A determinação foi realizada por cromatografia gasosa durante 265 horas de análise. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Determinação por cromatografia gasosa de adsorção de etileno, para os filmes com incorporação de 5% de zeólito T e W, (FERNANDES, 2001)

Tempo (horas)	Concentração de Etileno (ppm)	
	Zeólito T	Zeólito W
0	15,0	10,5
1	14,5	9,7
85	10,5	9,6
140	8,2	4,0
265	6,0	2,5

2.4 AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES DE BARREIRA

A propriedade de barreira é definida como a capacidade de um material resistir à permeação de gases, vapores orgânicos e gorduras e à passagem de radiação, GARCIA (1989).

Sob o ponto de vista do *marketing*, que busca boa apresentação visual do produto, um elevado brilho e alta transparência são desejáveis. Porém muitas vezes é necessária a proteção contra a incidência de luz (transparência baixa ou nula), como no acondicionamento de produtos sensíveis a reações deteriorativas catalisadas pela luz. As reações de oxidação de lípidos, por exemplo, são altamente sensíveis à luz, especialmente às radiações de comprimento de onda na região do ultravioleta. Outros exemplos são a oxidação de vitaminas e a fotodegradação de pigmentos que alteram o valor nutritivo e a cor do produto, respectivamente, resultando em aroma e sabor estranho em produtos de laticínios.

A quantificação das propriedades de barreira aos gases (O_2 , N_2 e CO_2), vapor d'água, vapores orgânicos e luz baseia-se em medições padronizadas, BROWN (1981). A barreira aos gases é avaliada em termos de taxa de permeabilidade aos gases, ou seja, pela quantidade de gás que passa através de uma unidade de área superficial do material por unidade de tempo, a determinada temperatura, sob certo gradiente de pressão parcial do gás teste e a determinada umidade relativa (UR). A barreira à umidade é medida como a taxa de

permeabilidade ao vapor da água, que é a quantidade de água que passa através de uma unidade de área da embalagem por unidade de tempo, a determinada temperatura e umidade relativa, normalmente expressa em gramas de água/(m².dia) a 25 °C e 75%UR ou 38 °C e 90%UR. A barreira à luz é medida em termos de transmissão de luz ultravioleta, visível ou de qualquer comprimento de onda e é expressa como percentagem de transmissão em uma faixa de comprimento de onda, ALLISON (1985) e ASTM D-1434 (1975).

As principais variáveis do material de embalagem relacionadas à taxa de permeabilidade são a área e a espessura do material e algumas características da estrutura molecular do polímero. Como predito pela Lei de Fick, Equação 5, a taxa de permeabilidade é proporcional à área exposta à permeação:

$$\frac{\partial q}{\partial t} \cdot \frac{1}{A} = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (5)$$

Onde: A - área permeada,

D - coeficiente de difusão

$\frac{\partial q}{\partial t}$ - taxa de escoamento

$\frac{\partial C}{\partial x}$ - gradiente de concentração ao longo de uma fina camada infinitesimal.

No estado estacionário de difusão, a taxa de permeabilidade deve ser inversamente proporcional à espessura do material ou seja, a constante de permeabilidade deve ser independente da espessura.

Segundo GARCIA *et al.* (1989), as características moleculares do polímero também influenciam a permeabilidade. A difusão ocorre pela movimentação do permeante, devido à ação de um gradiente de pressão ou concentração, através dos espaços vazios ou volume livre.

Assim a velocidade de difusão depende do número e do tamanho desses espaços vazios e da facilidade de sua formação. O número e o tamanho desses espaços vazios se relacionam ao espaço livre no polímero, à massa específica e

ao grau de compactação das cadeias do polímero que é proporcional à cristalinidade. A facilidade de formação desses espaços vazios depende da rigidez das cadeias e das forças de ligação intermoleculares do polímero.

Quanto à estrutura molecular, um polímero, para ter boas propriedades de barreira, deve possuir as seguintes propriedades:

- i. Certo grau de polaridade, como a dos grupos nitrilo, cloreto, fluoreto, acrílico e éster;
- ii. Alta rigidez de cadeia;
- iii. Inércia em relação ao permeante;
- iv. Possibilidade de alto grau de compactação das cadeias poliméricas advindo da simetria molecular, regularidade da cadeia, grau de cristalização ou orientação;
- v. Algum grau de ligação ou atração entre as cadeias (forças intermoleculares fortes);
- vi. Alta temperatura de transição vítrea

Quaisquer alterações de um polímero que aumentem a massa específica, a orientação das cadeias e o grau de cristalização provocarão uma diminuição da permeabilidade, porque tendem a diminuir o volume livre e conseqüentemente o coeficiente de difusão.

Em geral, a massa específica de um polímero está associada aos espaços vazios na estrutura. Assim, quanto menor a massa específica, mais permeável será o material, devido ao maior volume livre disponível para a difusão do permeante.

Os aditivos incorporados ao polímero para modificar suas propriedades, incluindo plastificantes e outros aditivos monoméricos ou poliméricos, geralmente favorecem a permeação, por aumentar o volume livre.

Assim como a composição e a estrutura molecular do polímero afetam a permeabilidade de um material, a estrutura molecular do permeante, incluindo tamanho, forma e polaridade também são importantes.

Para os gases permeantes como O₂ e N₂, a energia de ativação para a permeação é sempre positiva, o que implica que a permeabilidade sempre aumenta com a temperatura e para vapores condensáveis, a permeabilidade pode ser praticamente independente da temperatura, GARCIA *et al.* (1989).

A adição de pigmentos e cargas em um polímero pode levar a um aumento ou uma diminuição da permeabilidade, de acordo com a quantidade adicionada, com a forma e o tamanho das partículas, do mineral incorporado, GARCIA *et al.* (1989).

2.5 VIDA DE PRATELEIRA

O termo vida de prateleira pode ser definido como o período de tempo decorrido entre a produção e o consumo de um produto alimentício, no qual a aceitabilidade do produto pelo consumidor é mantida e verifica-se no produto um nível satisfatório de qualidade. Esta qualidade pode ser avaliada por parâmetros organolépticos (sabor, odor, cor e textura), por características gerais de aparência, pela carga microbiana, pela absorção de componentes da embalagem ou pelo valor nutricional, SARANTÓPOULOS *et al.* (2001).

O teste de vida-de-prateleira de alimentos perecíveis é um parâmetro importante a ser levado em consideração para a escolha do sistema de embalagem e armazenamento, CURIALE (1991). Esses testes consistem na manutenção de um determinado produto, embalado ou não, sob uma série de condições apropriadas e no monitoramento da qualidade do produto até a sua deterioração. O tempo decorrido até o produto se estragar é definido como vida-de-prateleira desse produto, sob essas determinadas condições, BROWN (1992).

A deterioração microbiana em alimentos depende de fatores intrínsecos e extrínsecos. Os fatores intrínsecos são inerentes ao substrato, sendo os principais o pH, a água nos alimentos e sua composição química. Os fatores extrínsecos são os que dependem das condições externas ao substrato, como a umidade relativa,

temperatura e composição gasosa, HILST (1992). Os principais fatores ambientais que devem ser controlados para prolongar a vida útil de um alimento são: temperatura, umidade, concentrações de oxigênio, gás carbônico e radiação. O ambiente natural ao redor do produto e no interior da própria embalagem pode ser deletério, considerando longos períodos de estocagem. Assim, a embalagem deveria agir como uma barreira seletiva entre o ambiente externo e o alimento, sem afetá-lo.

O controle da temperatura é importante para a preservação da qualidade dos alimentos, uma vez que seu aumento está diretamente relacionado com o aumento da velocidade das reações de deterioração, principalmente atividade enzimática, escurecimento não enzimático e reações de oxidação. O aumento no teor de umidade do alimento leva a alterações de textura, além de facilitar a movimentação de substâncias nos substratos, acelerando as reações de escurecimento e o desenvolvimento de microorganismos. A elevada concentração de oxigênio em contato com o alimento pode levar à oxidação de lipídeos, vitaminas e pigmentos, além de favorecer o crescimento de microorganismos anaeróbios.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Filmes, Frutas e Mistura Gasosa

Filmes

Foram utilizados três filmes comerciais à base de polietileno de baixa densidade (PEBD), para os experimentos de determinação de taxa de adsorção de etileno, e teste de eficácia do filme ativo e não ativo na de vida de prateleira de frutas:

i. Filme de polietileno de baixa densidade (PEBD), com incorporação de zeólito de espessura média 39 μm , de nome comercial *Zeolit*, da Eletromeka – Mongaguá, gentilmente fornecido pelo usuário produtor de frutas Sr. Masagi Tukada, na forma de sacos com solda no fundo (740 X 740mm), codificado por EM.

ii. Filme PEBD, com incorporação de zeólito, com espessura de 29 μm , com nome comercial *Vegetal Pack*, fornecido pela Samar Importação e Exportação de Curitiba –PR, na forma de sacos de fundo e lado sanfonados de 300 mm (700X 440mm), apresentando dez furos ($\phi = 0,5\text{cm}$) distribuídos a uma altura de 27 cm a partir do fundo, codificado por VP.

iii. Filme de PEBD sem zeólito, com espessura nominal de 25µm na forma de sacos com solda no fundo (500X800 mm). A escolha deste filme baseou-se na espessura e tamanho mais próximos das dimensões dos filmes ativos utilizados, dentre os disponíveis no fornecedor Gil Plásticos, codificado por PEBD

As empresas fabricantes dos filmes ativos comerciais utilizados não forneceram as características, as concentrações dos zeólitos e a resina base utilizada, em princípio considerada como polietileno de baixa densidade.

Os filmes utilizados nos ensaios de taxa de adsorção de etileno e vida de prateleira foram caracterizados quanto as seguintes propriedades: espessura, permeabilidade ao O₂, CO₂, e vapor da água, transmissão de radiação, resistência ao rasgo e a perfuração, conteúdo de sólidos não voláteis, temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão (T_m).

Frutas

Para os testes de vida de prateleira foram utilizadas Nectarinas Rubrosol frescas (*Prunus persica*), (Figura 8), tipo 2A, VAR. *Nuci Persica*, massa média por fruto de 110 g, que foram colhidas em estágio firme de maturação, fornecida pela Fazenda Boa Vista situada na cidade de Apiaí – SP.

A nectarina foi utilizada por ser um fruto climatérico que produz alta concentração de etileno sob condições normais, sendo sensível ao etileno, apresentando vida de prateleira curta.

A composição química, em termos de valores nutricionais, de nectarinas foi citada por FRANCO (1999), está apresentada na Tabela 11.



Figura 8 – Nectarinas

Tabela 11 – Valores Nutricionais da nectarina (*FRANCO ,1999*).

Substâncias	Composição em 100g do produto
Calorias	64 kcal
Glicídios	17 g
Proteínas	0,6 g
Lipídios	0 g
Cálcio	24 mg
Fósforo	1 mg
Ferro	0,3 mg
Sódio	6 mg
Potássio	294 mg
Ácido Ascórbico	13 mg

Mistura Gasosa

Para os testes nas células de adsorção, simulando a presença de etileno no interior de uma embalagem ativa para vegetais, utilizou-se uma mistura gasosa (padrão-calibração) com uma concentração de 15 ppm de etileno em balanço com nitrogênio. Para determinação dos teores do gás etileno, foi utilizado o cromatógrafo a gás *VARIAN*, modelo 3400 acoplado ao integrador *Intralab* modelo 4290, operando com detector de condutividade térmica ligado à coluna Peneira Molecular 13X e com detector de ionização de chama acoplado à coluna Porapak N. O sistema de colunas e detectores eram conectados em série.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Caracterização dos Filmes

3.2.1.1 Espessura

i. Filme PEBD – sem zeólito

A espessura total deste material foi determinada de acordo com a norma ASTM D374-94 (1995) *Standard test method for thickness of solid electrical insulation*, com micrômetro de ponta plana, marca Starrett, com resolução de 1µm. O ensaio foi conduzido em ambiente à cerca de 23°C, após condicionamento da amostra por 24 horas também a 23°C.

ii. Filmes PEBD – com zeólito

Devido à irregularidade superficial dos filmes com zeólito, decorrente da presença de partículas, a determinação da espessura total dos filmes com incorporação de mineral foi avaliada por microscopia ótica. Utilizou-se microscópio invertido Metaval acoplado ao sistema de análise de imagem Axio Vision, ambos da empresa Zeiss. As determinações foram feitas com o microscópio operando com um aumento de 200 vezes. Foram analisados 5 corpos-de-prova e em cada um deles foram feitas 5 medidas, totalizando 25 determinações de espessura.

