UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

### FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

## ÁREA DE CONCENTRAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

# CARACTERIZAÇÃO DE FILME ATIVO POLIMÉRICO COM ABSORVEDOR DE OXIGÊNIO PARA USO EM EMBALAGEM

Autor: Fernanda Cunha Clementoni Nogueira Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. 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 Fevereiro - 2005

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

N689c	Nogueira, Fernanda Cunha Clementoni Caracterização de filme ativo polimérico com absorvedor de oxigênio para uso em embalagem / Fernanda Cunha Clementoni NogueiraCampinas, SP: [s.n.], 2005.
	Orientador: Leila Peres Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.
	1. Alimentos - Embalagens. 2. Polietileno. 3. Embalagens plásticas. 4. Planejamento experimental. 5. Filmes plásticos. I. Peres, Leila. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.
Títul Palav	o em Inglês: Characterization of oxygen scavenger polymeric active film for packaging vras-chave em Inglês: Plastic package, Active package, Polyethylene, Oxygen scavenger, Sheld life, Experimental

Oxygen scavenger, Sheld life, Experimental design composite

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Júlio Roberto Bártoli e Marisa Padula

Data da defesa: 01/02/2005

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Fernanda Cunha Clementoni Nogueira e aprovada em 01 de fevereiro de 2005 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Leila Peres uno 2646 Bete.

Prof. Dr. Júlio Roberto Bartoli

Maria Padula

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marisa Padula

UNICAMP Bidlioteca Central César Lattes Desenvolvimento de Coleção

200721264

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Leila Peres

### AGRADECIMENTOS

Agradeço, grandemente, minha orientadora, professora Dra. Leila Peres, por acreditar no meu trabalho. Ao departamento de Tecnologia de Polímeros (FEQ – Unicamp), por ter me acolhido como aluna.

Agradeço a pesquisadora, Claire I. G. L. Sarantópoulos, pela vital parceria, dedicação e suporte para a realização deste trabalho.

Agradeço às empresas que contribuíram no fornecimento de amostras de material.

Agradeço a empresa Cromex Brancolor Ltda., através da professora Dra. Ana Rita Morales, pela grande ajuda na disponibilização dos equipamentos e pessoal para a confecção dos filmes.

Aos técnicos Rodolfo e Adriano do Departamento de Tecnologia de Polímeros, Christiane e Fábio e à equipe dos laboratórios do CETEA/ITAL por todo aprendizado e apoio na realização das análises.

Aos órgãos CNPq, pela bolsa, e FAEPEX, pelo financiamento de parte deste trabalho.

Agradeço aos amigos que encontrei na Faculdade de Engenharia Química, principalmente aos alunos do Departamento de Tecnologia de Polímeros que souberam dividir comigo as alegrias, as dificuldades e as experiências adquiridas ao longo do trabalho. Tenho certeza que amadurecemos todos juntos.

Quero ainda agradecer à minha tão amada família e, também, ao meu namorado pelo imensurável apoio. E, finalmente, a DEUS, por toda luz, força, fé e principalmente por todas estas pessoas que tive o privilégio de conhecer ao longo de mais esta jornada. Obrigada SENHOR!

v

"Existe somente uma idade para a gente ser feliz, somente uma época da vida na vida de cada pessoa que se pode sonhar e fazer planos e ter energia bastante para realizá-los. Tempo em que cada limitação humana é só mais um convite ao crescimento, um desafio a lutar com toda energia e a tentar algo novo quantas vezes for preciso. Essa idade, tão especial e tão única, chama-se presente e tem a penas a duração do instante que passa, doce pássaro do agora, que, quando se dá por ele, já voou para nunca mais".

Autor desconhecido

#### <u>RESUMO</u>

Estudos indicam que o principal fator a ser controlado para garantir a qualidade de produtos embalados é a concentração de oxigênio. Este controle poderá ser determinante na vida de prateleira do produto.

Neste trabalho sistema ("célula de absorção") e metodologia foram desenvolvidos para caracterizar um filme ativo contendo polietileno de baixa densidade e aditivo absorvedor de oxigênio disperso em sua matriz polimérica, o qual, na aplicação, compõe um sistema de embalagens multicamadas. Este aditivo é ativado pelo contato com a umidade e age de forma a seqüestrar o oxigênio dentro da embalagem.

A caracterização do filme consistiu na determinação da capacidade e da velocidade de absorção de oxigênio pelo filme ativo, que foi acondicionado na célula, onde se realizou o controle da concentração de oxigênio via análises cromatográficas. O estudo da influência da temperatura e da umidade relativa na absorção do oxigênio foi conduzido segundo um planejamento fatorial composto 2<sup>2</sup>. A dispersão do aditivo na matriz polimérica (microscopia óptica), a rugosidade da superfície do filme (MEV), a transmissão de luz (espectrofotometria UV-visível) e o grau de cristalização da resina (DSC) também foram estudadas.

Os resultados indicaram que a variável de maior influencia na absorção de oxigênio é a umidade e que o filme apresenta sua máxima absorção e altas velocidades em temperaturas acima de 15°C e umidade acima de 81,2%. A dispersão do aditivo e a rugosidade na superfície do filme indicam melhores resultados em filmes em concentrações de aditivo acima de 5%. O filme ativo apresenta perda de transparência mesmo em baixas concentrações de aditivo (1%). O grau de cristalização do filme diminui com o aumento da concentração de aditivo, o que pode promover a difusão do oxigênio na resina favorecendo o contato entre o oxigênio e o aditivo, e assim, aumentar a absorção pelo filme.

Palavras-chave: embalagens plásticas, embalagens ativas, polietileno, absorvedores de oxigênio, vida de prateleira, planejamento experimental composto.

### **ABSTRACT**

Studies indicate that the main factor to be controlled to warrant the quality in packaged products is the oxygen concentration. This controlling can be determinant in the products shelf life.

In this work, system ("absorption cell") and methodology had been developed for characterize an active film containing low density polyethylene and a kind of oxygen scavenger additive dispersed throughout the polymer carrier, that, in the application, is part of a multilayer system packaging. This additive is activated by humidity contact and acts in a way of scavenging oxygen inside the packaging.

The active film characterization consisted in determining the capacity and speed of oxygen scavenging by the film, that was kept inside the cell, where was carried out the oxygen concentration controlling by gas chromatography. The study of the temperature and the relative humidity influence in the oxygen scavenging was conducted by an experimental design composite 2<sup>2</sup>. The additive dispersion in the polymer carrier (Optical microscopy), the surface roughness (MEV), the light transmission (spectrophotometry UV-visible) and the resin crystallization degree (DSC) were studied as well.

The results indicated that the variable with the most influence in the oxygen scavenging was the relative humidity and the film showed the maxim scavenging and speed in temperatures above 15°C and relative humidity above 81,2%. The additive dispersion and the film surface roughness showed better results in film with concentrations above 5%. The film shows transparence lost even for low additive concentration (1%). The film crystallization degree reduces with the increase of additive concentration, this can promote the oxygen diffusion in the resin benefiting the contact between the additive and the oxygen and, though, it increases the scavenging by the film.

Key words: plastic package, active package, polyethylene, oxygen scavenger, shelf life, experimental design composite.

## <u>SUMÁRIO</u>

## Páginas

RESUMO	viii
ABSTRACT	<u> ix</u>
LISTA DE FIGURAS	4
LISTA DE GRÁFICOS	6
LISTA DE TABELAS	8
NOMENCLATURA	12
1. INTRODUÇÃO	16
1.1 Perda de Qualidade em Alimentos	18
1.2 Embalagens Ativas	20
1.3 Embalagens Ativas Absorvedoras de Oxigênio	
2. <u>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</u>	29
2.1 Sistemas Absorvedores de Oxigênio	
2.1.1 Sistemas a base de Antioxidantes	
2.1.2 Sistemas a base de Sulfitos	
2.1.3 Sistemas a base de Glicóis e Acúcares	33
2.1.4 Sistemas a base de Ácidos Graxos Insaturados	34
2.1.5 Sistemas a base de Enzimas	37
2.1.6 Sistemas a base de Ferro	44
2.1.7 Sistemas a base de Paládio	48
2.1.8 Sistemas a base de Sais Metálicos	49
2.1.9 Sistemas ativados por Luz UV	53
2.2 Caracterizações de Embalagens Ativas	60
2.3 Considerações sobre Segurança	62

3. <u>MATERIAIS E METUDUS</u>	<u>.64</u>
3.1 Confecção dos filmes	.64
3.2 Microscopia Óptica	67
3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	.67
3.4 Transmissão de Luz	.68
3.5 Hermeticidade da Célula de Absorção	69
3.6 Preparo das Soluções Salinas	.73
3.7 Determinação da Capacidade de Absorção de Oxigênio do Filme com 50% Aditivo	de 74
3.8 Estudo da Influência da Temperatura e da Umidade Relativa na Absorção Oxigênio	de .76
3.9 Velocidade de Absorção de Oxigênio	.79
3.10 Grau de Cristalização Filme Ativo	.79
4. <u>RESULTADOS E DISCUSSÕES</u>	<u>81</u>
4.1 Microscopia Óptica	01
	01
4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	.83
4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	.83 .87
<ul> <li>4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</li> <li>4.3 Transmissão de Luz</li> <li>4.4 Hermeticidade da Célula de Absorção</li> </ul>	.83 .87 89
<ul> <li>4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</li> <li>4.3 Transmissão de Luz</li> <li>4.4 Hermeticidade da Célula de Absorção</li></ul>	.83 .87 .87 89 de .93
<ul> <li>4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</li> <li>4.3 Transmissão de Luz</li> <li>4.4 Hermeticidade da Célula de Absorção</li> <li>4.5 Determinação da Capacidade de Absorção de Oxigênio do Filme com 50% aditivo</li> <li>4.6 Estudo da Influência da Temperatura e da Umidade Relativa na Absorção Oxigênio</li> </ul>	.83 .87 .87 .93 .93 .95
<ul> <li>4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</li> <li>4.3 Transmissão de Luz</li> <li>4.4 Hermeticidade da Célula de Absorção</li></ul>	.83 .87 89 de .93 de .95
<ul> <li>4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</li></ul>	<ul> <li>.83</li> <li>.87</li> <li>.89</li> <li>de</li> <li>.93</li> <li>de</li> <li>.95</li> <li>97</li> </ul>
<ul> <li>4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</li></ul>	.83 .87 89 de .93 de .95

Aos meus pais, Maria Teresa e José Carlos

e ao meu namorado Eduardo.