3.2.1.2 Propriedades mecânicas

i. Resistência à propagação do rasgo

A resistência à propagação do rasgo foi determinada de acordo com a norma ASTM D 1922-93 *Standard test method for propagation tear resistance of plastic film and sheeting by pendulum method*. Utilizou-se equipamento Elmendorf, que consiste em um pêndulo calibrado, cujo movimento causa a propagação do rasgo iniciado no corpo-de-prova. O trabalho necessário para executar esse rasgamento é medido pela perda de energia potencial do pêndulo. Essa perda é

indicada por um ponteiro numa escala graduada de 0 a 100% da capacidade, no caso 1600gf. Este ensaio foi conduzido a 23°C e 50% de umidade relativa, após condicionamento dos corpos-de-prova neste ambiente por 24 horas.

ii. Resistência à perfuração

A resistência à perfuração foi determinada com base na norma ASTM F 1306-90 *Standard test method for slow rate penetration resistance of flexible barrier films and laminate*, em máquina universal de ensaios Instron, modelo 5500R, utilizando célula de carga de 10N. A velocidade de perfuração, realizada com uma ponteira metálica de ponta esférica, com diâmetro de cerca de 3,1mm, foi de 25mm/min. A perfuração foi realizada da superfície interna para a externa do material.

3.2.1.3 Propriedades de barreira

i. Taxa de permeabilidade ao oxigênio (TPO₂)

A taxa de permeabilidade ao oxigênio foi determinada por método coulométrico, segundo procedimento descrito na norma ASTM D 3985-95 (*Standard test method for oxygen gas transmission rate through plastic film and sheeting using a coulometric sensor*), em equipamento OXTRAN, modelo 2/20 da MOCON, operando com oxigênio puro como gás permeante, à temperatura de 23°C e a seco. Durante o ensaio o fluxo do gás de arraste foi mantido a 20 mL/min e do oxigênio a 40 mL/min. A área efetiva de permeação de cada corpo-de-prova foi de 100 cm². Os resultados obtidos foram corrigidos para 1 atm de gradiente de pressão parcial de oxigênio.

ii. Taxa de permeabilidade ao dióxido de carbono (TPCO₂)

A taxa de permeabilidade a CO₂ foi determinada por método de aumento da concentração, segundo procedimento descrito em detalhes na publicação: “Ensaio para Avaliação de Embalagens Plásticas Flexíveis”, OLIVEIRA (1996).

Este método permite a determinação da taxa de permeabilidade de vários gases através de materiais de embalagem flexíveis, utilizando-se uma célula de difusão, relativamente simples, desenvolvida por Gilbert & Pegaz (1969). Neste ensaio foram utilizadas células de difusão, nas quais um corpo-de-prova foi fixado, formando duas câmaras: superior e inferior. Na câmara superior foi mantido um fluxo de gás permeante, que ao permear o corpo-de-prova acumulou-se na câmara inferior, fechada para atmosfera. A intervalos pré-determinados foram retiradas alíquotas de gás da câmara inferior com seringa hermética, através de um septo, para quantificação do gás permeante em cromatógrafo a gás *CG Instrumentos Científicos*, modelo 2527, operando com detector de condutividade térmica a 150°C, coluna (Peneira Molecular 5A) a 83°C e injetor a 70°C. Os resultados de cromatografia foram analisados por um integrador *Shimadzu*, modelo *CR4A*, com base em curvas padrões feitas com gases de calibração. A área efetiva de permeação de cada corpo-de-prova foi de 47cm². O ensaio foi conduzido a 23°C e a seco. Os resultados obtidos foram corrigidos para 1 atm de gradiente de pressão parcial de gás carbônico.

iii. Taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA)

As taxas de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) foram determinadas para a condição 38°C/90%UR por meio do método gravimétrico, baseado na metodologia ASTM E 96-95 - *Standard test methods for water vapor transmission of materials*, procedimento E. Esse método se baseia no aumento de peso do cloreto de cálcio anidro, colocado no interior de uma cápsula de alumínio e isolado do ambiente de condicionamento pelo material cuja TPVA se deseja conhecer. O ganho de peso foi quantificado em balança analítica Mettler, modelo AT 400, com resolução de 10⁻⁴g. O condicionamento foi feito em câmara Vötsch – VC 0033, com controle de temperatura e de umidade relativa.

3.2.1.4 Transmissão de radiação

A transmissão de radiação especular, ou seja, aquela que é transmitida na direção do feixe incidente, com uma dispersão inferior a 1°, foi determinada em um espectrofotômetro de luz ultravioleta/visível, de duplo feixe, Perkin Elmer, modelo Lambda 3B, ligado a um registrador, operando na região do 250 ao 780nm.

A norma ASTM D1746-92 (1996) apresenta uma metodologia para determinação da transmissão especular de chapas plásticas finas.

3.2.1.5 Avaliação do teor de zeólito nos filmes comerciais através de análise termogravimétrica

Determinou-se por Análise Termogravimétrica (TGA) a curva de perda de massa em função da temperatura dos filmes comerciais de PEBD, em um Analisador simultâneo DTA (Differential Thermal Analyzer) e TGA (Thermal Gravimetric Analyzer), modelo SDT 2960, da TA Instruments. Todas as amostras foram aquecidas até 700°C a uma taxa de 10°C/min e utilizando N₂ como gás de purga num fluxo de 100 mL/min.

3.2.1.6 Identificação da resina base dos filmes utilizados

Determinou-se por calorimetria exploratória de varredura (DSC) os valores de temperatura de fusão (T_m) e temperatura de transição vítrea (T_g) dos filmes comerciais de PEBD estudados, em um Analisador DSC (Differential Scanning Calorimeter) modulado, modelo 2920, com fotocalorímetro diferencial e acessório para resfriamento com nitrogênio líquido, da TA Instruments. Todas as amostras foram aquecidas até 200°C a uma taxa de 10°C/min e utilizando N₂ como gás de purga num fluxo de 100 mL/min.

3.2.2 Avaliação da Composição Gasosa em Embalagens de Filmes PE e EM com Nectarinas em Ensaio de Vida de Prateleira

Os testes de vida de prateleira tiveram o objetivo de avaliar a eficácia de uma embalagem ativa com adição de zeólito na massa polimérica de PEBD, em comparação com uma embalagem apenas de polietileno de baixa densidade, através do acompanhamento da composição gasosa dentro de uma embalagem comercial correspondente a uma caixa de distribuição e varejo (5kg), onde se acondicionou nectarinas.

Nectarinas frescas, tipo 2A, da variedade Rubrosol, com massa média de 110g / fruto, foram colhidas em estágio firme de maturação, selecionadas e armazenadas em uma câmara fria a 4°C e 88% de Umidade Relativa (UR), após um dia da colheita, para reduzir o metabolismo do fruto. Um dia depois, os frutos foram selecionados, pesados e embalados em porções médias de 5kg (Figura 9), nas embalagens plásticas, dentro da caixa de madeira, com capacidade de 7,5kg. Os dois filmes (i e iii) utilizados foram descritos no item 3.1 (Materiais – Filmes). Acondicionou-se no total 16 amostras, sendo 8 para cada tipo de embalagem, visto que foram feitas análises em duplicata, em 4 épocas diferentes, distantes por um período de 10 dias, ou seja, na quarta ou última época, o produto tinha 40 dias de estocagem.



Figura 9 – Pesagem das amostras.

Vale comentar que foi feita simultaneamente em cada uma das épocas uma avaliação sensorial da qualidade dos frutos através de análise sensorial, cujos resultados não foram conclusivos devido possivelmente, a treinamento insuficiente da equipe de provadores.

Por todo o período do ensaio, o armazenamento (Figura 10) do lote experimental foi feito em câmaras com umidade e temperatura controladas (4,0°C e 88% de UR). Na Figura 10, pode-se perceber que o filme com carga mineral incorporado apresenta uma maior opacidade em comparação com o filme de polietileno puro.



Figura 10 – Armazenamento das nectarinas

O acompanhamento da composição gasosa no interior das embalagens foi realizado através da coleta de alíquotas de 0,3 mL de gás do volume livre das embalagens, com seringa hermética, através de um septo colado na embalagem, e posterior identificação e quantificação dos gases (conforme Figura 11):

- CO₂ e etileno (C₂H₄) - em cromatógrafo a gás *Varian*, conforme descrito no item Materiais. Os resultados de cromatografia foram analisados por um integrador *Intralab*, modelo 4290, com base em curvas padrões feitas com gases de calibração. Os resultados foram expressos em termos de porcentagem em volume de gás.

- O₂ - em cromatógrafo a gás *CG Instrumentos Científicos*, modelo 2527, operando com detector de condutividade térmica a 150°C, coluna (Peneira Molecular 5A) a 83°C e injetor a 70°C. Os resultados de cromatografia foram analisados por um integrador *Shimadzu*, modelo *CR4A*, com base em curvas padrões feitas com gases de calibração. Os resultados foram expressos em termos de porcentagem em volume de gás.



Figura 11 – Medição da composição gasosa.

Todos os ensaios foram realizados em equipamentos do CETEA/ITAL.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES UTILIZADOS

4.1.1 Espessura

A espessura é um parâmetro importante para filmes plásticos. Por meio da determinação de espessura é possível avaliar a homogeneidade de um filme quanto a este parâmetro. Grandes variações na espessura de um filme acarretam problemas no seu desempenho mecânico e flutuações nas propriedades de barreira.

i. Filme PEBD sem zeólito

A espessura média obtida para o filme de PEBD sem aditivo mineral, PE, foi de $25,4 \pm 1,1 \mu\text{m}$, mostrando que há pouca variação na espessura, conforme apresentado na Tabela 12. Isso garante um desempenho mecânico uniforme, além de minimizar irregularidades nas propriedades de barreira do filme, conforme relatado por GARCIA *et al.* (1989).

Tabela 12 – Espessura do filme PE determinada por micrômetro

Amostra	PE
Média (μm)	25,4
Desvio padrão	1,1
Coefficiente de variação (%)	4,4

ii. Filmes PEBD com zeólito

Para os filmes com incorporação de aditivo mineral, EM e VP, foi necessária a determinação da espessura por microscopia óptica, devido à irregularidade superficial do filme conferida pela presença das partículas de zeólito. Caso se realizasse a medida da espessura por micrômetro, ela poderia ser tomada em cima da partícula do zeólito disperso no filme, como também numa região do filme em que não ocorresse a presença do zeólito. Assim o resultado obtido por micrômetro não seria confiável. Isso pôde ser confirmado pelas Figuras 12 e 13 que mostram como as partículas de zeólito (destacadas por círculos) estão dispersas na massa polimérica. Pode-se verificar que na amostra do filme EM há presença de poucas partículas, dispersas somente em uma das faces do filme, enquanto que na amostra do filme VP a concentração da carga mineral é maior, estando ela dispersa de uma forma mais homogênea no filme.

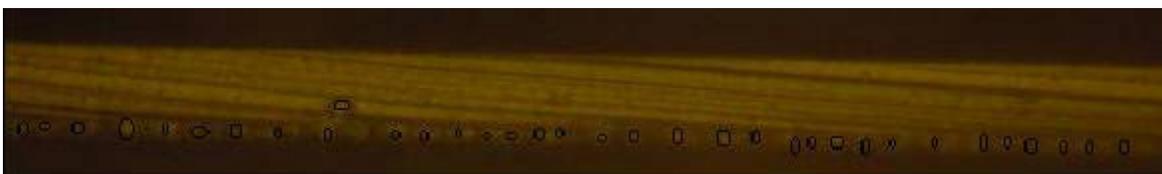


Figura 12- Micrografia Ótica do filme EM, com aumento de 200x.

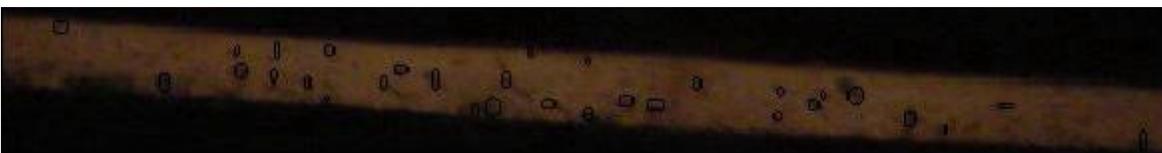


Figura 13- Micrografia Ótica do filme VP, com aumento de 200x.

Conforme mostrado na Tabela 13, para o filme EM a espessura média foi de $39,7 \pm 3,6 \mu\text{m}$, apresentando maior desvio padrão em relação ao filme VP, cuja espessura média foi de $29,3 \pm 2,7 \mu\text{m}$.

Outro parâmetro observado foi o coeficiente de variação da espessura dos filmes EM e VP, que ficou próximo de 9%, para os dois filmes, mostrando irregularidades nas espessuras dos filmes. Como a medida de outras propriedades, tais como as de barreira e mecânicas, dependem da espessura, este alto coeficiente de variação sinaliza a obtenção, também para estas propriedades, de grandes coeficientes de variação.

Tabela 13 – Espessura média dos filmes EM e VP determinada por microscopia óptica

Amostra	EM	VP
Espessura média (μm)	39,7	29,3
Desvio padrão	3,6	2,7
Coeficiente de Variação (%)	9,10	9,31
Espessura Mínima (μm)	35,1	25,4
Espessura Máxima (μm)	47,7	34,0

4.1.2 Propriedades Mecânicas

i. Resistência ao rasgamento

A força média em gf, requerida para propagar o rasgo do corpo-de-prova para cada direção ensaiada, é apresentada para cada filme na Tabela 14.

A resistência na direção transversal é maior para todos os filmes, porém o filme PE apresentou maior valor, podendo ser pela não incorporação de carga mineral.

Tabela 14 – Resultados de resistência ao rasgamento dos filmes

Amostras	PE (25 μ m)*		EM (39 μ m)*		VP (29 μ m)*	
	Direção Fabricação (gf)	Direção Transversal (gf)	Direção Fabricação (gf)	Direção Transversal (gf)	Direção Fabricação (gf)	Direção Transversal (gf)
Média	21,2	640,0	216,0	560,0	78,7	216,8
Desvio Padrão	2,11	33,73	21,33	41,99	5,27	19,76
Mínimo	19	592	176	480	70	184
Máximo	25	704	232	624	86	240

* Espessura do filme

ii. Resistência à perfuração

Os resultados obtidos com relação à resistência à perfuração são mostrados na Figura 14, na qual as curvas correspondem às médias para cada filme.

A força média resultante obtida para o filme PE foi de 0,344 kgf, porém com maior deformação em relação ao filme VP que apresentou uma força média de 0,396 kgf, por ter uma maior espessura que o filme PE. A menor capacidade de deformação do VP explica-se pela presença de pontos de fragilidade na sua estrutura devido à carga mineral.

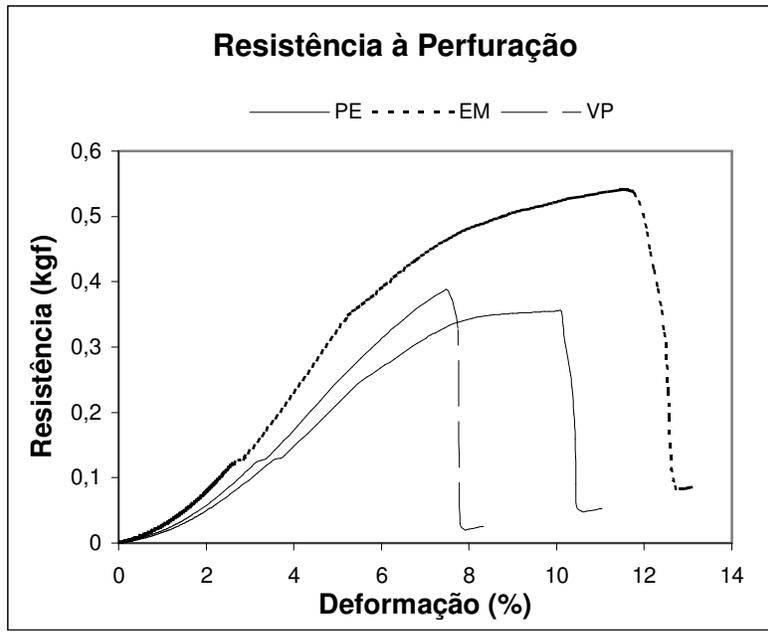


Figura 14 – Curvas representando o comportamento médio da resistência à perfuração dos filmes PE, EM e VP.

Para o filme EM verificou-se uma maior resistência à perfuração, com valor de 0,549 kgf acompanhada por maior deformação. Isso pode ser explicado por ter uma maior espessura, o que deve ter superado o efeito contrário da presença de carga mineral.

Na Tabela 15 mostram-se os valores médios da resistência à perfuração. O maior coeficiente de variação dos filmes EM e VP pode ser explicado pela presença de carga mineral. Como no filme EM a carga de zeólito concentra-se na superfície, isto deve provocar um maior desvio das medidas afetando o valor médio desta propriedade. Porém é o mais resistente à perfuração por apresentar maior espessura, 40 μm .

Tabela 15 – Resultados de Resistência à perfuração para os filmes PE, EM, VP.

Propriedade	Resistência à perfuração (kgf)		
Amostra	PE	VP	EM
Média	0,344	0,396	0,549
Desvio padrão	0,013	0,021	0,042
Coefficiente de Variação (%)	3,723	5,305	7,672

4.1.3 Propriedades de Barreira

Como os filmes testados (PE, EM e VP) são todos de PEBD, levando-se em conta apenas à influência da espessura, poder-se-ia dizer que o filme PE deveria apresentar uma maior taxa de permeação a gases; pois segundo a primeira lei de Fick a permeabilidade a gases de um meio diminui com o aumento da espessura. Porém, com a incorporação de cargas minerais na massa polimérica verifica-se que há uma tendência de aumento da permeabilidade, provavelmente devido à formação de microcanais entre as partículas de zeólito e o material polimérico, que favorecem a permeação, FERNANDES (2001), ou pelo maior estímulo à difusão devido à adsorção no zeólito, ZAGORY (1998)

Por isso, tendo em vista que os filmes estudados variaram muito com relação à espessura, para efeito de comparação das propriedades de barreira testadas, também se realizaram ensaios com um filme de PEBD puro de espessura média de 40 μm , muito semelhante à espessura do filme EM (39 μm).

i. Taxa de Permeabilidade ao Oxigênio (TPO₂)

As frutas e hortaliças dependem do oxigênio para manter o metabolismo de respiração aeróbia, entretanto a concentração de O₂ presente na embalagem deve ser baixa para evitar a produção excessiva de etileno, que acelera a maturação do tecido vegetal. Portanto, a embalagem deve ser projetada para

manter atmosfera controlada de baixa concentração de oxigênio e alta concentração de gás carbônico para reduzir a taxa de respiração e assim, manter o frescor dos vegetais aumentando-lhes a vida útil.

A taxa de permeabilidade ao oxigênio é comumente expressa em $\text{cm}^3/(\text{m}^2.\text{dia})$. Como pode ser observado na Tabela 16, verificaram-se valores maiores da taxa de permeabilidade ao oxigênio para os filmes com espessura menor. Porém no caso dos filmes EM (39 μm) e PE 40 μm , aquele com carga mineral apresentou maior TPO_2 e menor coeficiente de variação em relação ao filme PE 40 μm .

Tabela 16 – Valores de taxa de permeabilidade ao oxigênio.

Amostra	TPO_2 ($\text{cm}^3/\text{m}^2.\text{dia}$)	Desvio padrão	Coeficiente de variação (%)
PE40 μm	4741,0	437,8	9,0
EM	5354,1	347,5	6,0
VP	6608,1	653,2	10,0
PE25 μm	7500,3	97,3	1,0

O filme VP, que conforme visto pela análise de microscopia eletrônica tem uma maior concentração de carga mineral e também uma menor espessura que o filme EM, apresentou como era esperado uma maior taxa de permeabilidade ao oxigênio.

Com relação ao filme PE25 μm , o filme VP apresentou uma menor taxa de permeabilidade ao oxigênio, o que não era esperado, visto que a diferença entre as espessuras é pequena (VP29 μm contra PE25 μm), e haver a incorporação da carga mineral. Entretanto vale ressaltar que o coeficiente de variação para o filme VP foi muito alto.

Quanto ao filme PE40 μm , pela maior espessura e não incorporação de carga mineral, ele apresentou como esperado a menor taxa de permeabilidade ao oxigênio, embora o alto coeficiente de variação observado indique uma provável

irregularidade da espessura do filme.

ii. Taxa de Permeabilidade ao Gás Carbônico (TPCO₂)

A taxa de permeabilidade ao gás carbônico é comumente expressa em cm³/(m².dia). Como pode ser observado na Tabela 17, para os filmes testados verificaram-se valores maiores da taxa de permeabilidade ao gás carbônico quando a espessura é menor. No caso dos filmes EM (~39 μm) e PE40μm, aquele com carga mineral apresentou um valor médio de 29327,2 cm³/(m².dia) e o PE40μm com um valor de 24381,0 cm³/(m².dia). Isso mostra o aumento da difusão do CO₂ no filme resultante da incorporação de mineral.

Tabela 17 – Valores de taxa de permeabilidade ao gás carbônico.

Amostra	TPCO₂ (cm³/m².dia)	Desvio padrão	Coefficiente de variação (%)
PE40μm	24381,0	1461,6	6,0
EM	29327,2	2595,8	8,8
VP	29903,1	856,8	2,9
PE25μm	37202,4	133,0	0,4

Um fato interessante observado foi que os filmes EM e VP apresentaram valores próximos de TPCO₂ de 29327,2 (EM) e 29903,1 (VP) em cm³/(m².dia) a 23°C e 1 atm, apesar de terem espessuras de 39 e 29μm respectivamente.

A maior concentração de carga mineral presente no filme VP, bem como sua distribuição mais homogênea na massa polimérica, em comparação com o filme EM não parece ter afetado muito esta propriedade, visto os valores das TPCO₂ observadas terem sido semelhantes. Porém, o coeficiente de variação do filme VP foi de 2,9%, tendo o filme EM apresentado um coeficiente de variação mais alto de 8,8%.

Esse comportamento também pode ser melhor visualizado através da Figura 15 representando os resultados obtidos pelo método de aumento da concentração, descrito anteriormente, realizado para os quatro filmes.

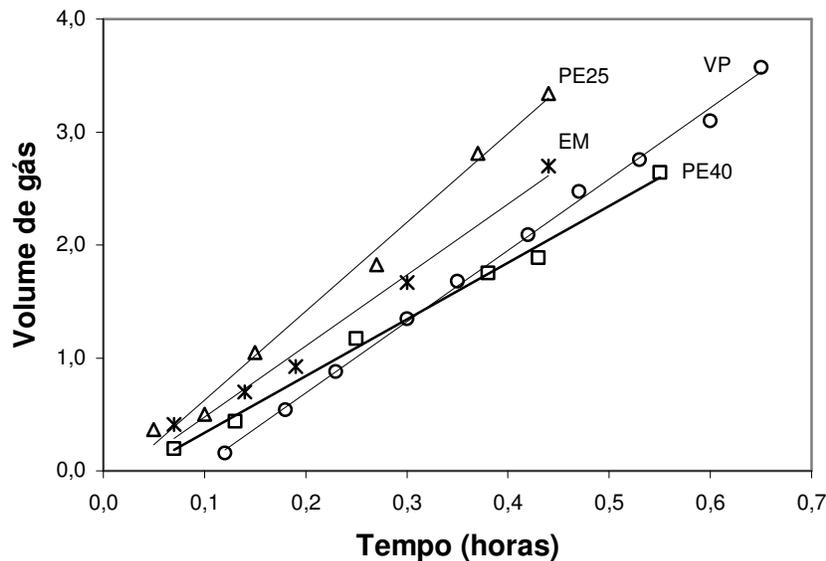


Figura 15 – Volume de CO₂ permeado através dos filmes PE25 μ m , PE40 μ m, EM e VP, em relação ao tempo.

iii. Taxa de Permeabilidade ao Vapor da água (TPVA)

O alteração do teor de umidade de alguns alimentos pode acarretar efeitos indesejáveis como crescimento de microorganismos, alterações de cor e sabor, perdas nutricionais, etc. A taxa de permeabilidade ao vapor d'água é comumente expressa em g água/(m².dia). Os dados obtidos das análises de taxa de permeabilidade ao vapor da água realizadas estão apresentados na Tabela 18.

Para o filme EM o valor médio de TPVA foi de 13,29 g água/(m².dia) a 38°C e 90% UR, valor maior, se comparado ao valor obtido nas mesmas condições, para o filme PE40 μ m, que foi de 10,46 g água/(m² dia). Isso também confirma como já previsto por SCOLARO (1997), que a adição de cargas minerais,

facilita a permeabilidade ao vapor da água, evitando a formação de condensação de gotículas de água, formadas pela transpiração de vegetais.

Tabela 18 – Valores de taxa de permeabilidade ao vapor d'água.

Amostra	TPVA (g/m².dia)	Desvio padrão	Coefficiente de variação (%)
PEBD 40µm	10,46	0,50	4,8
EM	13,29	1,05	7,9
VP	15,97	1,27	8,0
PEBD 25µm	17,29	1,00	5,8

Para o filme VP o valor médio apresentado foi de 15,97 g água/(m².dia), porém para o filme PE25µm foi de 17,29 g água/(m².dia), neste caso o fator predominante pode ter sido a espessura conforme a primeira Lei de Fick.

Pelos altos coeficientes de variação obtidos, principalmente para os filmes ativos EM e VP, mostra-se a grande influência nesta propriedade da incorporação de zeólito, que resulta em filmes mais heterogêneos.