ANEXOS	136
7. <u>REFERÊNCIAS</u>	126
6. <u>SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS</u>	125
5. <u>CONCLUSÕES</u>	123
4.8 Grau de Cristalização do Filme Ativo	118
4.7 Velocidade de Absorção de Oxigênio	112
4.6.5 Análise da Superfície de Respostas	110
4.6.4 Análise de Variâncias (ANOVA)	108
preditos pelo modelo e os experimentais	106
4.6.3 Desvios entre os valores de volume de oxigênio absorvido	

### LISTA DE FIGURAS

## Páginas

Figura 01.	Extrusora balão piloto utilizada para fabricação dos filmes	65
Figura 02.	Vista superior da tampa da célula de absorção munida	71
	de porta-septo	
Figura 03.	Lado interno da tampa da célula de absorção	71
Figura 04.	Célula de absorção contendo os filmes devidamente	71
	posicionados, cortados em três partes em forma de	
	sanfona, e também solução salina	
Figura 05.	Superfície do Filme de PEBD com 1% de aditivo, 60 $\mu m$	82
	de espessura (40x)	
Figura 06.	Superfície do Filme de PEBD com 2,5% de aditivo, 60 $\mu m$	82
	de espessura (40x)	
Figura 07.	Superfície do Filme de PEBD com 5% de aditivo, 60 $\mu m$	82
	de espessura (40x)	
Figura 08.	Superfície do Filme de PEBD com 7,5% de aditivo, 60 $\mu m$	82
	de espessura (40x)	
Figura 09.	Superfície do Filme de PEBD com 10% de aditivo, 60 $\mu m$	82
	de espessura (40x)	
Figura 10.	Superfície do Filme de PEBD com 50% de aditivo,100 $\mu m$	82
	de espessura (40x)	
Figura 11.	Micrografia (MEV): Filme de PEBD com 1,0% de incorporação	84
	de aditivo, 60µm de espessura	

Figura 12.	Micrografia (MEV): Filme de PEBD com 2,5% de incorporação	84
	de aditivo, 60 $\mu$ m de espessura	
Figura 13.	Micrografia (MEV): Filme de PEBD com 5% de incorporação	85
	de aditivo, 60 $\mu$ m de espessura	
Figura 14.	Micrografia (MEV): Filme de PEBD com 7,5% de incorporação	85
	de aditivo, $60\mu m$ de espessura	
Figura 15.	Micrografia (MEV): Filme de PEBD com 10% de incorporação	86
	de aditivo, 60µm de espessura	
Figura 16.	Micrografia (MEV): Filme de PEBD com 50,0% de incorporação	86
	de aditivo, 100 $\mu$ m de espessura	

## LISTA DE GRÁFICOS

Páginas

Gráfico 01.	Relação entre a % de luz especular transmitida e o	88
	comprimento de onda da luz incidente, para os filmes	
	com 0,0;1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 (em massa) de aditivo,	
	com espessura de 60 $\mu m$ e para o filme com 50,0%	
	de aditivo, com espessura de 100µm	
Gráfico 02.	Medidas do volume de oxigênio residual ao longo de 32	91
	dias apresentando uma pequena dispersão dos pontos em	
	uma estreita faixa de volume, sem tendência no aumento da	
	concentração de oxigênio (desvio-padrão de 2,02 mL)	
Gráfico 03.	Histograma representando os valores da média e dos	101
	efeitos de cada variável: umidade relativa e temperatura e de	
	sua interação, no volume de oxigênio absorvido pelo filme (mL)	
Gráfico 04.	Histograma: desvios dos valores experimentais em	107
	relação aos valores preditos pelo modelo, para cada ensaio.	
Gráfico 05.	Gráfico de dispersão : valores preditos para o volume de	107
	Oxigênio absorvido pelo filme pelo modelo (linha contínua)	
	versus valores observados experimentalmente	
Gráfico 06.	Superfície de resposta para o volume de oxigênio absorvido	110
	pelo filme (mL) – VAR <sub>3</sub> , gerada através do modelo obtido,	
	representada pelos valores codificados das variáveis	
	independentes: umidade relativa e temperatura	

Gráfico 07. Superfície de contorno obtida pela projeção da superfície	111
de resposta no plano VAR <sub>1</sub> (Umidade relativa - %) <i>versus</i>	
VAR <sub>2</sub> (Temperatura - °C)	
Gráfico 08. Consumo de O <sub>2,</sub> Ensaio 1 (UR= -1;T= -1 )	114
<b>Gráfico 09.</b> Consumo de O <sub>2</sub> Ensaio 2 (UR +1;T=-1)	114
Gráfico 10. Consumo de O <sub>2</sub> Ensaio 3 (UR= -1 ; T= +1 )	114
<b>Gráfico 11.</b> Consumo de O <sub>2</sub> Ensaio 4 (UR= +1; T=+1)	114
<b>Gráfico 12.</b> Consumo de O <sub>2</sub> Ensaio 5 (UR= $-\alpha$ ; T= 0)	115
<b>Gráfico 13.</b> Consumo de O <sub>2</sub> Ensaio 6 (UR= + $\alpha$ ; T= 0)	115
<b>Gráfico 14.</b> Consumo de O <sub>2</sub> Ensaio 7 (UR= 0; T= $-\alpha$ )	115
<b>Gráfico 15.</b> Consumo de O <sub>2</sub> Ensaio 8 (UR= 0; T= $+\alpha$ )	115
<b>Gráfico 16.</b> Consumo de O <sub>2</sub> Ensaio 9 (UR=0; T=0)	116
<b>Gráfico 17.</b> Consumo de O <sub>2</sub> Ensaio 10 (UR= 0; T= 0)	116
<b>Gráfico 18.</b> Consumo de O <sub>2</sub> Ensaio 11 (UR=0; T=0)	116
Gráfico 19. Curvas de DSC (fluxo de calor versus temperatura)	119
para os filmes com 0, 1, 5 e 10% de incorporação de aditivos	
Gráfico 20. Cristalinidade do filme correspondente à quantidade (%) de	122
aditivo no filme: diminuição das propriedades de barreira	

### LISTA DE TABELAS

Páginas **Tabela 01 –** Quantidades de resina PEBD e *masterbatch* (com 50%) 66 de aditivo absorvedor de oxigênio) usadas na fabricação dos filmes ativos Tabela 02 – Sais utilizados para preparação de soluções saturadas e 74 faixas de umidade relativa geradas dentro das células de absorção, para intervalo de temperatura de 5 a 50°C. Fonte: norma ASTM E 104 – 02 **Tabela 03 –** Ensaios previstos no planejamento experimental fatorial 76 Completo Tabela 04 – Níveis das variáveis independentes: mínimo (-1), máximo 77 (+1), central (0) e axial  $-\alpha$  e  $+\alpha$  (-1,41 e +1,41 respectivamente). Tabela 05 – Matriz do planejamento fatorial composto: valores 78 codificados (mínimos (-1) e máximos +1), central (0) e axiais  $-\alpha$  (1,41) e  $+\alpha$  (+1,41) de cada variável independente. **Tabela 06 –** Resultados do teste inicial de hermeticidade feito para apenas 89 uma célula de absorção (volume total de 600 mL), ao longo de 32 dias (11 medidas): valores medidos da concentração de oxigênio em porcentagem volumétrica e em volume Tabela 07 – Parâmetros estatísticos associados aos resultados obtidos de 90 volume de oxigênio (mL) no interior da célula, para o teste de hermeticidade ao longo de 32 dias:  $\overline{X}$  - média dos valores medidos (medida de tendência central), e  $\sigma$  - desvio padrão e CV coeficiente de variação (medidas da variabilidade)

- Tabela 08 Parâmetros estatísticos associados aos resultados obtidos de92volume de oxigênio (mL) no interior das 13 células adicionais, parao teste de hermeticidade ao longo de 18 dias (medidas diárias):  $\overline{X}$  -média dos valores medidos (medida de tendência central), e  $\sigma$  -desvio padrão e CV coeficiente de variação
- **Tabela 09 –** Parâmetros estatísticos para os valores medidos, em triplicata, 93 de volume (mL) de oxigênio absorvido pelo filme (345 cm<sup>2</sup>), após 31dias, em condições de 100% de umidade relativa e temperatura de 25°C:  $\overline{X}$  – média do oxigênio absorvido (mL),  $\sigma$  desvio padrão e CV coeficiente de variação. Estão também apresentados  $\overline{X}_1$  - média da porcentagem volumétrica de oxigênio residual na célula (%) e  $\overline{X}_2$  – média da porcentagem volumétrica de oxigênio absorvida (%)
- **Tabela 10 –** Cálculo do volume livre da célula ocupado pelo oxigênio94dentro Frasco descontando-se os volumes da água e do filme
- Tabela 11 Valores reais e codificados das variáveis independentes: 96
  Temperatura (variável 1) e umidade relativa (variável 2), e valores da variável resposta, em termos de porcentagem volumétrica absorvida e volume (mL) de oxigênio absorvido, para os 11 ensaios do planejamento fatorial completo
- Tabela 12 Valores codificados das variáveis independentes e valor real
   98
   da variável resposta para os ensaios usados para o estudo
   dos efeitos das variáveis independentes e da interação entre
   elas na variável resposta

- Tabela 13 Valores dos efeitos principais das variáveis independentes
   99
   e de suas interações na variável resposta, obtidos através
   do *erro residual* (162,64)
- **Tabela 14 –** Valores dos efeitos principais das variáveis independentes100e suas interações, obtidos através do *erro puro* (3,21)
- Tabela 15 Resultados da determinação dos coeficientes de regressão 103 para obtenção do modelo (valores codificados), obtidos através do *erro residual* (11,41). C.R. é o coeficiente de regressão
- Tabela 16 Resultados da determinação dos coeficientes de regressão104para obtenção do modelo (valores codificados), obtidosatravés do erro puro. C.R. é o coeficiente de regressão
- Tabela 17 Resultados da determinação dos coeficientes da regressão 105 para otenção do modelo (valores codificados), obtidos tanto pelo erro residual como pelo erro puro <u>sem considerar</u> o parâmetro quadrático T(Q). *C.R.* é o coeficiente de regressão
- Tabela 18 Desvio dos valores do volume (mL) de oxigênio absorvido106pelo filme obtidos experimentalmente em relação aos valoresdeterminados pelo modelo (equação 8).
- Tabela 19 Tabela ANOVA, no intervalo de confiança de 95% obtida 109 para o planejamento experimental. S.Q é a soma quadrática, g.l. são os graus de liberdade, M.Q. as médias quadráticas e F<sub>calculado</sub> é o resultado de S.Q / M.Q., valor usado para comparação com o valor de F<sub>tabelado</sub> no teste F com os valores tabelados para regressão e para os resíduos