Esse comportamento também pode ser verificado pela Figura 16, representando os resultados obtidos pelo método gravimétrico, realizado para os quatro filmes.

Para todas as propriedades de barreira medidas os valores obtidos para os filmes VP 29µm e PE 25µm, parecem mostrar que a diferença de espessura entre eles influenciou mais do que a presença de carga mineral no filme VP.

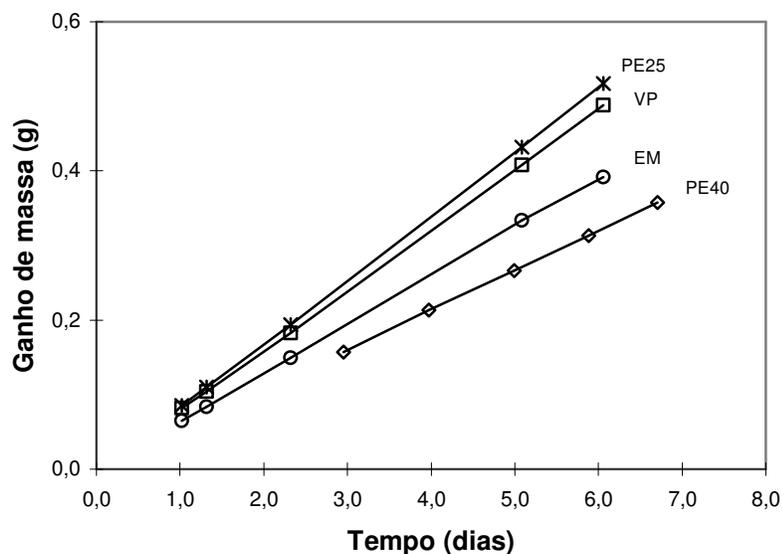


Figura 16 – Massa de água permeada através dos filmes PE (25 μ m) , PE (40 μ m), EM e VP, em relação ao tempo.

4.1.4 Transmissão de Luz

O objetivo deste ensaio é determinar a porcentagem de transmissão de luz especular em função do comprimento de onda da luz incidente, com varredura do espectro na região de ultravioleta e visível. As propriedades transmissão especular são afetadas por descontinuidades no material ou irregularidades na superfície, como por exemplo, presença de cargas minerais não completamente dissolvidas, impurezas, pequenas bolhas, rugosidade da superfície, presença de cristalitos (mudam o índice de refração), etc. Abrasão da superfície, condições climáticas, absorção de umidade e variações de temperatura, assim como as condições de transformação do filme são fatores que também podem afetar tais propriedades. A Figura 17 mostra os resultados das medidas de transmissão da luz.

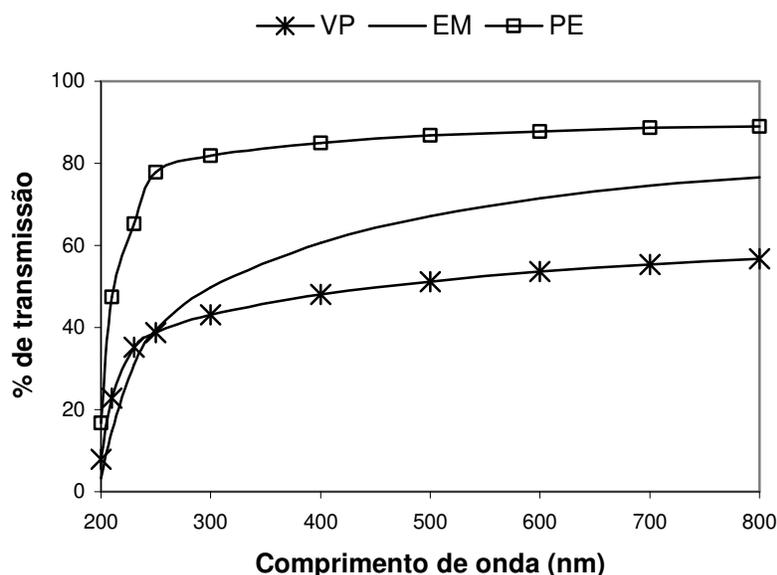


Figura 17 - Transmissão de luz especular pelos filmes de VP, EM e PE

Como esperado verificou-se maior transparência no filme PE 25 μ m, como de fato, que nos filmes com carga mineral. Os filmes ativos com incorporação de zeólito apresentaram menor transmissão da luz, mas entre eles o EM mostrou maior transparência à luz que o VP. Isso confirma o resultado também obtido pela análise de microscopia eletrônica onde se verifica uma maior concentração de zeólito no filme VP, fazendo assim com que se torne mais opaco.

4.1.5 Avaliação do teor de zeólito nos filmes comerciais através de análise termogravimétrica

Como mostrado nas curvas de TGA dos filmes PE, EM e VP nas Figuras 18, 19 e 20 respectivamente, a degradação do polímero iniciou-se próximo a 150°C. Na Tabela 19 mostram-se os valores da perda de massa e a porcentagem de resíduo até ao término da degradação.

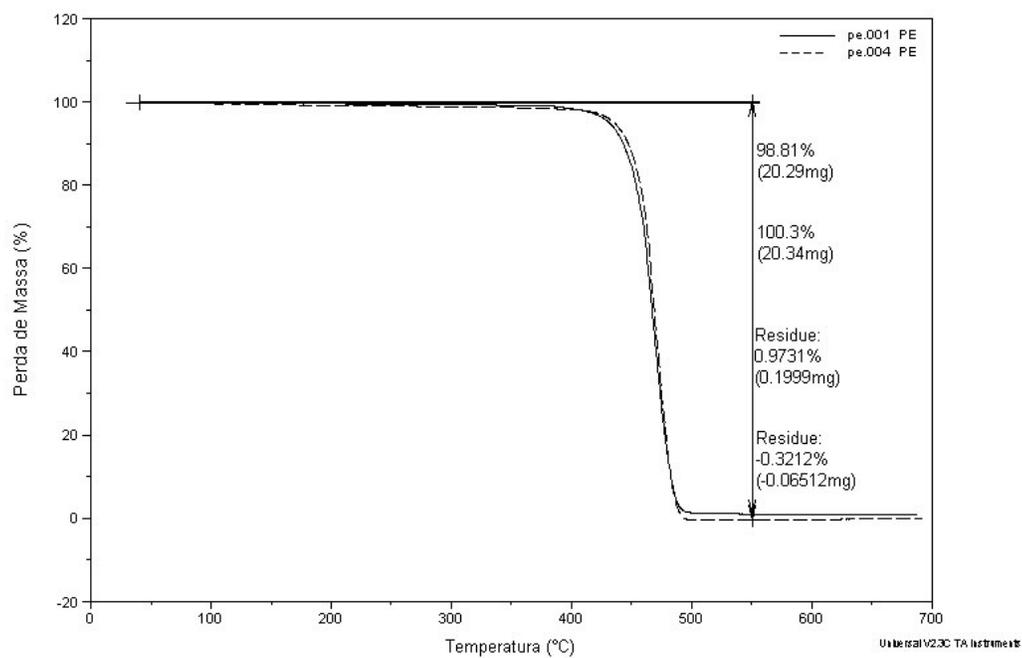


Figura 18 – Curva TGA do filme PE, perda de massa *versus* temperatura

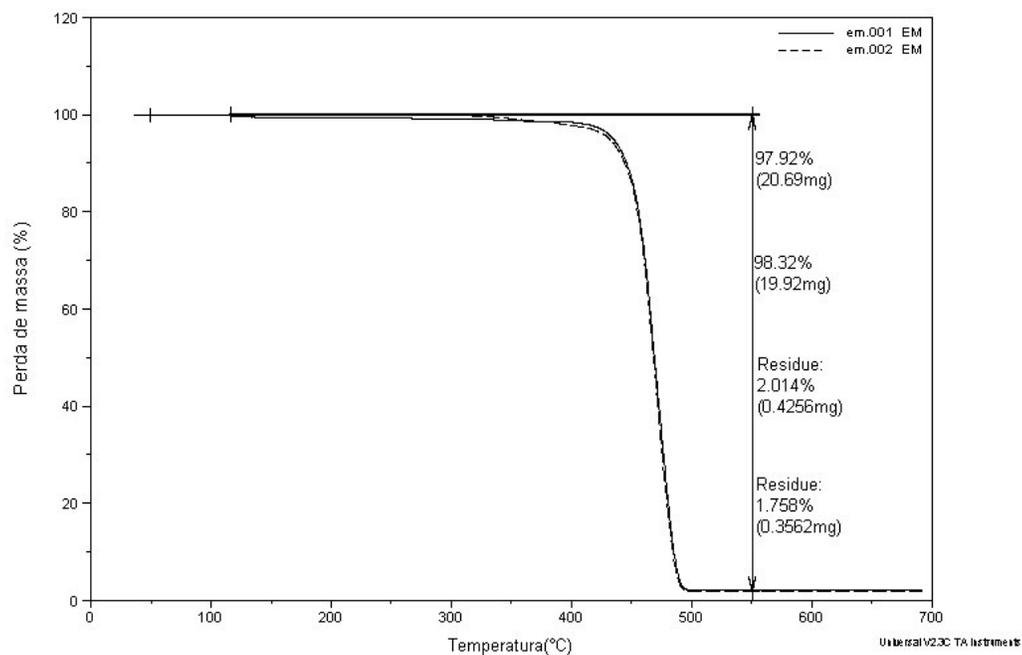


Figura 19 – Curva TGA do filme EM, perda de massa *versus* temperatura

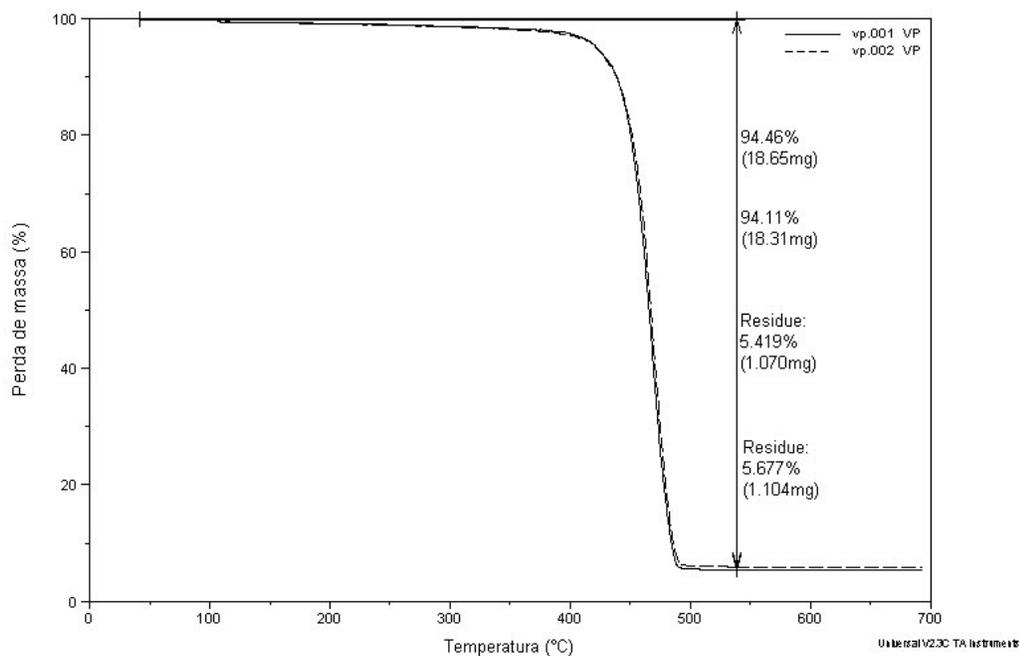


Figura 20 – Curva TGA do filme VP, perda de massa *versus* temperatura

Tabela 19 – Perda de massa e resíduo sólido obtido por TGA

Filme	Perda de massa (%)	Resíduo (%)
PE	98,33	0,973
EM	97,92 – 98,32	2,014 – 1,758
VP	94,46 – 94,11	5,419 – 5,677

O filme PE já a 550°C tinha sofrido uma perda de massa de quase 100%, sendo o resíduo inferior a 1% da massa inicial.

As perdas de massa dos filmes EM e VP aconteceram aproximadamente no mesmo intervalo de temperatura que o PE entre 450-500°C. O filme EM apresentou em torno de 2% de resíduo sólido, enquanto o do VP ficou um pouco acima de 5%. Esses valores eram os esperados e confirmam os resultados

obtidos pela microscopia eletrônica que mostravam maior concentração do zeólito nos filmes VP em comparação ao EM. Os valores apresentam um erro de $\pm 0,1\%$ na precisão da medida de massa.

4.1.6 Identificação da resina base dos filmes utilizados

Os valores de temperatura de fusão correspondem ao pico da endoterma de fusão Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 – Temperatura de fusão e temperatura de transição vítrea dos filmes .

Propriedade	PE	EM	VP	Reportado
T _m (°C)	121	119 a 120	111 a 112	112 ^a
T _g (°C)	-20	-20 a -23	-10 a -12	-36 ^b

^a – KE (1960)

^b – GAUR (1980)

Aprecia-se uma diminuição da T_g e da T_m quando o filme possui maior quantidade de zeólito, passando de -20°C e 120°C respectivamente do EM, com aproximadamente 2% de carga, para -10°C e 112°C do VP que contem 5% de zeólito. Em relação ao filme PE puro a variação da T_g e da T_m, quando a carga é de 2%, foi pequena, de 1 a 2 °C.

4.2 SISTEMA DE MEDIÇÃO E METODOLOGIA DESENVOLVIDA PARA DETERMINAÇÃO DA TAXA DE ADSORÇÃO DE ETILENO EM FILMES ATIVOS

Este desenvolvimento insere como contribuição e benefício, minimizando o tempo dedicado em avaliar tal capacidade de filmes ativos, além dos resultados serem apresentados em dados quantitativos.

No presente trabalho, foi desenvolvido um sistema e metodologia para determinação da taxa de adsorção de etileno por filmes plásticos ativos e não ativos. Este se baseia na redução da concentração de etileno em uma célula de adsorção, empregando-se cromatografia gasosa.

4.2.1 Célula de Adsorção Desenvolvida

Os ensaios de determinação da taxa de adsorção de etileno foram realizados em células desenvolvidas para este estudo de adsorção, submetidas a testes prévios de hermeticidade, com volumes de 586 cm³ e 268 cm³ possuindo conexões para entrada e saída do gás adsortivo, com suporte para acomodar quatro corpos-de-prova por célula (Figura 21), que garantia o contato de toda área superficial do filme com o gás teste. As células também apresentavam septo para retirada hermética de alíquotas do gás, para determinação do teor de etileno em um cromatógrafo a gás *VARIAN*, conforme descrito anteriormente.



Figura 21 – Célula de adsorção desenvolvida

4.2.2 Metodologia Desenvolvida Para Medição da Taxa de Adsorção de Etileno

Foi desenvolvido um sistema para medição da taxa de adsorção de etileno, composto de célula de adsorção e metodologia apropriada, cujo princípio de quantificação deste gás, baseou-se em cromatografia gasosa. Assim, foi necessário desenvolver-se uma célula de adsorção, como mostrado na Figura 21, na qual foram realizados testes de hermeticidade, pelo método de detecção de vazamento com a utilização do equipamento com gás hélio e espectrômetro de massa munido de um *sniffer*, acessório que proporciona a identificação imediata dos pontos críticos na célula, o qual foi disponível no CETEA/ITAL.

4.2.2.1 Pré-condicionamento das amostras

Para os ensaios de medida da taxa de adsorção de etileno foram utilizados filmes comerciais de polietileno de baixa densidade (PEBD) com e sem incorporação de zeólito.

Os corpos-de-prova do filme foram cortados com gabarito de tamanho 7,3 x 2,8 cm. Posteriormente foram colocados em um dessecador de vidro, com dessecante (sílica) a de 23°C durante quatro dias, para redução do teor de umidade do material de embalagem, a fim de compatibilizá-lo com a umidade do gás adsortivo (gás seco) e principalmente garantir que os sítios ativos do zeólito estejam vazios, ou não ocupados por moléculas de vapor de água.

4.2.2.2 Metodologia desenvolvida

Para a determinação da taxa de adsorção de etileno, 4 corpos-de-prova foram colocados em cada célula de adsorção que foram hermeticamente fechadas.

Na célula de adsorção passou-se um fluxo do gás adsorvivo na composição de 15 ppm de etileno com nitrogênio em balanço, à vazão de 50mL/min, durante 15 minutos, para modificar a atmosfera no interior da célula de adsorção, simulando uma concentração de 15 ppm de etileno no interior de uma embalagem.

Em intervalos de tempo pré-determinados, retiraram-se alíquotas de 0,3 mL de gás com seringa hermética, através do septo da célula, para a identificação e quantificação do etileno do volume livre, realizada em um cromatógrafo a gás *VARIAN*, conforme descrito no item Materiais. Os resultados de cromatografia foram analisados por um integrador *Intralab*, modelo 4290, com base em curvas padrões feitas com gases de calibração. O teste foi realizado em duplicata, ou seja, para cada filme foi realizado em duas células, cada uma contendo quatro corpos-de-prova da mesma amostra.

Os ensaios foram realizados à temperatura de 23°C e à pressão de 0,9395 atm.

4.2.2.3 Determinação da taxa de adsorção de etileno

Calcula-se a taxa de adsorção de etileno, dividindo-se a massa de etileno adsorvida, calculada a partir dos resultados de cromatografia gasosa, pela área de filme exposta ao gás adsorvivo e pelo tempo t .

Para o cálculo da taxa de adsorção de etileno utilizou-se o seguinte procedimento:

- 1) calcula-se o volume de etileno no interior da célula de adsorção a cada tempo t , multiplicando-se o volume da célula pela concentração de etileno no tempo t , segundo a Equação 6;

$$V_{etileno} = V_{Total} \cdot [C_2H_4]_t \quad (6)$$

2) calcula-se o número de moles de etileno n_{etileno} , correspondente a cada um destes volumes, pela equação a seguir, fazendo-se a consideração de gás ideal para o etileno, nas condições de ensaio, segundo a Equação 7:

$$n_{\text{etileno}} = \frac{PV_{\text{etileno}}}{RT} \quad (7)$$

3) calcula-se a massa de etileno no interior da célula no tempo t , dividindo o número de moles pela massa molar do etileno (28g/mol), segundo Equação 8;

$$m_t = \frac{n}{M} \quad (8)$$

4) calcula-se a massa de etileno adsorvida pelos corpos-de-prova como a diferença entre a massa inicial e a massa presente no tempo t no interior da célula, dividido por número de corpos de prova, n , no nosso caso quatro, segundo Equação 9;

$$m_{\text{adsorvida}} = \frac{(massa_{\text{inicial}} - massa_t)_{\text{livre}}}{n} \quad (9)$$

5) calcula-se a taxa de adsorção dividindo-se a massa adsorvida calculada anteriormente, pela área de filme de um corpo de prova, exposta ao gás adsorativo e pelo tempo t , segundo Equação 10.

$$\text{Taxa de adsorção} = \frac{m_{\text{adsorvida}}}{\text{Área} \cdot t} \quad (10)$$

Aplicando-se a célula de adsorção e metodologia propostos desenvolvidos neste trabalho, foram realizados ensaios de adsorção para estudar o comportamento quanto à adsorção de etileno de filmes ativos comerciais utilizando-se cromatografia gasosa como método analítico.

4.2.3 Adsorção de Etileno

Conforme apresentado na Tabela 21, verificou-se a adsorção contínua de etileno pelo filme ativo EM, aproximadamente durante 217 horas, atingindo-se uma adsorção final de $3,076 \times 10^{-4} \text{g/m}^2$ neste período. A taxa máxima de adsorção foi verificada após 27 horas de teste, com valor de $2,588 \times 10^{-6} \text{g/m}^2 \text{h}^{-1}$, em uma célula com capacidade volumétrica de 0,586 L.

Tabela 21. Dados de adsorção obtidos pelo método cromatográfico referentes ao filme EM (39 μm), em célula de adsorção de volume de 0,586 L.

Tempo (horas)	Conc. De C ₂ H ₄ (ppm)	Massa de etileno livre [g/m ²] x10 ⁴	Massa de C ₂ H ₄ adsorvida [g/(m ²)]x10 ⁴	Taxa de adsorção de C ₂ H ₄ [g/(m ² h)]x10 ⁶
0,0	14,6	11,283	0,000	0,000
27,0	13,8	10,584	0,699	2,588
48,2	13,1	10,122	1,161	2,181
73,0	12,7	9,799	1,484	1,305
144,2	12,2	9,032	2,251	1,077
166,6	11,8	8,804	2,479	1,018
217,8	10,7	8,207	3,076	0,274

Posteriormente realizaram-se testes com o filme EM em uma célula de adsorção de menor volume (0,268L) para comparar o comportamento com a anterior. Por apresentar um volume menor de gás, espera-se observar uma queda maior da concentração de etileno, diminuindo o erro na determinação analítica, atingindo-se mais rapidamente um patamar de adsorção. Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 22. Os testes foram realizados em duplicata, denominadas amostras 1 e 2. A adsorção de etileno depois de 215 horas de exposição do filme ao etileno foi de $2,984 \times 10^{-4} \text{g/m}^2$.

Considerando a diferença de tempo e que a concentração do zeólito no filme não é totalmente homogênea, verificou-se que os valores obtidos de adsorção para as duas células, com volume de 0,586 e 0,286L, são semelhantes.

A Figura 22 apresenta a evolução da massa de etileno livre na célula e adsorvida pelo filme EM, em gramas por unidade de área de filme [g/m^2]. É possível apreciar a grande diferença de massa de etileno presente nos volumes de 0,586 e 0,268L. Nas primeiras horas do estudo confirmou-se a maior taxa de adsorção de etileno na célula de 0,586L, devido a maior quantidade de etileno presente. Porém, as quantidades de etileno adsorvidas depois de 215 horas são aproximadamente iguais, o que mostra a capacidade de adsorção do filme está mais relacionada à concentração do etileno e é menos dependente do volume da célula e da massa total do gás livre.

Tabela 22. Dados de adsorção de etileno obtidos pelo método cromatográfico referentes ao filme *EM* (39 μ m), em célula de adsorção de volume de 0,268 L.

Tempo (horas)	Conc. de C ₂ H ₄ (ppm)	Massa de etileno livre [g/m ²] x10 ⁴	Massa de C ₂ H ₄ adsorvida [g/(m ²)]x10 ⁴	Taxa de adsorção de C ₂ H ₄ [g/(m ² h)]x10 ⁶
EM 1				
0,0	14,9	5,255	0,000	0,000
66,9	11,9	4,197	1,066	1,594
143,1	8,8	3,104	2,167	1,444
191,3	7,3	2,575	2,700	1,107
215,2	6,5	2,293	2,984	1,186
239,5	6,1	2,151	3,126	0,586
285,5	4,9	1,728	3,553	0,928
331,1	3,9	1,376	3,908	0,779
355,4	3,7	1,305	3,979	0,292
379,4	3,3	1,164	4,121	0,592
403,4	3,1	1,093	4,192	0,296
EM 2				
0,0	14,0	4,974	0,000	0,000
67,3	12,1	4,304	0,670	0,995
143,6	9,8	3,492	1,481	1,063
191,7	8,4	2,998	1,975	1,026
215,7	7,9	2,822	2,151	0,736
240,0	7,5	2,681	2,293	0,581
285,9	6,2	2,223	2,751	0,998
331,6	5,3	1,905	3,068	0,696
355,9	5,1	1,835	3,139	0,291
379,9	4,5	1,623	3,351	0,882
403,9	4,3	1,553	3,421	0,294

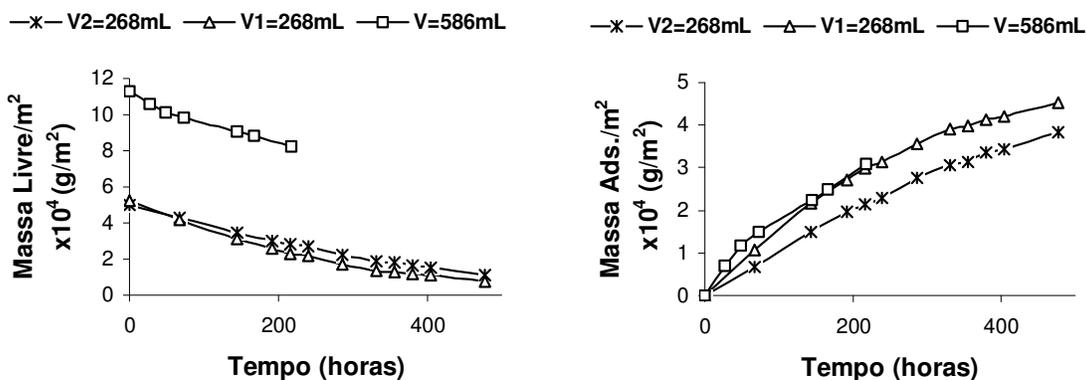


Figura 22 - Massa de etileno livre e adsorvida nas células de adsorção de volumes V1 e V2 = 0,268 L e V = 0,586 L por m² do filme EM.