- Tabela 20 Resultados do volume (mL) de oxigênio absorvido de113forma cumulativa ao longo dos 31 dias, para os dias<br/>em que houve amostragem, para os 11 ensaios113
- Tabela 21 Resultados de Velocidade ou taxa de absorção de oxigênio 117 (volume de oxigênio absorvido (mL)/ dia), calculada para os 5 dias iniciais, Vabs (5) e para os 31 dias, Vabs (31), para os 11 ensaios
- **Tabela 22 –** Valores de Tg (faixa e média) e  $\Delta H_f$  obtidos para os filmes120como, 0, 1, 5 e 10% de incorporação do aditivo
- Tabela 23 Valores do ∆Hf corrigidos para cada filme aditivado e seu122correspondente grau de cristalinidade, considerando comoreferência os valores obtidos para o filme de PEBD puro

### **NOMENCLATURA**

- A angstron;
- $\overline{a}$  media dos valores;
- %T transmitância;
- %X<sub>c</sub> porcentagem de cristalização;
- $\sigma$  desvio padrão;
- (%O<sub>2</sub>)<sub>f</sub> concentração final de O<sub>2</sub> na célula (%);
- $(%O_2)_i$  concentração inicial de  $O_2$  na célula (%) (21%);
- $\Delta H_{100}$  variação de entalpia de fusão para resina 100% cristalizada, 277,1J/g;
- $\Delta H_f$  variação de entalpia de fusão;
- (L) parâmetro linear;
- $\mu$ m micrometro(10<sup>-6</sup>);
- (Q) parâmetro quadrático;
- ai valor das medidas;
- ASTM America Society for Testing and Materials;
- BHA butil hidroxianisol;
- BHT hidroxitolueno butilado;
- C. R. coeficiente de regressão;
- C. V. coeficiente de variação;
- CAP embalagem com atmosfera controlada;
- CMC carboximetilcelulose;
- CO<sub>2</sub> dióxido de carbono ou gás carbônico;
- DSC Calorímetro/calorimetria diferencial de varredura;
- ECHA copolímero de etileno-ciclohexenilmetil acrilato;

- EMCM terpolímero de etileno-metilacrilato-ciclohexenilmetil acrilato;
- EVA copolímero de etileno e álcool vinílico;
- EVOH copolímero de etileno / álcool vinílico;
- F teste F;
- FDA Food and Drug Administration;
- g. l. graus de liberdade;
- I intensidade de luz transmitida;
- I<sub>0</sub> intensidade de luz incidente;
- K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sulfato de potássio;
- KCI cloreto de potássio;
- L. C. limite de confiança;
- LiCI cloreto de lítio;
- LLDPE polietileno de baixa densidade linear;
- M.Q média quadrática;
- MAP embalagem com atmosfera modificada;
- Masterbatch concentrado composto de resina e aditivo;
- Mg(NO)<sub>3</sub> nitrato de magnésio;
- MgCl<sub>2</sub> cloreto de magnésio;
- MXD-6 poliamida;
- n número de medidas;
- N<sub>2</sub> gás nitrogênio;
- nm nanômetro  $(10^{-9});$
- O<sub>2</sub>TR transmissão de oxigênio;
- O<sub>ab</sub> oxigênio absorvido (cm<sup>3</sup>/ g);
- p probabilidade de significância, p-valor;

- PE polietileno;
- PEAD polietileno de alta densidade;
- PEBD polietileno de baixa densidade;
- PET poli (tereftalato de etileno);
- pH potencial hidrogeniônico;
- PP polipropileno;
- ppm partes por milhão;
- PVA poli (álcool vinílico);
- PVC poli (cloreto de vinila);
- PVdC poli (cloreto de vinilideno);
- $R^2$  coeficiente de determinação;
- Rpm rotações por minuto;
- S.Q. soma quadrática;
- SO<sub>2</sub> dióxido de enxofre;
- T temperatura (°C);
- t teste t
- TBHQ terc-butil hidroquinona;
- U.R. umidade relativa (%);
- UV ultravioleta;
- $V_{abs}(31)$  velocidade de absorção para 31 dias de análise.
- V<sub>abs</sub>(5) velocidade de absorção para 5 dias de análise;
- VAR 1 variável independente umidade relativa;
- VAR 2 variável independente temperatura;
- VAR 3 variável dependente oxigênio absorvido;
- V<sub>r</sub> volume real;

- Wad massa de aditivo usado para fazer a blenda (g) teste de capacidade;
- Wc massa total do compósito (g) teste de capacidade;
- Wr massa do filme colocado no frasco/célula (g) teste de capacidade;

### 1 INTRODUÇÃO

A vida de prateleira é o tempo requerido para um produto tornar-se inaceitável sob o ponto de vista sensorial, nutricional ou de segurança alimentar. Muitos produtos, especialmente alimentos, são sensíveis ao oxigênio, que é responsável por reações de oxidação e crescimento de microrganismos, causando a deterioração do produto e, assim, comprometendo sua vida de prateleira.

"A indústria de embalagem é hoje um dos setores mais importantes no mundo, embora somente agora comece a ser reconhecida e diagnosticada como um setor estratégico para a sociedade. [...] tudo leva a crer que os grandes fatores de influência para o segmento de embalagem nos próximos anos serão: o consumidor, os novos canais de distribuição e os aspectos ligados ao meio ambiente" (MADI, 2000).

Em 2000, Sarantópoulos, destacou a valorização pelo consumidor de aspectos relacionados a uma vida saudável, sua procura por produtos sem a adição de conservantes químicos e o reflexo desta procura nas tecnologias de produção e acondicionamento, que visam a produção de alimentos cada vez mais saudáveis e que garantam maior segurança alimentar (SARANTÓPOULOS, 2000).

A motivação fundamental para a realização deste trabalho reside em iniciar uma nova linha de pesquisa no Departamento de Tecnologia de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, explorando o desenvolvimento e caracterização de filmes poliméricos ativos com aditivos absorvedores de oxigênio os quais farão parte de sistemas de embalagens multicamadas (**ANEXO I**)

Constata-se na literatura uma falta discussão a respeito dos conceitos envolvidos em relação aos absorvedores de oxigênio, e a ausência de fortes evidências e comprovações sobre a real eficácia destes filmes, estando a maior parte das fontes disponíveis restrita a patentes. Não há na literatura informações, também, sobre a aceitação do consumidor, sobre os aspectos econômicos

envolvidos e o impacto ambiental destes novos produtos, e todas estas deficiências têm contribuído para a inibição do uso comercial destes produtos.

Vale ressaltar que esta nova linha de pesquisa com absorvedores de oxigênio virá agregar-se à linha de pesquisa mais geral existente no Departamento de Tecnologia de Polímeros: **FILMES POLIMÉRICOS ATIVOS PARA EMBALAGEM**, onde são desenvolvidos, sempre em colaboração com o Centro de Tecnologia de Embalagem do Instituto de Tecnologia de Alimentos (CETEA/ITAL), trabalhos de pós-graduação e iniciação científica, relativos a filmes ativos com adsorvedores de etileno para frutas e hortaliças, absorvedores de oxigênio e agentes antimicrobianos (FERNANDES, 2001, TUKADA, 2002, GONÇALVES e PERES,1999; CAMAÇARI e PERES , 1999, RODRIGUES e PERES, 2002; SANTOS *et al.*, 2003, SANTOS *et al.*, 2004 e ALMEIDA, *et al.*, 2004).

Este trabalho de dissertação de mestrado teve, portanto, como principais objetivos:

Realização de uma detalhada revisão bibliográfica sobre o estado da arte relativo às tecnologias disponíveis associadas ao uso de aditivos absorvedores de oxigênio em embalagem;

Confecção de filmes de polietileno de baixa densidade (PEBD) contendo várias concentrações de aditivo comercial absorvedor de oxigênio, a caracterização dos filmes ativos confeccionados, por exemplo, quanto à sua atividade absorvedora de oxigênio, transparência, grau de cristalinidade (que afeta a permeabilidade), homogeneidade de distribuição do aditivo no filme, dentre outras;

Adequação de metodologia de análise de composição gasosa do espaço livre para medidas de capacidade de absorção de oxigênio e velocidade de absorção de oxigênio em filmes ativos;

Construção de uma célula de absorção para uso nos ensaios de caracterização da capacidade de absorção de oxigênio e velocidade de absorção de oxigênio em filmes ativos;

Realização de um planejamento experimental composto2<sup>2</sup>, contendo
 11 ensaios para estudar a influência da umidade relativa e da temperatura no

volume de oxigênio absorvido e na velocidade de absorção de oxigênio pelo filme ativo, visando o desenvolvimento de um modelo e o estabelecimento de condições ótimas para a aplicação do filme.

Encontrar, através da metodologia de superfície de resposta, as condições de temperatura e umidade de maior desempenho do aditivo. Isso delimitará a aplicação da embalagem quanto ao tipo de produto a ser embalado e as condições de estocagem requeridas pelo produto.

### **1.1 PERDA DE QUALIDADE EM ALIMENTOS**

A vida de prateleira, nos produtos alimentícios, pode ser determinada e subseqüentemente controlada se o modo primário de deterioração é conhecido e manipulado.

Logo após o abate ou a colheita, produtos cárneos, hortaliças, legumes e frutas continuam a metabolizar. O estoque de carboidratos e gorduras é utilizado como fonte de energia através do ciclo metabólico oxidativo. Desde que os alimentos não tenham recebido nenhum processamento, os sistemas enzimáticos permanecem, em geral, intactos e ativos. Entretanto, o alimento segue o caminho da deterioração através do processo de senescência, já que o estoque de energia começa a se esgotar e os produtos metabólicos orgânicos de baixa massa molar acumulam-se nos tecidos, causando odores e sabores indesejáveis não comuns ao alimento, ocorrendo também, eventualmente, a modificação da textura original. Em determinado ponto, ocorre a deterioração microbiológica sobre a superfície do alimento, produzindo limo, descoloração e odores indesejáveis.

O crescimento de mofo é particularmente importante em produtos lácteos tais como queijo, e em produtos de panificação. Níveis de oxigênio de 0,1% ou mais baixos são requeridos para prevenir o crescimento de muitos bolores. O crescimento bacteriano e de leveduras pode ser um problema em alimentos com alta atividade de água, incluindo carnes e pratos prontos. Os filmes ou aditivos absorvedores de oxigênio podem impedir a deterioração oxidativa de sabor e cor em muitos alimentos (ROONEY, 1995).

Algumas frutas/hortaliças climatéricas podem ser colhidas antes das suas características ótimas serem atingidas. A sua qualidade melhorará ao longo de um curto período de armazenagem; mas elas irão eventualmente deteriorar a menos que alguns processos tais como: embalagem com atmosfera controlada (CAP) ou embalagem com atmosfera modificada (MAP) sejam usadas para retardar o processo de decomposição. Em CAP/MAP, a atmosfera ao redor do produto é modificada sob vácuo, por injeção de uma composição gasosa desejada ou, então, por alguma tecnologia de embalagem ativa. Estas tecnologias continuamente modificam a atmosfera dentro da embalagem, bem como interagem com a superfície do alimento.

Outras tecnologias, tais como alimentos pré-cozidos e a embalagem a vácuo, são empregadas para reduzir e evitar o aumento da carga microbiológica inerente ao produto e aumentar a sua vida de prateleira. Estes processos podem eliminar muitos dos microorganismos e inativar enzimas metabólicas. Entretanto, o alimento não está esterilizado, e os organismos e esporos resistentes ao calor podem estar presentes.

Por isso, a vida de prateleira é ainda limitada e existe um potencial para microorganismos patogênicos anaeróbicos crescerem, a menos que outras medidas sejam conduzidas, tais como o controle rigoroso de temperatura na distribuição e comercialização do produto.

Dentro da embalagem, em algum ponto crítico, quando o nível de oxigênio é muito baixo ou se o nível de CO<sub>2</sub> é muito alto, desencadeia-se o metabolismo anaeróbico e uma deterioração mais rápida de frutas e hortaliças. Existe uma composição gasosa específica, exatamente acima deste ponto crítico, que irá maximizar a vida de prateleira para cada vegetal, mas existe alta variabilidade desta composição entre os alimentos e dentro da mesma variedade de alimentos. Também, durante o metabolismo, o vapor de água é produzido e pode acumularse no espaço livre da embalagem, colaborando para um aumento na deterioração microbiana superficial, especialmente do mofo (LABUZA, 1989 e 1996).

Em embalagens alimentícias o oxigênio presente acelera a deterioração de muitos alimentos. Este oxigênio pode ser proveniente da permeação através do

material de embalagem, do ar aprisionado no alimento e no espaço livre da embalagem, de pequenos vazamentos devido à selagem deficiente, bem como da evacuação e/ou injeção de gás inadequadas. (ALLEN, 2002; KRUIJ, 2002).

O oxigênio pode causar o aparecimento de odores e sabores indesejáveis (por exemplo, o ranço resultante da oxidação de lipídeos), mudanças na coloração (por exemplo, descoloração dos pigmentos das plantas como clorofila e carotenóides e das carnes) e perda de nutrientes (por exemplo, oxidação da vitamina E, β-caroteno (pró-vitamina A), ácido ascórbico (vitamina C)). O oxigênio pode também facilitar o crescimento microbiano (por exemplo, bactéria aeróbica) e o crescimento de insetos. Tem, ainda, efeito considerável sobre a taxa de respiração e produção de etileno de frutas e hortaliças.

A remoção do oxigênio reduz os efeitos dos processos, descritos acima, e conseqüentemente, a aplicação de absorvedores de oxigênio resultará no aumento da vida de prateleira de vários alimentos, o que tem sido há muito tempo um alvo dos tecnólogos em alimentos.

A introdução da embalagem a vácuo e injeção de gás inerte tem fornecido soluções para alguns dos problemas de distribuição de alimentos sensíveis à oxidação (KRUIJ, 2002).

Processos fisiológicos (respiração de frutas e hortaliças frescas), químicos lipídeos), físicos (deterioração de pães). (oxidação de microbiológicos (deterioração por microorganismos) e infestações (por insetos) aos quais o produto embalado poderá ser submetido serão de fundamental importância na definição da embalagem ativa, que será projetada para preservá-los. Tais processos podem ser regulados de numerosas formas através da aplicação de sistemas de embalagens ativas apropriadas. Dependendo das exigências do embalado, a deterioração da qualidade produto pode ser reduzida significativamente. Desta maneira, o aumento da vida de prateleira do produto embalado pode ser conseguido. (KRUIJF, 2002).

#### **1.2 EMBALAGENS ATIVAS**

Mudanças na produção, distribuição, armazenagem e utilização de porções individuais do alimento, refletem o contínuo aumento nas exigências do consumidor para a melhoria de qualidade, aumento da vida de prateleira e conveniência dos alimentos embalados. (ROONEY, 1995). As tecnologias tradicionais estão alcançando seus limites relacionados ao aumento da vida-de-prateleira (KRUIJF, 2002). Os consumidores querem estar seguros de que as embalagens estão cumprindo a sua função de zelar pela qualidade, integridade, frescura e segurança dos alimentos. Para fornecer esta garantia e ajudar a melhorar o desempenho da embalagem estão sendo desenvolvidos e aplicados, em vários países, sistemas ativos inovadores e o conceito de embalagens inteligentes. (BRODY, 2001).

Nos EUA, Japão e Austrália, as embalagens ativas e inteligentes estão sendo sucessivamente utilizadas para aumentar a vida de prateleira ou monitorar a qualidade e a segurança dos alimentos. Na Europa, entretanto, somente uma pequena parte destes sistemas têm sido desenvolvidos e aplicados. Este atraso se deve, parcialmente, às restrições das regulamentações européias para materiais em contato com alimentos, que nem sempre podem acompanhar as inovações tecnológicas, e a proibição atual da aplicação de muitos destes sistemas (KRUIJF, 2002).

Uma série de efeitos pode ser obtida no interior das embalagens ativas, com a finalidade de se controlar a composição de gases e vapores ao redor do produto, o que determina sua velocidade de deterioração. Cada alimento tem seu próprio mecanismo de degradação, em função da sua composição, que deve ser entendido a fim de se especificar a embalagem ativa adequada à sua preservação. Portanto, com base no conhecimento da degradação de alimentos e das condições de estocagem é possível especificar as propriedades das embalagens ativas de maneira a se controlar o ambiente ao redor do produto e aumentar sua vida-de-prateleira (ROONEY, 1995; SARANTÓPOULOS, 1993).

Embalagens ativas e inteligentes podem ser definidas como:

• Embalagens ativas mudam as condições do alimento embalado para aumentar a vida de prateleira ou melhorar a segurança do alimento ou as propriedades sensoriais, enquanto mantém a qualidade do produto embalado;

 Sistemas de embalagens inteligentes monitoram a condição dos alimentos embalados para fornecer informações sobre sua qualidade durante o transporte e armazenagem (KRUIJF, 2002).

Exemplos de sistemas de embalagens ativas são aqueles que envolvem absorvedores de oxigênio, adsorvedores de etileno, reguladores de umidade interna, sistemas de remoção de contaminantes e de odores, sistemas de liberação de aromas e sabores, agentes antimicrobianos e emissores de antioxidantes (BRODY, 1995; VERMEIVEN, 1999; JOSHI, 2001).

Estes aspectos também indicam que as embalagens ativas são projetadas para corrigir deficiências que existem nas embalagens convencionais (ROONEY, 1995).

O uso de polímeros em embalagens em contato direto com o produto embalado, abre caminho para fornecer uma variedade de aditivos incorporados na matriz polimérica para alimentos via mecanismo de difusão (ROONEY, 1995).

### 1.3 EMBALAGENS ATIVAS ABSORVEDORAS DE OXIGÊNIO

Diferentes estudos têm mostrado que o principal fator a ser controlado para garantir a qualidade do produto embalado é a concentração de oxigênio dentro da embalagem (FOLTYNOWICZ, 2002).

O método mais apropriado de remoção de oxigênio de uma embalagem de alimentos depende da natureza do alimento, de seu processamento anterior, do maquinário de embalagem usado e da maneira como é distribuído.

Existem muitas aplicações atuais e em estudo para embalagens com absorvedores de oxigênio. A eficácia dos absorvedores de oxigênio tem sido

demonstrada para vários gêneros alimentícios, incluindo produtos de panificação, peixes e produtos cárneos. Entretanto, poucos resultados da investigação da química de filmes absorvedores de oxigênio têm sido publicados em periódicos científicos. Por outro lado numerosas patentes e alguns anais de conferências fornecem detalhes suficientes para permitir uma comparação dos sistemas descritos (KRUIJF, 2002).

Os saches podem ser uma forma altamente eficiente de absorvedor de oxigênio, mas sua natureza não favorece contato com alimentos líquidos ou, então, onde a adesão do sache ou cartão ao filme pode isolar o sache de áreas de entrada do oxigênio. Em tais situações, adequado ter o absorvedor no material de embalagem, permitindo uma exposição à superfície total do alimento para ser desoxigenado ou protegido do ingresso do oxigênio pela permeação através das paredes da embalagem.

A maioria dos sistemas absorvedores de oxigênio é projetada para ser adicionada em resinas poliméricas das embalagens na forma de concentrados de aditivos, e serem dispersos através do material (HERNANDEZ, 2000).

Estes sistemas representam as tecnologias em embalagens ativas mais investigadas e mais patenteadas. Até 1989, mais de 50 patentes envolvendo absorvedores de oxigênio foram concedidas em todo o mundo. De 1990 a 1994, mais de 20 novas patentes, relacionadas a esta tecnologia em particular, foram depositadas (KRUIJF, 2002).

Os pedidos de patente para polímeros absorvedores de oxigênio durante os anos 90 seguiram uma tendência que era evidente: sistemas não metálicos substituindo sistemas metálicos. Dispersões ou soluções de substâncias de baixa massa molar nos polímeros foram propostas em substituição à dispersão de absorvedores a base de ferro ou outros metais em polímeros, mas a alternativa mais atrativa e inovadora são os polímeros reativos.

O aumento do número de sistemas de base polimérica resulta de um crescimento substancial no interesse nestes sistemas absorvedores de oxigênio, não significando uma diminuição no número de aplicações em tecnologia de saches, que também é uma importante forma de utilização de absorvedores de

oxigênio. No entanto, por várias razões, incluindo a simplificação de linhas de operação de embalagens e para evitar o risco de consumidores inadvertidamente consumirem os absorvedores de oxigênio na forma de sache com o produto embalado, existe uma tendência em substituir estes sistemas absorvedores de oxigênio inseridos em embalagens (ROONEY, 1995).

Os benefícios esperados do uso de polímeros absorvedores de oxigênio ou de polímeros incorporados com absorvedores de oxigênio são: minimizar os custos dos materiais através do uso da quantidade de absorvedor condizente à necessidade, e manter a alta produtividade das linhas de empacotamento. Além disso, a possibilidade do tratamento individual dos problemas de distribuição de alimentos, também tem conduzido ao atual interesse em absorvedores de oxigênio em polímeros (ROONEY, 1995).

Os polímeros constituem integralmente ou parcialmente a maioria das embalagens primárias (em contato direto) de alimentos e bebidas e muitas pesquisas têm sido dedicadas à introdução de processos de embalagens plásticas ativas.

A maioria das formas de embalagem ativa envolve uma íntima interação entre o alimento e sua embalagem, assim, a camada interna que é frequentemente escolhida para ser ativa. E, em função da versatilidade, os filmes poliméricos constituem potencialmente o material de escolha para incorporação de ingredientes que são quimicamente ou fisicamente ativos.