A taxa máxima apresentada na amostra 1 foi de $1,594 \times 10^{-6} \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ em aproximadamente 67 horas de teste, porém para amostra 2, a taxa máxima foi de $1,063 \times 10^{-6} \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ em 143,6 horas de teste. Estas taxas correspondem a valores médios em um período determinado e não à taxa em um instante determinado, podendo apresentar valores de taxa maiores ou menores neste intervalo estudado. A taxa média global para amostra 1 foi de $1,039 \times 10^{-6} \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ e para a amostra 2 foi de $0,8470 \times 10^{-6} \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$, esta diferença pode estar relacionada com o fato de não ser um filme totalmente homogêneo da carga mineral.

Os testes posteriores de adsorção foram realizados em células de volume de 0,268L, por utilizar um volume menor de gás e proporcionar uma queda maior na concentração de etileno (para $v=0,586\text{L}$ queda de 3,9 ppm em 215h de teste contra 8,4ppm para quando utilizado $V=0,268\text{L}$ no mesmo tempo), diminuindo o erro na determinação analítica.

Foram realizados ensaios de adsorção de etileno para outro filme ativo comercial denominado VP nas mesmas condições utilizadas para o filme ativo EM. Os resultados para célula de $V= 0,268\text{L}$ estão mostrados na Tabela 23.

Tabela 23. Dados de adsorção obtidos pelo método cromatográfico para o filme VP (29µm), em célula de adsorção de volume de 0,268 L.

Tempo (horas)	Conc. de C ₂ H ₄ (ppm)	Massa livre de C ₂ H ₄ [g/m ²] x 10 ⁴	Massa de C ₂ H ₄ adsorvida [g/(m ²)]x10 ⁴	Taxa de adsorção de C ₂ H ₄ [g/(m ² h)]x10 ⁶
VP 1				
0,0	14,9	5,206	0,000	0,000
67,6	12,0	4,204	1,002	1,482
143,9	8,9	3,118	2,088	1,423
192,0	7,4	2,592	2,613	1,092
216,0	6,8	2,382	2,824	0,875
240,2	6,3	2,207	2,999	0,723
331,9	4,2	1,471	3,734	0,802
356,2	3,8	1,331	3,875	0,576
404,1	3,2	1,121	4,084	0,439
VP 2				
0,0	14,9	5,220	0,00	0,000
67,5	11,5	4,029	1,203	1,782
143,8	8,7	3,048	2,194	1,298
191,9	7,3	2,557	2,689	1,030
215,8	6,5	2,277	2,973	1,184
240,1	6,2	2,172	3,079	0,437
331,7	4,2	1,471	3,787	0,773
356,0	3,9	1,366	3,893	0,437
380,0	3,6	1,261	3,999	0,442
404,0	3,2	1,121	4,141	0,590

A Figura 23 apresenta a evolução da massa de etileno livre na célula e adsorvida pelo filme VP, em gramas por unidade de área de filme [g/m²].

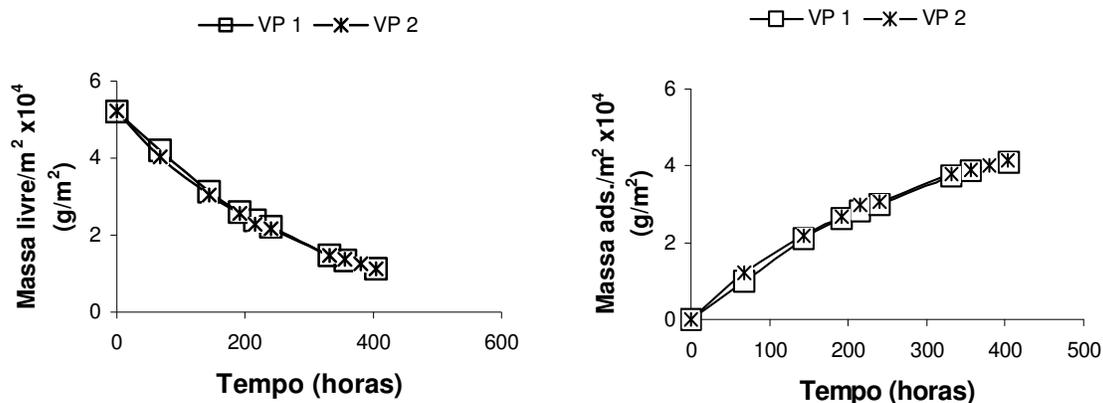


Figura 23- Comportamento da massa de etileno livre e adsorvida, por m^2 de filme VP em células de adsorção de volume de 0,268 L.

A maior taxa de adsorção ocorreu entre 66-67h, sendo para a amostra 1 de $1,482 \times 10^{-6} \text{ g/m}^2\text{h}^{-1}$, e para a amostra 2 de $1,782 \times 10^{-6} \text{ g/m}^2\text{h}^{-1}$. Como já se comentou anteriormente estas taxas correspondem a valores médios em um período determinado e não à taxa instantânea. A taxa média global para amostra 1 foi de $1,011 \times 10^{-6} \text{ g/m}^2\text{h}^{-1}$ e para a amostra 2 foi de $1,025 \times 10^{-6} \text{ g/m}^2\text{h}^{-1}$. Os valores são bem próximos, podendo indicar uma melhor homogeneidade dos filmes.

Tanto as curvas de variação da massa livre como a de massa adsorvida de etileno no tempo, têm um comportamento muito próximo, quase se sobrepondo os resultados de ambas as amostras.

Com o objetivo de realizarem-se comparações entre filmes com e sem zeólitos foram realizados testes de adsorção para um filme comercial de polietileno de baixa densidade que denominamos PE, nas mesmas condições utilizadas anteriormente para os filmes ativos, os resultados estão mostrados na Tabela 24.

Tabela 24: Dados de adsorção obtidos pelo método cromatográfico referentes ao filme PE, em célula de adsorção de volume de 0,268 L.

Tempo (horas)	Conc. De C ₂ H ₄ (ppm)	Massa de etileno livre [g/m ²] x10 ⁴	Massa de C ₂ H ₄ adsorvida [g/(m ²)]x10 ⁴	Taxa de adsorção de C ₂ H ₄ [g/(m ² .h)]x10 ⁶
PE 1				
0,0	15,0	5,258	0	0
66,9	11,1	3,891	1,367	2,045
143,2	8,7	3,050	2,208	1,103
191,3	7,2	2,524	2,734	1,093
215,2	6,5	2,278	2,979	1,024
239,5	6,1	2,138	3,120	0,578
285,5	5,1	1,788	3,470	0,499
331,1	4,5	1,577	3,681	0,461
355,4	3,8	1,332	3,926	0,508
403,4	3,4	1,192	4,066	0,584
PE 2				
0,0	15,1	5,289	0,000	-
66,7	11,9	4,182	1,115	1,671
143,0	9,2	3,233	2,071	1,253
191,1	7,7	2,706	2,602	1,103
215,1	7,2	2,530	2,779	0,739
239,4	6,8	2,390	2,920	0,584
285,3	5,4	1,898	3,416	1,078
331,0	4,5	1,581	3,735	0,698
379,3	3,9	1,371	3,947	0,465
403,3	3,8	1,335	3,982	0,073

A Figura 24 apresenta a evolução da massa de etileno livre na célula e adsorvida pelo filme PE, em gramas por unidade de área de filme [g/m²].

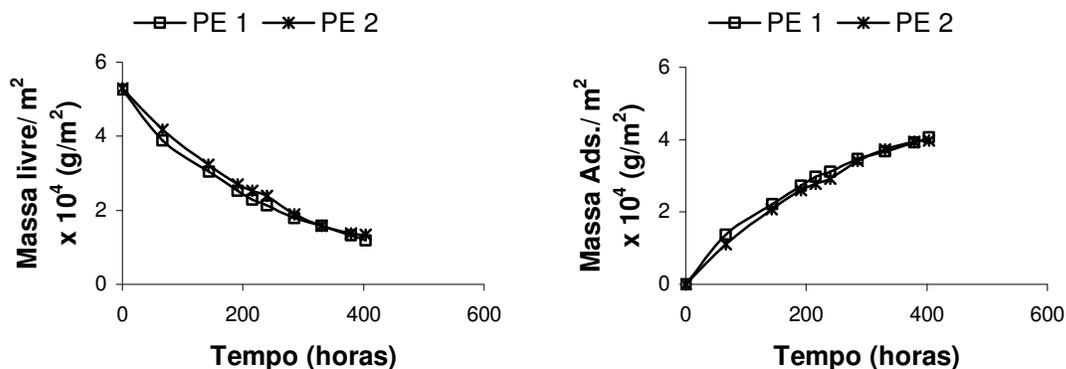


Figura 24- Comportamento da massa de etileno livre e adsorvida, por m² de filme PE em células de adsorção de volume de 0,268 L.

A maior taxa de adsorção ocorreu entre 66-67h, sendo para a amostra 1 de $2,045 \times 10^{-6} \text{ g/m}^2\text{h}^{-1}$ e para a amostra 2 de $1,671 \times 10^{-6} \text{ g/m}^2\text{h}^{-1}$. A taxa média global para amostra 1 foi de $1,008 \times 10^{-6} \text{ g/m}^2\text{h}^{-1}$ e para a amostra 2 foi de $0,987 \times 10^{-6} \text{ g/m}^2\text{h}^{-1}$, valores muito próximos.

As curvas de massa livre e adsorvida por área de filme, contra o tempo mostram uma ligeira diferença no comportamento (não se sobrepõem), a amostra 2 tem uma maior adsorção que é compensada pela menor taxa observada para as últimas determinações realizadas.

Para facilitar a comparação entre os três filmes estudados foram calculados valores médios dos parâmetros conforme apresentado na Tabela 25 e na Figura 25.

Tabela 25. Valores médios da adsorção para os filmes VP, EM e PE, nas células de adsorção de volume de 0,268 L.

Tempo (horas)	Massa livre de C ₂ H ₄ [g/m ²] x 10 ⁴	Massa de C ₂ H ₄ adsorvida [g/(m ²)]x10 ⁴	Taxa de adsorção de C ₂ H ₄ [g/(m ² h)]x10 ⁶
VP			
0,0	5,213	0,000	0,000
67,6	4,116	1,103	1,631
143,9	3,083	2,141	1,361
192,0	2,575	2,652	1,061
215,9	2,330	2,898	1,032
240,2	2,190	3,039	0,579
261,5	1,874	3,355	1,485
331,8	1,471	3,761	0,577
356,1	1,349	3,884	0,507
404,1	1,121	4,113	0,477
EM			
0,0	5,114	0,00	0,000
67,1	4,250	0,868	1,293
143,4	3,298	1,824	1,253
191,5	2,787	2,338	1,067
215,5	2,557	2,568	0,960
239,7	2,416	2,709	0,585
261,0	2,134	2,992	1,328
331,3	1,640	3,488	0,705
355,6	1,570	3,559	0,291
379,6	1,393	3,736	0,737
403,6	1,323	3,807	0,295

Tabela 25. Continuação

Tempo (horas)	Massa livre de C_2H_4 $[g/m^2] \times 10^4$	Massa adsorvida de C_2H_4 $[g/(m^2)] \times 10^4$	Taxa de adsorção de C_2H_4 $[g/(m^2h)] \times 10^6$
PE			
0,0	5,273	0,000	0,000
66,8	4,036	1,241	1,858
143,1	3,141	2,140	1,178
191,2	2,615	2,668	1,098
215,2	2,404	2,879	0,879
239,4	2,264	3,020	0,583
285,4	1,843	3,443	0,920
331,0	1,579	3,708	0,581
379,3	1,351	3,936	0,472
403,3	1,264	4,024	0,367

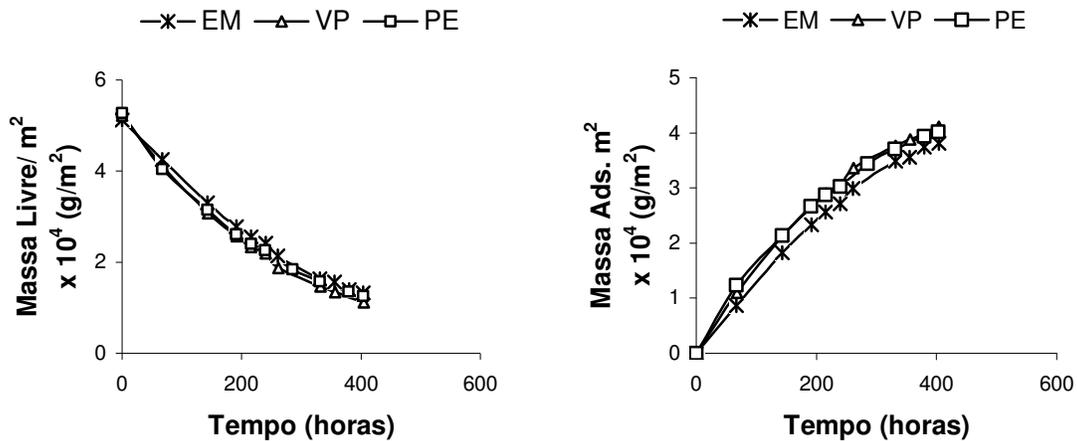


Figura 25- Média das massas de etileno livre e adsorvida por m^2 dos filmes PE, EM e VP em células de adsorção de volume de 0,268 L.