Aditivos absorvedores de oxigênio, de baixa massa molar ou, então, suportados em cargas minerais adequadas, podem ser dissolvidos ou dispersos em uma matriz polimérica ou a própria embalagem ou camada ativa pode ser constituída de polímero absorvedor de oxigênio.

As barreiras ao oxigênio comumente encontradas podem estar na forma de uma barreira única (monocamada) de uma embalagem, como no caso de garrafas de Poli(tereftalato de etileno) - PET ou de Poli(cloreto de vinila) - PVC, ou jarras e canecas, mas são mais comuns compondo sistemas de embalagens multicamadas.

Os componentes absorvedores de oxigênio podem ser dispersos ou solubilizados em filmes de alta permeabilidade ao oxigênio tal como Polietileno - PE ou Poli(cloreto de vinila) plastificado - PVC plastificado, onde o absorvedor de oxigênio que está molecularmente disperso no polímero estará disponível para o oxigênio em sua totalidade. A vantagem particular de tais polímeros é que eles permitem uma rápida difusão do oxigênio e da água (em temperaturas elevadas) do espaço livre ou dos alimentos até os agentes ativos. Esta característica ajuda a compensar a desvantagem das composições de filmes poliméricos em comparação aos saches onde o pó absorvedor, cuja atividade normalmente está baseada na oxidação do ferro, tem uma grande área superficial exposta.

Uma limitação a qualquer estrutura polimérica na qual o componente reativo não está em contato íntimo com o espaço-livre da embalagem é o tempo requerido para o oxigênio se difundir para o sítio das reações. Isto é particularmente relevante no caso de alimentos resfriados ou congelados, pois com a diminuição da temperatura não só é reduzida a taxa da reação de absorção, mas também a permeabilidade do oxigênio no polímero. Estas mudanças na taxa, entretanto, são paralelas à correspondente diminuição na taxa de crescimento de microorganismos e de reações de degradação do alimento.

A alta permeabilidade ao oxigênio e ao vapor de água de poliolefinas permite que eles sejam usados como meio de reação para a captura do oxigênio em laminados ou co-extrusados (ROONEY, 1995;BRODY, 1995).

A permeabilidade do meio polimérico no qual ocorrem reações nem sempre é uma variável limitante da taxa de absorção de oxigênio. Dependendo da química envolvida, a reação de oxidação pode ser inerentemente lenta, como o uso de sulfitos cristalinos em temperatura ambiente ou a reação pode requerer a presença de uma espécie adicional como a oxidação de ferro.

A permeabilidade ao oxigênio e ao vapor de água de camadas poliméricas pode ser limitante no sistema de camada mista sulfito/acetato descrita na patente de FARREL e TSAI, 1985. Neste caso a água é necessária em quantidade substancialmente maior que o oxigênio para dissolver o acetato de potássio

deliqüescente (capaz de absorver água do meio, dissolvendo-se) em cuja solução se dissolve e reage com o oxigênio (ROONEY, 1995).

Uma tentativa de superar qualquer limitação sobre a taxa de absorção pela taxa de permeabilidade da camada polimérica tem sido o uso de polímeros microporosos tais como polímeros poliolefínicos não-tecidos. Vários sulfitos podem ser mantidos em uma camada fibrosa encaixados entre, por exemplo, uma camada de alumínio, e uma segunda de um plástico ou de papel com uma permeabilidade ao oxigênio maior que 7000 ml/m<sup>2</sup>/dia.atm.

A incorporação de absorvedores de oxigênio em materiais de embalagens requer que estes sistemas não sejam afetados pelo contato anterior com o oxigênio. O sistema deve ter, então, um mecanismo de ativação.

Vários destes mecanismos têm sido descritos tais como adição de um reagente no interior da embalagem, fornecimento de água como solvente ou agente de expansão durante o empacotamento, exposição contínua à luz como fonte de energia desencadeando uma reação em cadeia (por exemplo, auto-oxidação) ou foto-redução de um absorvedor precursor sob uma rápida exposição à luz.

Diferente da maioria das outras formas de embalagens ativas, os filmes absorvedores de oxigênio devem ser estáveis em ambientes atmosféricos ricos em oxigênio antes do seu uso. Isto tem apresentado um problema às formulações químicas de tais sistemas e surpreendentemente poucos métodos de ativação aparecem em literaturas de patentes ou em práticas comerciais (ROONEY, 1995).

Em alguns casos a ativação pode não ser necessária se a embalagem é preparada imediatamente antes do seu enchimento. Tal sistema de embalagem incluiria uma garrafa de cerveja moldada a sopro, o que freqüentemente ocorre no local do enchimento com a bebida. Assim o catalisador e o substrato oxidável podem ser mantidos separados até a garrafa ser soprada, como no processo OxBar, desenvolvido pela CMB Technologies plc (ROONEY, 1995; JOSHI, 2002).

O uso de polímero como meio onde se dispersam ou se dissolvem absorvedores de oxigênio impõe uma severa limitação sobre o número de reações que podem estar envolvidas no processo, ao passo que moléculas do tamanho do oxigênio e da água podem difundir-se e migrar para o alimento através da matriz polimérica.

Por exemplo, o uso de absorvedores de oxigênio que envolve a oxidação de ferro incorporados em polímeros tem sido um desafio, pois é necessário verificar se quebra das partículas de ferro na oxidação ocorre tão livremente em uma matriz polimérica como em forma de pó em saches.

Aparentemente sistemas simples baseados na incorporação de reagentes absorvedores de oxigênio de baixa massa molar no polímero podem apresentar problemas regulatórios. O controle da reatividade do oxigênio pelo uso de uma etapa de ativação, tal como o uso de luz ultravioleta, parece oferecer uma maneira conveniente de superar tal limitação. O controle de subprodutos da reação, e especialmente de migrantes potencialmente tóxicos, está sendo, atualmente, visto como um dos mais importantes desafios (BRODY, 2001).

Fatores como: o sistema de absorção de oxigênio adotado, a capacidade do absorvedor e a taxa de absorção afetam significantemente o projeto, a configuração e o desempenho da embalagem completa. São necessárias discussões direcionadas em como fazer o melhor uso das tecnologias de absorção de oxigênio em aplicações e aos fatores que precisam ser considerados na construção de tais embalagens (ALLEN, 2002).

Vários fatores têm impacto sobre um resultado bem sucedido no campo dos sistemas poliméricos absorvedores de oxigênio:

Efeito da química de absorção sobre as propriedades mecânicas do polímero;

Acesso do co-reagente (agente de ativação), tal como água, aos reagentes de absorção;

Limitação da taxa de absorção pela permeabilidade ao oxigênio dos polímeros envolvidos;

 Transparência comprometida pela dispersão de sólidos em polímeros;
Reação prematura se a química não é ativável por uma ação externa;

Migração através da camada do polímero interno de quaisquer componentes de baixa massa molar, subprodutos, ou reações destes dentro do produto. (BRODY, 2001).

# 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

# 2.1 SISTEMAS ABSORVEDORES DE OXIGÊNIO

#### 2.1.1 SISTEMAS A BASE DE ANTIOXIDANTES

Os antioxidantes tradicionais têm sido incorporados em materiais de embalagens há muitos anos. Estes são aplicados para retardar a oxidação lipídica através de sua reação com produtos intermediários da oxidação, por exemplo, interrompendo reações em cadeia de radicais livres,

Em 1986, Rho *et al.* mostraram que revestindo a superfície interior de uma embalagem de filme de polietileno com terc-butil hidroquinona (TBHQ), a vida de prateleira de espaguetes embalados aumentou. Miltz *et al.*, 1988, pesquisadores do Technion-*Israel Institute of Technology* demonstraram que quando o hidroxitolueno butilado (BHT) foi incorporado em um filme de polietileno de alta densidade, a vida de prateleira de cereais de aveia embalados aumentou. Estes pesquisadores afirmaram que a aplicação destes antioxidantes em filmes plásticos de embalagem foi mais efetiva que a adição dos mesmos antioxidantes diretamente em alimentos.

Uma patente concedida em 1969 à *W. R. Grace and Company,* descreveu a incorporação de antioxidante lipídico n-propil galato em materiais de embalagens plásticas flexíveis termoformáveis feitas com poliolefinas como polietileno e polipropileno e especificamente para filmes de poli(cloreto de vinilideno) - PVdC. O antioxidante pode ser incorporado em estruturas de duas a três camadas, estando, por exemplo, o antioxidante entre as camadas de PVdC. Outros antioxidantes citados foram: butil hidroxianisol (BHA), BHT e o ácido dehidroguarético, dentre outros, com preferência ao n-propil galato.

Os antioxidantes foram incorporados sobre a superfície do filme na forma de uma solução líquida na qual o solvente usado foi o polipropileno glicol, glicerol

ou óleo comestível, onde o antioxidante no solvente foi retido entre duas camadas de filme.

A concentração antioxidante/mistura entre as camadas era de 1 a 30 mg/ft<sup>2</sup> de gramatura. Esta estrutura objetivava reduzir a permeabilidade do filme ao oxigênio e foi aplicada a queijos. Esta patente é uma das poucas citando antioxidantes convencionais e está entre as publicações mais antigas descrevendo a incorporação de antioxidantes em estruturas de filmes multicamadas.

Valyi, em 1977, indicou o emprego de um antioxidante em uma estrutura multicamada plástica semi-rígida na forma de copo. O termo "absorvedor" foi usado para descrever um material capaz de se ligar (absorver/adsorver) a materiais líquidos e gasosos. Valvi sugeriu uma estrutura multicamada de barreira ao oxigênio de maior desempenho como consegüência de múltiplos materiais atuando juntos. As camadas propostas incluíam um plástico externo, de alta barreira, e um plástico interno, de baixa barreia a gases, com o absorvedor uniformemente dispersado dentro destas camadas ou entre elas. O objetivo foi reduzir a permeabilidade ao oxigênio da estrutura total. O absorvedor antioxidante citado incluía BHA e n-propil galato. A inovação de Valvi, muito publicada na focalizou principalmente barreiras plásticas multicamadas época, е termoformáveis (BRODY, 2001).

## 2.1.2 SISTEMAS A BASE DE SULFITOS

Os sulfitos, ou antioxidantes secundários, e seus análogos têm sido empregados como absorvedores de oxigênio por muitas décadas. Uma patente bastante antiga (Carnation & Co, 1958) descreveu o uso de sal de sulfito com sulfato de cobre como um catalisador para absorção de oxigênio. O sulfito de sódio e seus auxiliares em pó foram colocados em um sache separado. A mistura removeu 8,5 cm<sup>3</sup> de oxigênio em 5 horas. Se espalhadas dentro de filme, as partículas poderiam reagir sem a presença de água devido ao íntimo contato com o alimento. Além disso, em pó, a um tamanho de partícula razoavelmente

pequeno, poderiam ser incorporados em um filme polimérico (BRODY, 2001; LABUZA e BREENE, 1989).

Yoshikawa *et al.*, 1977 apresentaram um sistema similar de absorvedor de oxigênio baseado em sulfito que pode remover 13 cm<sup>3</sup> de oxigênio em 10 horas. Os agentes poderiam ser outros metais além do cobre, incluindo o estanho, chumbo, cromo, níquel, cobalto, paládio e platina. A patente afirmou que o sistema poderia ser usado para prevenção da oxidação de gorduras e óleos, alimentos secos, crus e frescos de todas as categorias e produtos farmacêuticos. Suas afirmações se referiam à composição de absorvedores não para a utilização, assim não indicou o uso do produto diretamente incorporado nos materiais de embalagens (BRODY, 2001).

Em 1965, propostas foram feitas para introduzir bissulfitos dentro de saches para consumir o oxigênio livre de embalagens de ovo e leite integral em pó, tomate desidratado, gorduras comestíveis e óleos, nozes e outros alimentos. Uma molécula de bissulfito pode consumir um átomo de oxigênio formando um bissulfato. Metabissulfitos foram propostos como alternativas aos sulfitos (Bloch, 1965; BRODY, 2001; ROONEY, 1982b).

Uma partícula de bissulfito, por si, não absorve oxigênio em grande quantidade, sendo assim, foi incorporado a um suporte com grande área superficial tal como um carvão ativado ou sílica gel aumentando efetivamente a área de superfície do bissulfito. Para um aumento adicional na eficácia do bissulfito, um metal pesado ativado com sais de ferro e sulfatos ferrosos e cloros foi proposto. O absorvedor não poderia estar em contato físico com o produto, e estar em um recipiente onde os gases possam difundir. A remoção do oxigênio não é instantânea, mas é rápida no início, diminuindo assim que a quantia de oxigênio é diminuída (BRODY, 2001).

Em 1977, foi concedida à *Scholle Corporation* uma patente descrevendo um material flexível, multicamada, contendo um composto de sulfito para reagir com o oxigênio. O sulfito é incorporado à uma embalagem na forma de um líquido retido entre as camadas flexíveis do material de embalagem. O próprio fluido pode ser sulfito, bissulfito, metassulfito ou hidrossulfito. Além disso, embora a camada

exterior tenha baixa permeabilidade ao oxigênio o líquido interior reagirá com qualquer oxigênio que entre do meio externo, evitando sua entrada ao interior da embalagem. A embalagem foi destinada para líquidos como vinhos, molho de tomate e ketchup (SCHOLLE, 1977; BRODY, 2001).

Qualquer absorvedor de oxigênio que produza um subproduto como dióxido de enxofre é visto com preocupação, pois resíduos deste composto podem exercer efeito alérgico.

Uma patente foi concedida à United *Kingdom's Metal Box Company*, em 1980, para uso de metassulfito de sódio e carbonato de sódio na rolha de uma garrafa de vinho para liberar dióxido de enxofre e funcionar como um absorvedor de oxigênio. Esta rolha era formada por copolímero de EVA moldado por injeção no qual o dióxido de enxofre, dióxido de carbono, e vapor de água são produzidos para preencher espaços livres dentro do material de EVA. Este SO<sub>2</sub> residual e o vapor de água, retidos no espaço livre, reagem com o oxigênio que permeia (THROP, 1980).

A American Can Company e associados receberam patentes sobre a incorporação de sulfitos absorvedores de oxigênio dentro de estruturas plásticas (Farrel e Tsai, 1987). Estas patentes objetivavam latas plásticas multicamadas termoestáveis, com múltiplas camadas de polipropileno, copolímeros de EVA como camada barreira, e camadas adesivas co-injetadas e moldadas por sopro. A mistura também incluía uma camada de plástico contendo um dessecante para absorver preferencialmente vapor de água que interfere na capacidade de absorção de oxigênio do EVA que é sensível à umidade.

Em desenvolvimentos anteriores de embalagens absorvedoras de oxigênio, o absorvedor, sem proteção completa, reagia diretamente com o oxigênio no ar e assim seria ineficaz. Neste conceito, a umidade que passa do produto de dentro do material de embalagem durante o processo é o agente ativador. Tal absorvedor se trata de um sulfito de potássio, um sal deliqüescente que reage com o oxigênio somente no estado úmido. O sulfito de potássio pode ser usado sozinho ou em conjunto com outros sais deliqüescentes que podem atuar em baixas umidades relativas.

O sulfito de potássio é citado como um absorvedor de oxigênio que pode ser prontamente ativado pelas altas umidade e temperatura do processo de *retorting*; após o preenchimento e selagem da embalagem, ela é aquecida à 125°C, para cozimento/pasteurização do alimento tendo também estabilidade térmica suficiente para passar, sem modificações, através dos processamentos de termoplásticos.

O sulfito de potássio é indicado no uso de embalagens flexíveis (camada interna de EVA entre duas camadas por poliolefinas como o PP, por exemplo) estando disperso na matriz polimérica de polietileno de alta densidade ou estar próximo à camada de poliolefina (BRODY, 2001).

Uma patente, em 1993, da *W. R. Grace e Company* discutiu sobre o uso de isoascorbatos e sulfitos como absorvedores de oxigênio nos vedantes plásticos de tampas de garrafas. O objetivo desta patente foi remover o oxigênio do espaço livre de vidros e mesmo de garrafas plásticas e ainda reduzir significativamente ou eliminar a quantidade de oxigênio que permeia através da embalagem. Talvez a relevância desta patente tenha sido a idéia de incorporação direta de absorvedor de oxigênio seco em um material termoplástico (BRODY, 2001).

Um exemplo anterior de dissolução de um sal foi patenteado por Farrel e Tsai, em 1987. Eles incorporaram uma mistura de acetato de potássio e cristais de sulfito de sódio entre a camada barreira e uma embalagem flexível termoestável laminada, o sistema continha ao todo cinco camadas.

O acetato de potássio é deliqüescente e absorve água suficiente para dissolver quando a embalagem de alimento é aquecida. O sulfito de sódio dissolve-se na solução de acetato de potássio e reage com o oxigênio, vindo do alimento, que se difunde para esta solução. A permeabilidade do laminado ao vapor de água pode aumentar até 1000 vezes de 21°C a 121°C. O sulfito reage com o oxigênio de acordo com a reação:

 $2 \text{ Na}_2 \text{SO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ Na}_2 \text{SO}_4$ 

Um processo como este que requer calor e alta umidade é, de fato, limitado aplicações que envolvam processos *retorting* ou substancial tratamento térmico de alimentos embalados (ROONEY, 1995).

# 2.1.3 SISTEMAS A BASE DE GLICÓIS E AÇÚCARES

A patente, da *Mitsubishi Gás Chemical Company* (Sugihara *et al.*, 1993) apresentou compostos não ferrosos que atuam como absorvedores de oxigênio:

1,2 – glicóis tais como etileno ou propilenoglicol, substância alcalina,
e um composto de metal de transição tal como o ferro, cobalto, ou haletos de níquel e sulfatos;

• 1,2 – glicóis, substância alcalina, e um composto fenólico como catecol ou ácido tânico (ácido digálico) ou uma quinona como a benzoquinona funcionando como um catalisador;

- Glicerina e uma substância alcalina;
- Açúcares tais como sorbitol, xilitol ou manitol.

Estes materiais, também usados para evitar o uso de metais que podem disparar detectores de metais, são misturados e colocados em saches permeáveis a gases, que são inseridos em embalagens de alta barreira a gases. O arroz integral e artigos de padaria estão entre os produtos que podem ser embalados usando este sistema absorvedor de oxigênio. Nem a velocidade nem a capacidade de absorção foram comparadas com absorvedores alternativos (BRODY, 2001).

## 2.1.4 SISTEMAS A BASE DE ÁCIDOS GRAXOS INSATURADOS

Foi concedida, em 1978, uma patente à companhia farmacêutica americana *E. R. Squibb* sobre o uso de óleos tais como óleo de linhaça (altamente insaturado) como um absorvedor de oxigênio em uma embalagem permeável a gás. Uma esponja plástica porosa é mergulhada no glicerídeo e então colocada dentro de uma cápsula protetora permeável ao gás. Uma quantidade de óleo de linhaça variando de 0,002 a 0,02 cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup> de ar foi indicada ser suficiente para reagir com todo o oxigênio dentro do recipiente, sendo geralmente usado em garrafas ou *blisters* plásticos pré-formados com tampas de alumínio termosseláveis (BRODY, 2001).

Objetivando a absorção de oxigênio dentro de embalagens de produtos tais como metais ou peças eletrônicas (sujeitas à corrosão), uma patente da *Mitsubishi Gás Chemical* (Inoue *et al..*, 1994) descreveu o uso de ácidos graxos insaturados ou hidrocarbonetos lineares insaturados como absorvedores de oxigênio.

Tais compostos são descritos como tendo alta capacidade de absorção de oxigênio durante longos períodos. Os absorvedores de oxigênio são colocados em saches permeáveis ao gás.

Os compostos preferenciais foram hidrocarbonetos tais como isopreno, butadieno, e esqualeno. Catalisadores a base de ferro e sais de cobalto podem ser incorporados, e suportes como carvão ativado e zeólito foram empregados. Os dados apresentados indicaram que o tempo necessário para atingir uma concentração de oxigênio de 0,1% na embalagem se encontra na faixa de 9 a 15 horas. Os absorvedores são capazes de manter sua atividade, pelo menos, ao longo de 74 dias, em temperatura ambiente. Nenhuma indicação foi dada sobre subprodutos da oxidação de ácidos graxos insaturados, os quais geralmente causam mau cheiro (BRODY, 2001).

As origens do uso de ácidos graxos insaturados e seus análogos foram expressas em uma patente anterior sobre os próprios absorvedores de oxigênio (Inoue e Komatsu, 1990). Os compostos citados foram ácidos graxos insaturados

e seus análogos: oléico, linoléico e linolênico, e ácido araquidônico, contido em óleos de linhaça e tungue (internacionalmente conhecido como "*tung oil*" ou "*wood oi*l").

Sais de transição metálica como os à base de ferro, cobalto e níquel foram sugeridos para acelerar a oxidação. Os ácidos graxos insaturados foram misturados com compostos alcalinos como carbonatos ou bicarbonatos para capturar os compostos de odor indesejáveis formados pela reação entre o ácido graxo e oxigênio. A concentração de oxigênio dentro de uma embalagem poderia ser reduzida a menos que 0,1% dentro de 24 horas.