Os três filmes (EM, VP, PE) têm um comportamento semelhante quanto à adsorção de etileno em uma célula de 0,268L. Depois de 403h a massa adsorvida

por todos os filmes foi de aproximadamente $4,0 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2$, sendo para EM ligeiramente inferior ($\sim 3,8 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2$). A taxa de adsorção no tempo dos três filmes teve um comportamento de forma geral semelhante como mostra a Figura 26.

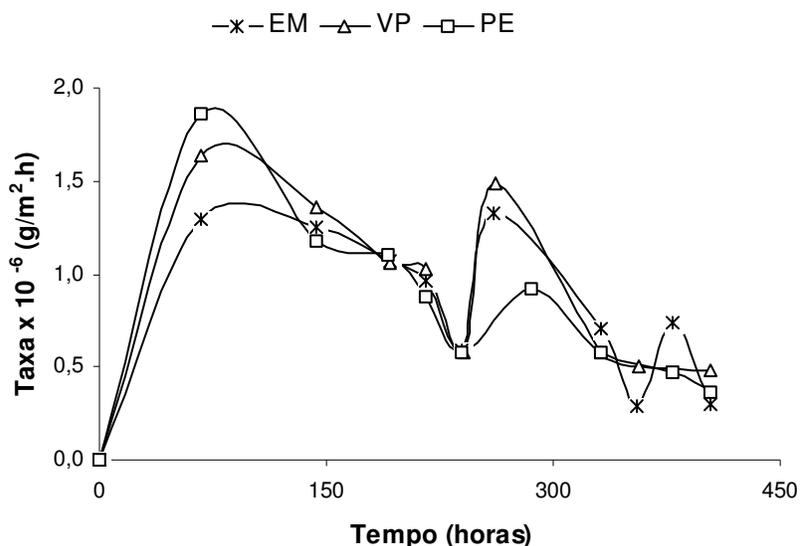


Figura 26- Variação da taxa de adsorção de etileno no tempo para os filmes EM, VP e PE em células de adsorção de volume de 0,268 L.

A taxa de adsorção tem um aumento contínuo nas primeiras horas do ensaio até atingir um valor máximo em aproximadamente 70h. Uma vez que chega ao ponto de maior taxa de adsorção, começa a decrescer chegando a um valor mínimo em aproximadamente 240h, aumentando e diminuindo novamente nas próximas horas. Este comportamento lembra um processo a ciclos, onde em cada intervalo com aumento no valor da taxa, seguido de outro intervalo onde diminui, atingindo valores máximos e mínimos cada vez menores, mostrando uma diminuição na quantidade de gás adsorvido a cada período de máximo-mínimo.

Este processo de aumento e diminuição da taxa de adsorção de etileno pelo filme, pode ser explicada porque inicialmente o gás adsorvido vai saturando a superfície do filme, diminuindo a capacidade de adsorção do mesmo, o que

provoca uma diminuição na taxa de adsorção. Posteriormente esta sofre de um novo aumento ao ser liberada a superfície exposta ao gás por difusão do etileno adsorvido para o interior da matriz polimérica.

Os estudos até aqui realizados não nos permitem explicar como acontece o processo de adsorção do etileno pelos filmes, tanto os que contêm zeólito (VP e EM) como os que não (PE), têm comportamentos semelhantes quanto à adsorção do etileno, fazendo-se necessários estudos posteriores que esclareçam estes comportamentos.

Os resultados de adsorção mostram que a presença do zeólito não tem uma grande influência quanto à adsorção de etileno. Isto leva à hipótese que o efeito do zeólito na conservação de frutas e hortaliças, possa estar associado ao aumento da taxa permeação de etileno pelo filme, do que pela adsorção de etileno ou pelos dois processos.

4.3 AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO GASOSA EM EMBALAGENS DE FILMES PE E EM COM NECATRINAS EM ENSAIO SIMULADO DE VIDA DE PRATELEIRA

Para verificar o efeito da carga mineral na vida de prateleira de uma fruta climatérica, “produtora de etileno”, analisou-se a composição gasosa no interior de embalagens plásticas de EM e PE contendo 5kg de nectarinas. A composição inicial no interior das embalagens foi a mesma do ar atmosférico. Analisou-se a variação na composição gasosa no interior dos sacos (concentração de O₂, CO₂ e etileno), nas 4 épocas subseqüentes descritas anteriormente (item 3.2.3) , separadas por períodos de dez dias. As medições foram realizadas em duas amostras de cada tipo de embalagem (EM e PE) para cada época. As análises da composição gasosa de cada saco foram feitas em triplicata. Os resultados médios, conforme apresentados na Tabela 27, estão expressos em termos de porcentagem em volume de gás.

Verificou-se que nas composições de gases no interior das embalagens PE e EM, durante 40 dias de armazenamento a 5 °C, o teor de oxigênio decresceu

de 21% chegando ao valor mínimo de 1,29% aos 20 dias, que deve ser correspondida à máxima taxa de respiração ocorrida. Essa modificação da atmosfera foi decorrente da alta taxa de respiração dos frutos em relação à taxa de permeabilidade a gases da embalagem, para uma área de 0,03m²/kg de produto, mesmo sob refrigeração.

Tabela 27 – Variação na composição gasosa em embalagens de PE e EM com nectarina durante 40 dias de armazenamento a 5°C

Amostra	Tempo de armazenamento (dias)	Oxigênio (%v/v)	Dioxido de carbono (%v/v)	Etileno (ppm)
Inicial	0	21,00	0,03	0,00
PE	10	2,56	7,07	3,78
	20	1,29	7,53	1,66
	30	6,23	8,05	1,08
	40	4,16	13,94	0,96
EM	10	5,70	6,56	4,72
	20	3,29	7,50	2,39
	30	5,38	8,65	1,12
	40	2,15	15,92	0,41

Simultaneamente ao consumo de O₂ pela respiração, verificou-se um aumento da concentração de gás carbônico produzido no interior das embalagens pela respiração. Inicialmente o teor de CO₂ era próximo a 0% passando, após 40 dias, para cerca de 14 e 16% para o PE e o EM respectivamente. Os comportamentos no tempo, do teor de oxigênio e dióxido de carbono são mostrados na Figura 27.

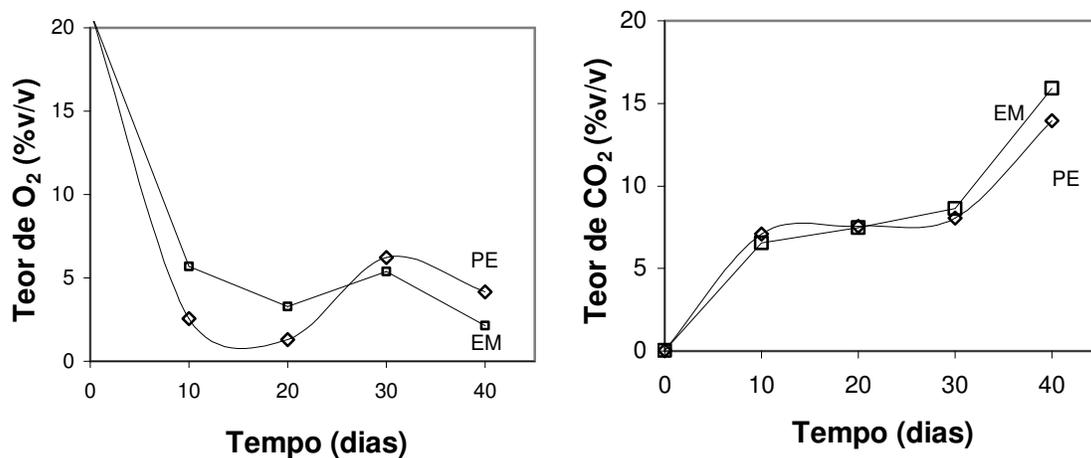


Figura 27- Evolução do teor de oxigênio e dióxido de carbono no espaço livre das embalagens PE e EM durante a estocagem a 5°C.

Quando o teor de O₂ torna-se insuficiente, o processo de respiração anaeróbia passa a ser importante e envolve a reação do vegetal com o CO₂, produzindo uma variedade de metabólitos tais como álcoois aldeídos, cetonas, que acumulam nos tecidos, prejudicando a qualidade do produto, como modificações no aroma, sabor e na textura, conforme relata MUGNOL (1992). Essas modificações foram observadas pelo desenvolvimento do odor típico apenas, a partir de 30 dias de estocagem. Assim em 20 dias os frutos apresentavam aparentemente boas características de qualidade para consumo.

Ambas, síntese e ação do etileno, envolvem um processo metabólico complicado, o qual requer baixo teor de oxigênio e são sensíveis à elevada concentração de dióxido de carbono, conforme relata YANG (1987), fato que pode ser observado em 10 dias de estocagem, nas Figuras 27 e 28. Assim o teor do gás etileno após 10 dias de estocagem aumentou possivelmente, devido à alta concentração de gás carbônico e baixa de oxigênio, que favorecem a biossíntese de etileno.

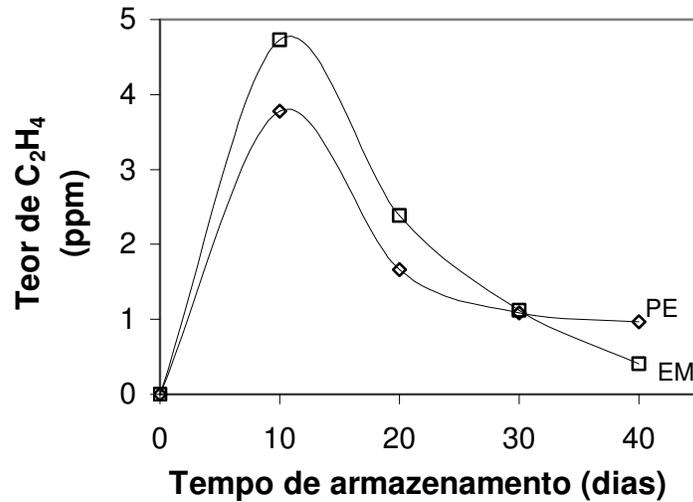


Figura 28 – Evolução do teor de etileno no espaço livre das embalagens PE e EM, durante a estocagem a 5°C.

Analisando a Tabela 27, pode-se observar que as embalagens EM tiveram grande eficiência no controle do nível de etileno presente no interior da embalagem. No início, como citado anteriormente, a produção de etileno estimulada pela presença de oxigênio, atingiu uma concentração de 4,72 ppm após 10 dias, por ser maior a velocidade de produção de etileno que a capacidade de adsorção / permeação da embalagem. Com a diminuição do oxigênio, a biossíntese do etileno reduz-se, decaindo a concentração deste gás, pois provavelmente passa a predominar o processo de adsorção / permeação pela embalagem sobre a síntese do gás. Nas análises posteriores (20, 30 e 40 dias) a concentração do etileno foi sofrendo uma redução progressiva, finalizando em 0,41 ppm. Assim, pode-se afirmar que houve uma redução da concentração de etileno (entre os testes realizados aos 10 e 40 dias ao redor de 90%). Esta redução deve ocorrer por processos simultâneos de permeação e adsorção na embalagem.

Nas embalagens PE, também houve uma redução da concentração de etileno, a redução foi em torno de 75% entre os testes realizados após 10 e 40 dias. Esta redução foi menor que a obtida com o filme EM e a quantidade de frutos

que poderiam ser rejeitados pela aparência (presença de microorganismos, manchas) em 20 dias de armazenamento foi maior para o PE, se comparado aos frutos embalados no filme EM.

A remoção de etileno, que pode ter ocorrido tanto por processos de adsorção como permeação, pode ser observada na Figura 28, que mostra a redução da concentração do gás etileno em ambas as embalagens.

Provavelmente, a presença da carga mineral no filme EM deve ter proporcionado dois efeitos “benéficos”:

- adsorção de etileno nas partículas;
- melhoria da permeação do etileno através do filme, ZAGORY (1998), como ocorre também para os gases O_2 , CO_2 e vapor da água;
- o teor de etileno presente na embalagem durante o tempo de armazenamento (Figura 28), mostra que a utilização do gás etileno na concentração de 15 ppm em balanço com o nitrogênio, como gás teste foi uma escolha adequada;
- as observações apenas visuais dos frutos ao final do teste de vida de prateleira, mostraram que os frutos embalados no filme ativo tiveram melhor qualidade média que os embalados no filme de polietileno, especialmente na fase final, mostrando que há um efeito do zeólito presente, que precisa ser melhor esclarecido.