Os compostos absorvedores de oxigênio, citados acima, podem formar blendas com os termoplásticos comuns em embalagens: poliéster, polietileno, polipropileno, poliestireno e EVA. Estes podem ser fabricados via processos comuns como co-extrusão, formação de filme por evaporação de solvente (*casting*), revestimento por extrusão, e os recipientes mais rígidos podem ser fabricados através da moldagem por injeção ou estiramento ou por moldagem a sopro (BRODY, 2001).

As patentes sugeriram uma taxa de absorção de oxigênio de 0,5 cm<sup>3</sup>/g/dia em temperatura ambiente, com capacidade até mesmo maior que 5,0 cm<sup>3</sup>/g/dia. Pode-se citar, dentre os exemplos, uma estrutura multicamada de filme coextrusado e estirado por sopro de 0,0762 mm consistindo de 0,0254mm a 0,0381mm de EVA e uma segunda camada de 90% de 1,2-polibutadieno sindiotático e neodecanoato de cobalto e um fotoiniciador à base de benzofenona.

Este filme é capaz de absorver oxigênio em uma taxa de 450 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> em temperatura ambiente. Esta e sucessivas patentes são possivelmente a base para o filme OS1000 absorvedor de oxigênio introduzido em 1998 pela Cryovac<sup>®</sup> Stealth (COOK, 1999; BRODY, 2001).

O uso de auto-oxidação de ácidos graxos para absorver oxigênio foi comprovado, mas neste processo parece também ocorrer formação dos mesmos produtos de oxidação voláteis que são indesejáveis aos alimentos. Alguns pedidos de patentes descrevem o uso de adsorvedor, em saches, para se ligarem a odores voláteis gerados.

A *Mitsubishi Gas and Chemical Company* tem provado que alumina ativada, sílica gel ou carvão ativado absorvem quaisquer odores formados na oxidação de ácidos graxos ou de óleos catalisados por compostos de transição metálica na presença de bases alcalinas (Inoue e Komatsu, 1988). A Toppan Printing Company (1992) propôs uma composição similar envolvendo a adição de argila ativada. O benefício destes sistemas é a independência da água para a reação (BRODY, 2001).

#### 2.1.5 SISTEMAS A BASE DE ENZIMAS

Estas proteínas macromoleculares exibem duas características notáveis além do fato de ocorrerem naturalmente e serem encontradas em sistemas vivos. Sua primeira característica é o poder catalítico.

Em sua essência, as enzimas permitem sistemas vivos realizarem reações que não ocorreriam normalmente ou ocorreriam sob velocidades tão baixas que não teriam significância prática.

A segunda característica importante das enzimas é sua especificidade, que ocorre sob duas formas distintas: tipo de reação química e a especificidade para o reagente ou substrato. Conseqüentemente, para cada reação química que ocorre em sistema biológico, existe uma única enzima requerida para a produção ótima dos produtos da reação.

As enzimas aceleram a taxa na qual o equilíbrio químico é alcançado, mas não alteram a proporção das concentrações de equilíbrio dos produtos em relação aos reagentes. Assim como os catalisadores, as enzimas não modificam as condições de equilíbrio.

O novo ou diferente estado de transição é o complexo *enzima-substrato* (ESC) onde o reagente torna-se associado ou ligado à enzima livre no centro ou sítio reativo, seguido pela liberação do produto que gera a enzima livre novamente. Esta, agora, está, mais uma vez, disponível para combinar com outra molécula de reagente e repetir o processo.

Enzimas são proteínas cuja reatividade é muito sensível à temperatura. Em temperaturas baixas, a reatividade catalítica das enzimas pode ser temporariamente ou permanentemente interrompida.

Embalagens ativas empregando uma ou mais enzimas envolvem a incorporação na estrutura do material de embalagens de enzimas específicas, em muitos casos, da mesma maneira que a incorporação de um ou mais aditivos químicos para criar a embalagem ativa. As diferenças-chave são: a enzima não é mudada pela reação e pode continuar a funcionar indefinidamente, contudo sua reatividade é vulnerável à variações na temperatura, pH, etc. e a faixa de condições ambientais para a enzima funcionar é relativamente estreita. Por este motivo, são necessárias técnicas especiais para incorporar enzimas dentro de material de embalagens (ROONEY, 1995).

Sendo as enzimas, catalisadores biologicamente específicos, para funcionar dentro de um material de embalagem, a enzima precisar ser imobilizada, ou ser colocada em uma posição estática onde ela possa funcionar por um período indefinido. O substrato, reagente ou constituinte deve ser circulado anteriormente no local para produzir uma reação. Embora muitas reações enzimáticas, originadas em suas incorporações em materiais de embalagens possam ser compreendidas, somente um número relativamente pequeno tem sido aplicado em base prática sendo o maior exemplo a remoção de oxigênio por meio do sistema glicose oxidase e catalase.

Este sistema e suas ações têm sido investigados por muitas décadas. O sistema de reações de glicose/oxidase nas embalagens surgiu quase simultaneamente com a idéia de proteger os alimentos secos do escurecimento fenólico de através da remoção do oxigênio residual. Desde que o peróxido de hidrogênio altamente reativo é produzido pela glicose oxidase, este deve ser removido pela catalase, que quebra a molécula em água e oxigênio. Este conceito foi levado à prática empregando saches porosos de uma mistura de enzimas, onde estas reagiam vagarosamente com o oxigênio residual.

Durante a década de 80, o interesse pelas enzimas como sistemas absorvedores de oxigênio cresceu com o enzimologista Dr. John Budny. Este

propôs e, em alguns casos, avaliou fisicamente, o sistema glicose oxidase/catalase para remover o oxigênio. Ele testou enzimas imobilizadas no interior de estruturas de embalagens para catalisar reações de produtos contidos em embalagens (BUDNY, 1989 e 1990; BRODY e BUDNY, 1995).

Um mol de glicose consome um mol de oxigênio. Para alcançar a concentração zero de oxigênio em uma embalagem de 500 ml de espaço-livre é necessário 0,0043 (0,78g) mol de glicose. As variáveis mais importantes são velocidade de reação enzimática, a quantidade disponível de glicose, e a taxa na qual o oxigênio entra na embalagem. O peróxido de hidrogênio é quebrado na presença da catalase. Um mol de glicose reage, então, com 0,5 mol de oxigênio, assim diminui a efetividade global do sistema.

Desde que o peróxido de hidrogênio é um agente oxidante muito bom, o qual é tão indesejável quanto o oxigênio, é preciso adicionar ao sistema a catalase para quebrar o peróxido de hidrogênio.

O conceito de incorporação de enzimas na estrutura de um material de embalagem foi primeiramente descrito em uma patente de 1956 (SARETT e SCOTT, 1956). Na patente, as enzimas glicose oxidase e catalase em uma solução foram aderidas à camada com um adesivo solúvel em água tal como o poli(álcool vinílico) -PVA, amido, caseína, ou carboximetilcelulose (CMC). O revestimento da enzima deve entrar em contato com a umidade do produto que garante que a reação de redução do oxigênio aconteça. Os sistemas podem ser aplicados a queijos, manteigas e alimentos congelados sujeitos ao escurecimento fenólico.

Scott, da *Fermco Laboratories*, publicou em artigo sobre a remoção enzimática do oxigênio de embalagens de alimentos (SCOTT, 1958), que descreve enzimas que foram incorporadas em materiais de embalagens ou introduzidas em saches. Este trabalho foi a primeira publicação sobre o uso de saches de absorvedores de oxigênio em embalagens.

O sistema de incorporação de enzima na forma de revestimento ocorreu com o uso de enzima seca utilizada em embalagens para queijos processados. A deposição de enzimas foi na forma de solução ou incorporação em uma mistura

de amido seco antes de pulverizar a superfície do material de embalagem. Quando a enzima seca e inativa carregar a umidade do produto, esta se ativa e se torna um interceptor de oxigênio suficiente para controlar a formação do escurecimento.

O produto OXYBAN consiste de uma mistura de glicose oxidase seca, catalase, solução tampão a ser colocada em pequenos pacotes no qual o sistema reagiria com o oxigênio em embalagens, por exemplo, de café torrado e moído.

Mais tarde, Scott e Hammer (1961) estudaram sobre saches absorvedores de oxigênio com enzimas para desoxigenação do interior de embalagens. Usando o mesmo sistema glicose oxidase - catalase descrito anteriormente, os pesquisadores chegaram a um mecanismo comercialmente viável. Dentre os problemas que foram enumerados seguem: área superficial do absorvedor de oxigênio para a reação na fase gasosa, necessidade de umidade para a ativação do sistema, necessidade de neutralizar o ácido glucônico, desativação enzimática e estrutura do material de embalagem para passar oxigênio, mas não a umidade. O problema do ácido glucônico foi eliminado com a solução tampão de fosfatos.

Um ponto interessante foi o uso de glicose oxidase, que conduziu a um aumento na quantidade de peróxido de hidrogênio, o qual, ao mesmo tempo, retardou a taxa de consumo de oxigênio. Os produtos inicialmente beneficiados pelo sistema foram: leite em pó, batata em grânulos e sorvete.

Um pedido de patente da Finlândia (LEHTONEN *et al.*, 1991) descreveu um sistema onde a enzima, por exemplo, foi incorporada em um material de embalagem com uma camada externa impermeável ao gás e uma camada interna permeável. A camada com a enzima que consome o oxigênio foi colocada entre as duas camadas plásticas do filme.

Um outro trabalho (LABUZA e BREENE, 1989) descreveu uma tecnologia similar de revestimento de filmes plásticos com glicose oxidase - catalase, sendo o sistema enzimático ativado pela umidade do alimento.

O pedido de patente de Lehtonen detalhou sobre uma embalagem de estrutura flexível contendo um sistema de enzimas em uma fase líquida retida entre filmes (espessura de 12  $\mu$ m). O filme externo era de poliamida (Nylon) ou

poliéster revestido por PVdC, e o filme interno, permeável a gases, seria de polietileno. As enzimas foram oxidases da família de oxirredutase, usando oxigenases e hidroxilases, que ligam o oxigênio a uma molécula oxidável. A solução de enzima continha uma solução tampão e um estabilizador.

Os filmes produzidos pela aplicação em substratos foram empregados também como filmes para tampas ou como camadas termoformáveis para fundos de embalagens tipo bandejas.

Com o aumento da temperatura, a permeabilidade a gases de materiais de embalagens aumenta o que também aumenta a habilidade do sistema enzimático em reduzir o oxigênio de 20,9% no ar para cerca de 1% em temperatura ambiente em um dia.

Budny, 1989, sugeriu em seu trabalho um outro sistema com duas enzimas envolvendo glicose oxidase e a catalase para interceptar o oxigênio e aplicou a tecnologia de enzimas em embalagens ativas para melhorar o conceito de remoção de oxigênio. O produto líquido, embalado em polietileno co-extrusado, revestido com papel cartão, reagiu com glicose na parede da embalagem para formar gluconato. O peróxido de hidrogênio resultante foi enzimaticamente reagido com a catalase para produzir oxigênio e água que retorna ao produto líquido contido.