5. CONCLUSÕES

Foi possível estabelecer uma metodologia que permite medir adsorção de etileno através da montagem da célula desenvolvida, para embalagem flexível com incorporação de zeólito, apresentada como massa de etileno adsorvida (g) por unidade de área do filme (m^2), por unidade de tempo (h) sob determinada temperatura e pressão. A taxa de adsorção é maior nas primeiras horas devido a não saturação do zeólito/ superfície do filme, ao contrário dos tempos finais onde a taxa de adsorção é menor.

O método tem precisão para quantificar adsorção de pequenos teores de etileno que já podem ter efeito significativo sobre a fisiologia de frutas e hortaliças. Também pode ser aplicado em amostras de tamanho reduzido de embalagens ativas.

Dos resultados obtidos, para os filmes ativos e não ativo testados, tanto com relação às taxas de adsorção de etileno, quanto no estudo da evolução da composição gasosa, indicam que o efeito do zeólito pode estar ocorrendo através da adsorção, mas em maior grau no aumento da taxa de permeação do etileno do filme. Portanto, o esclarecimento do mecanismo de atuação do zeólito (adsorção/permeação) precisa ser melhor estudado.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Esclarecer o efeito do zeólito quanto ao mecanismo de ação destes filmes ativos na conservação de frutas e hortaliças.
2. Experimentos com gás teste em várias concentrações de etileno para determinar o comportamento de equilíbrio de adsorção (estabelecer as isotermas de adsorção).
- 3 Usar uma maior concentração de etileno para que se atinja o patamar em menor tempo.
- 4 Medir a taxa de permeação de etileno através de filmes ativos e não ativos apenas com a resina base e com a resina base e alguma carga mineral comum, na granulometria semelhante a do zeólito.
- 5 Realizar os experimentos comparativos utilizando filmes com a espessura mais próxima possível.
- 6 Utilizar temperaturas cíclicas em ensaios de prateleira, como praticado em mercado.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABELES, F.B., MORGAN, P.W., SALTVEIT, M.E. *Ethylene in plant biology*. Vol. 15 2nd, Academic Press, San Diego, California, 1992.

ALLISON, H.L. High-barrier packaging – what are the options? *Packaging, Boston*, 30(3):25-29, 1985.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Philadelphia. ASTM E104-85 (Reapproved 1991). 1996, 3p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Philadelphia. ASTM D3985-81. 1996. 6p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Philadelphia. ASTM D374-94. 1995, 9p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Philadelphia. ASTM F1306-90. 1990, 11p

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Philadelphia. ASTM D1434. 1975. 14p.

AMINI, M.A. & MORROW, D.R. Leakage and permeation: theory and practical application. *Package Development & Systems*, v.9, n.3, p 20-27, 1979.

ASHLEY, R.J. Permeability and plastics packaging. In: *Polymers Permeability*, COMYN, J. (ed.). Barking, Elsevier Applied Science Publishers, 1986. Cap 7, p. 269-308.

BIO – FRESH. Facts of the case – Bio - fresh adsorption test results. In: <http://www.grofit.plastics.com>, Acessado em 16 de agosto de 2000.

BROWN, R.P. Permeability. In: *Polymers Permeability- Handbook of plastic test methods*. 2nd edition, London, George Godwin Limited, 1981. Cap.18, p. 378-394.

BROWN, W. F. *Plastics in Food Packaging*. New York, Editora.Marcel Dekker, 1992, 540p.

CAVALCANTE JR., CÉLIO LOUREIRO. *Separação de Misturas por adsorção: dos fundamentos ao processamento em escala comercial*. Fortaleza. Departamento de Engenharia Química da Universidade federal do Ceará, 1998. 188p. Tese (Concurso Público para Professor Titular).

CHITARRA, M.I.F. *Alterações bioquímicas do tecido vegetal com o processamento mínimo*. Lavras. Departamento de Ciência dos Alimentos da Universidade Federal de Lavras, 1998, 9p.

CURIALE, M. S. Shelf-life evaluation analysis. *Dairy, Food and Environmental Sanitation*, Ames, vol.11, n.7, p.364-369, 1991

DAVIS, M.E. "Zeolites and molecular sieves", *Industry Engineering Chemical Research*, vol 30, p. 1675, 1991

MEIER, W.M. e OLSON, D.H. *Atlas of zeolite structure types*. Butheworth – Heinemann, Stoneham. MA (1992).

FERNANDES, TICIANA DENISE BARBOZA FERNANDES. *Desenvolvimento e caracterização de filme polimérico ativo para embalagem de frutas e hortaliças*. São Paulo. Departamento de Tecnologia de Polímeros (DTP) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da Universidade Estadual de Campinas, 2001. 87p. Dissertação de mestrado.

FRANCO, G. *Tabela de composição química dos alimentos – 9º ed*, Atheneu, Campinas, S.P, 1999.

FRANKEL, E.N. WATERHOUSE, A.L., TEISSEDRE, P.L. Principal phenolic phytochemicals in selected California wines and their antioxidant activity in inhibiting oxidation of human low-density lipoprotein. *Journal Agric. Food Chemistry*, vol. 43, p. 63-72, 1995.

GARCIA, E.E.C., PADULA, M., SARANTÓPOULOS, C.I.G.L. *Embagens Plásticas : Propriedades de Barreira*, 1989, 44p.

- GAUR, U. and WUNDERLICH, B., *Macromolecules*, vol. 13, p445, 1980.
- GILBERT, S.G. & PEGAZ, D. Find new way to measure gas permeability. *Package Engineering*, Chicago, v.14, n.1, p.66, 1969.
- HERTOG, M.G., HOLLMAN, P.C.H., KATAN, M. Content of potentially anticarcinogenic flavonoids of 28 vegetables of 9 fruits commonly consumed in the Netherlands. *Journal Agric. Food Chemistry*, vol. 40, p. 2379-2383,1992.
- HILST, M. A. S. Estabilidade de alimentos perecíveis. *Anais do seminário "Sistemas de embalagem e vida-de-prateleira"* – FEA/UNICAMP, p. 14-28, 1992.
- ISHITANI, T. Active packaging for foods in Japan. *Proceedings 'Interaction: Foods – Food packaging Material'*, 1994, Lund, 8 –10 June, SIK, Gutenberg, in press.
- JUNE, R.L., BELL, A.T. e THEODOROU, D.N. *Journal Phys. Chemical*, 94, 1508 (1990)
- KADER, A. A. *Postharvest technology of horticultural crops. 2ª edition*, University of California – Division of Agriculture and Natural Resources, 1992.
- KATSURA, T. Present state and future trend of functional packaging materials attracting considerable attention. *Packaging Japan*, September 1989, p. 21-6.
- KATZYOSHI, T. Freshness keeping packaging. In: *Handbook of Food Preservation*, K. Umeda, K. Yasmato, K. Utagawa, T. Yokoyama and T. Yamaguchi (eds), Creative, Tokyo, p. 365-374, 1992.
- KE, B., *J. Polymer Sci.*, vol. 42, p15, 1960.
- LABUZA, T.P., BREENE, W.M. Applications of "active packaging" for improvement of shelf life and nutritional quality of fresh and extended shelf life foods. *Journal of Food Processing & Preservation*, vol. 13, p. 1-69, 1989.
- LOUIS, P. J. Food packaging in the next millennium. *Packaging International, Paris/ França*, n.124, dez. 1998.

MANNAPPERUMA, J.D. AND SINGH, R.P. Design of perforated polymeric packages for the modified atmosphere storage of fresh fruits and vegetables, Book of abstracts, *IFT Annual Meeting* June 25-29, 1994, Atlanta, G.A, 53.

MORAES, M. A. C. *Métodos para Avaliação Sensorial dos Alimentos*, 8° ed. Campinas, Editora da UNICAMP, 1993.

MUGNOL, M. M. Embalagem de frutas frescas em atmosfera modificada. *Anais do seminário "Sistemas de embalagem e vida-de-prateleira"* – FEA/UNICAMP, p. 202-220, 1992.

OLIVEIRA, L.M., *et al.* *Ensaio para avaliação de embalagens plásticas flexíveis*. Campinas: CETEA, 1996, 219p.

PASTORE, H.º Sistemas zeólitos micro e mesoporos. IV Encontro Nacional dos Estudantes de Química. Goiânia, 1995,45p.

PETERS, J. A.; ROMBALDI, C.; SILVA, J. A.; SCHUCH, M. W. Transformação Genética do Meloeiro e da Macieira - Aumento do tempo de armazenamento e qualidade dos frutos. *Em: http://www.biotechnologia.com.br/bio/11_b.htm*, acessado em 20 de maio de 2000.

POWRIE, W.D., AND SKURA, B.J. Modified atmosphere packaging of fruits and vegetables. In: *Modified Atmosphere Packaging of Food*, B. Ooraikul and M.E. Stiles (eds), Ellis Horwood, New York, 1991.

PRETEL, M. T.; SOUTY, M.; ROMOJARO, F. Use of passive and active modified atmosphere packaging to prolong the postharvest life of three varieties of apricot (*Prunus armeniaca*, L). *Eur. Food Res. Technology*, vol. 211, 191-198, 2000.

PRINCE, T.A. Modified atmosphere packaging of horticultural commodities. In: *Controlled/ Modified Atmosphere/ Vacuum Packaging of Foods*, A.L. Brody (ed.), Food and Nutrition Press INC., Trumbull, CT, 67-100, 1989.

ROONEY, M.L. *Active food packaging*. London: Blackie Academic & Professional, 1995

RUTHVEN, D.M., FAROCOQ, S. AND KNAEBEL, K.S. *Pressure swing adsorption*, VCH Publishers, New York, 1994.

SALTVEIT, M.E. Effect of ethylene on quality of fresh fruits and vegetables. *Postharvest Biology and Technology*, vol.15, 279-292, 1999.

SAMAR. Histórico do etileno. In: <http://www.samar.net.com.br/>, acessado em 15 de março de 2001.

SARANTÓPOULOS, C. I. G.L. Embalagens para Vegetais Minimamente Processados – “Fresh Cut”. *Informativo CETEA*, vol 9, n.5, p8-11, 1997.

SARANTÓPOULOS, C.I.G.L. Embalagens Ativas. *Boletim Técnico do Centro de Tecnologia de Embalagem – ITAL*, v.5; n.1, p. 7, 1993.

SARANTÓPOULOS, C. I. G.L.; OLIVEIRA, L. M.; CANAVESI, E. *Requisitos de Conservação de Alimentos em Embalagens Flexíveis*. CETEA/ITAL, Campinas. 2001.

SARANTÓPOULOS *et al.* *Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades*. CETEA/ITAL, Campinas, 2002, 267p.

SCHENLENKER, J.L. AND KÜHL, G.H. In: “*Proceedings from the ninth international zeolite conference*”, Von Ballmoost *et al* (eds), Buthenworth – Heinemann, Stoneham, MA, vol.1, n.3, 1993.

SCOLARO, M., Piergiovanni, L., Fava, P. Film Plastic com inclusioni di zeoliti per la conservazione dell’ ortofrutta. *Rassena dell Imballagio*, vol.6, n.8, April 1997.

SCOTT, K.J., MAC GLASSON, W.B. AND ROBERTS, E.A. Potassium permanganate as an ethylene absorbent in polyethylene bags to delay ripening of bananas during storage. *Aust. J. Expt. Agric. Anim. Husb.*, vol.10, p. 237-240, 1970.

SNURR, R. Q., BELL, A. T. e THEODOROU, D.N. In: *Proceedings from the ninth international zeolite conference*, Von Ballmoos, R. Higgins, J.B. e Tracy, M.M.J., Buthenworth- Heinemann, Stoneham, MA, Vol. II, n.71 (1993)

TORRES, A. E.B., NEVES, S.B., ABREU, J.C.N., CAVALCANTE JR., C.L. E RUTHEN, D.M. " Single and multicomponent adsorption equilibrium using headspace chromatography", submitted to *In Eng. Chem. Res.*, 1998.

VANSANT, E.F. *Pore size engineering in zeolites*, Wiley and Sons, New York, 1990.

VEGA, L.F., MULLER, E.A., RULL, L.F. e GUBBINS, K.E. In: *Fundamentals of adsorption*. M.D.LeVan (ed.), Kluwer Acad. Pub., Boston, MA, 993 (1996)

WANG, W.C. In: *Chilling injury in horticultural crops*. CRC Press, Boca Raton, FL. (1990).

YANG, S.F. The role of ethylene and ethylene synthesis in fruit ripening. In Thomson, W.W., Nothnagel, E.A., Huffaker, R.C. (Eds.), *Plant Senescence: Its Biochemistry and Physiology*. The American Soc. Plat Physiologists, 1987.

ZAGORY, D. Controlled and modified atmospheres. II. Advances in MAP. In: *Fresh-cut products: Maintaining quality and safety*, 1998, Davis. *Proceedings...*Davis: UC Davis, 1998. Seção 7b, p. 4-5(Postharvest Horticulture Series, n.10).