Ernst (1991), em outra patente descreveu uma mistura enzimática de glicose - glicose oxidase em um suporte poroso em suporte ácido de sílica (carbonato de cálcio, fosfato hidrogenado de cálcio, carbonato de magnésio, ou carbonato hidrogenado dissódico podem ser empregados como suportes ou aceleradores de reação). Neste caso, o absorvedor de oxigênio pode estar no interior de saches.

De 30 a 40° C, a glicose oxidase pura tem uma taxa de consumo de oxigênio de cerca de 150.000  $\mu$ L/h/mg. Dispersando a enzima em uma concentração de 1,0 mg/m<sup>2</sup> sobre o filme, seria equivalente à reação com todo oxigênio que entra através de um filme com uma alta permeabilidade de cerca de 18.000 ml/dia/m<sup>2</sup> (ROONEY, 1995; BRODY, 2001).

Tal sistema seria especialmente aplicável se o custo da enzima não fosse tão alto. Sendo assim, até que dados suficientes sejam coletados sobre a taxa de utilização de oxigênio e a tolerância do alimento à pressão parcial do oxigênio, torna-se difícil estimar a quantidade necessária de enzima e o nível de oxigênio desenvolvido para fornecer uma estimativa econômica.

Uma vantagem do uso de enzimas em embalagens flexíveis de poliolefinas é que tanto o polipropileno quanto o polietileno são bons substratos para imobilizar enzimas; desta forma eles poderiam ser, facilmente, equivalentes ou melhores que a folha de alumínio ou o EVOH laminado e a um preço menor.

Deve-se notar que todos os dados de enzimas são para altas atividades de água. Não existem dados sobre a atividades da glicose oxidase como uma função da atividade de água, mas sabe-se que a atividade enzimática diminuirá com a diminuição na atividade de água do produto.

Ao contrário disso, KRISTEIN e KUEHN, 1981, sugeriram que a impregnação da superfície de materiais de embalagens com a glicose oxidase é uma das quatro principais chaves da aplicação da indústria de alimentos para esta enzima no futuro.

Um fator desconhecido é o quão estável a enzima será sobre o filme ao longo do tempo. Wehnert *et al..*, em 1985, relatou que a glicose oxidase ligada a uma superfície plástica sofreu uma perda de 50% em atividade em 2 a 3 semanas e seguida por pequena perda durante as próximas 4 semanas. Hartmeier e Tegge, em 1979, relataram sobre uma preparação igualmente estável em uma matriz gel-gelatina endurecida com glutaraldeído e formaldeído. Estes últimos são aditivos não aprovados para alimentos, mas podem ser permitidos para uso na preparação de filmes de embalagens.

Os japoneses têm feito muitos trabalhos sobre a ligação de enzimas à quitosana, um carboidrato polimérico insolúvel de casca de crustáceos. KASUMI *et al.*, 1977, descreveu perda de 70% na atividade da enzima pela ligação da glicose oxidase.

ATALLAH e HULTING, em 1980, relataram que as reticulações da glicose oxidase com o glutaraldeído produzem uma preparação insolúvel em água com maior estabilidade.

WASSERMAN e HULTEN (1980) apresentaram que a glicose oxidase imobilizada sobre polietilenamina suportada em contas de vidro reteve de 78 a 87% da atividade e eram mais estáveis à inativação pelo calor. Isto sugere que alguns tipos de pasteurização para aumentar a vida de prateleira poderiam ser usados sem inativação da enzima.

GREENFIELD e LAWRENCE, em 1975, estudaram a imobilização da glicose oxidase sobre suporte de argila usando glutaraldeído. Atividades moderadas (20 a 50%) foram encontradas. Herring *et al..*, em 1972, apresentaram resultados de perda da atividade sobre superfície de alumina.

Qualquer aplicação de enzima requer, além de um inibidor microbiano (por ser proteína, serve de nutriente para microorganismos) (LEVENIA *et al.* 1973), a correta quantidade de liberação de glicose por dia para a enzima reagir. Para não diminuir a taxa de absorção, é necessário ter uma grande quantidade de substrato para a proporção de enzima. Para uma vida de prateleira desejável de 60 dias, cerca de 10 a 15 g/m<sup>2</sup> são necessários. O substrato também pode ser incorporado como micro-cápsulas que controlariam a liberação de glicose ou o alimento pode ser mergulhado no açúcar (solução de glicose).

Além da glicose oxidase mencionada previamente, outras enzimas têm potencial. Um exemplo destas outras enzimas é a etanol oxidase, que oxida etanol a acetaldeído. Esta enzima tem sido extensivamente usada por sua habilidade em detectar etanol em linhas de gases, essencialmente porque ela reage com etanol no estado vapor. A idéia seria similar àquela para glicose oxidase, isso é, a enzima seria ligada sobre um filme ou colocada dentro de sache, micro-cápsulas ou o próprio filme, seria usado para controlar a liberação de álcool (LABUZA *et al.*, 1989).

HOPKINS *et al.*, 1991, descreveu uma embalagem na qual álcool oxidase ou extrato celular de células de *Pichia pastoris* contendo álcool oxidases são as enzimas usadas para absorção de oxigênio em alimentos secos. Um substrato alcoólico adequado que está presente no produto ou será introduzido na embalagem é exigido para remover o oxigênio do espaço-livre da embalagem (ROONEY, 1995).

Um sache absorvedor de oxigênio disponível comercialmente, baseado nas reações catalisadas por enzimas é o sistema BIOKA, sistema apropriado para embalagens com atmosfera modificada (MAP) ou controlada (CAP) (BRODY, 2001).

#### 2.1.6 SISTEMAS A BASE DE FERRO

Os absorvedores de oxigênio que possuem maior significância comercial são os de base metálica que através da formação de agentes redutores metálicos ativos capturam o oxigênio no interior da embalagem convertendo-o a um óxido estável. O sistema mais convencional é formado pelo óxido de ferro que é oxidado ao estado férrico (ferro ferroso) (BRODY *et al.*, 2001).

A oxidação do ferro na presença de eletrólitos tem sido bastante adaptada à tecnologia em saches em várias patentes que descrevem a incorporação do pó de ferro tratado, finamente particulado, tornando-o assim mais disponível, e que passa ao estado de óxido quando exposto em condições apropriadas de umidade, ligando-se efetivamente ao oxigênio no processo. Este pó é acondicionado dentro de filmes poliméricos com alta permeabilidade ao oxigênio (por exemplo, nãotecidos) (ALLEN, 2002).

Quando a embalagem é exposta à alta umidade e elevada temperatura a taxa de transmissão de água do alimento ou de uma fonte externa pode ser suficiente para dissolver o reagente assim permitindo que a oxidação ocorra rapidamente.

As principais vantagens dos saches de base ferro incluem o poder de reduzir os níveis de oxigênio a valores inferiores a 0,01% (100 ppm), que são significantemente mais baixos que os níveis residuais de oxigênio conseguidos por

embalagens com atmosfera modificada (0,3 - 3%) e ainda têm uma maior capacidade de absorver o oxigênio que outros sistemas do gênero.

Sob condições estequiométricas, 1g de ferro ferroso consome 3,36 x 10<sup>5</sup>L de oxigênio se o ferro estiver em uma solução e totalmente disponível, e, por esta característica, é considerado o material absorvedor de oxigênio mais eficaz em uso comercial.

Assumindo selos herméticos, a quantidade de ferro ferroso que deve ser usada depende do nível inicial de oxigênio no espaço livre, a quantidade de oxigênio dissolvido no alimento ou em bebida, e a taxa de permeabilidade do filme ao oxigênio (BRODY *et al.*, 2001).

Os absorvedores de base metálica podem existir em outras formas além de saches (forma mais comum), como, por exemplo, adesivos impregnados de absorvedor, aderidos às paredes internas da embalagem (normalmente chamados de etiquetas/rótulos) e que diminuem a probabilidade de acidental ingestão, mas não são tão efetivos quanto os saches por conterem menos ferro para reagir com o oxigênio. Podem também estar inseridos/incorporados nas tampas ou no próprio material de embalagem, através da dissolução ou dispersão na matriz polimérica (como aditivos de extrusão) ou ainda o absorvedor pode estar ligado à parede interior da embalagem por termofusão (BRODY, 2000; BUTLER, 2002; KRUIJ, 2002; ROONEY, 1995).

Vários fornecedores demonstraram melhora significante na vida de prateleira com o uso de saches absorvedores de oxigênio. Por exemplo, pães apresentam crescimento de mofo em temperatura ambiente no ar em 4 ou 5 dias, enquanto que com saches em embalagens, a vida de prateleira livre de mofo pode ser maior que 45 dias.

Para um filme de poliéster de 0,0762 mm com uma taxa de transmissão de oxigênio de 4 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/dia, um sache contendo 1g de ferro ferroso deveria ser capaz de manter a permeação ao oxigênio durante 84 dias para uma embalagem com área de superfície de 1m<sup>2</sup>. Este resultado supõe que a taxa de oxidação ao estado férrico é mais rápida que a taxa de difusão do oxigênio dentro da embalagem.

Ao invés de sache, esta quantidade de ferro pode ser espalhada sobre uma área de superfície inteira de um filme se este estiver retido suficientemente para não entrar em contato com o alimento, como tem sido feito pela *Multisorb Technologies* ou formalmente, Multisorb Desiccants em seu produto FreshMax<sup>®</sup> e o Ageless na forma de rótulo/adesivo desenvolvido pela *Mitsubishi Gas Chemical*.

Pode ser destacado que uma atmosfera livre de oxigênio em alimentos com atividade de água maior que 92% pode ser conduzido a um crescimento de microorganismos patogênicos anaeróbicos tais como *Clostridium botulinum*. Assim, o uso de saches sob certas condições pode ser perigoso se a temperatura não é mantida em 3°C (36°F) ou abaixo. Vários pesquisadores têm demonstrado que embalagens de peixe não processado, contendo saches, apresentaram rápido desenvolvimento de toxina botulismo em peixes sem necessariamente exibirem sinais de deterioração (BRODY, 2001).

Os problemas comuns a estes absorvedores de oxigênio relacionam-se à transferência de odores e/ou sabores estranhos ao produto, ao uso crescente de detectores de metal em linhas de produção de alimentos e ao colapso das embalagens devido à eliminação do oxigênio do espaço-livre. Além dos problemas acima é preciso que esteja claramente rotulado "Não ingerir" devido à possibilidade de toxidade se o conteúdo do sache ser acidentalmente consumido (BRODY, 2001; SARANTÓPOULOS, 1993).

Os absorvedores de oxigênio em saches foram introduzidos ao mercado Japonês, em 1978 (ROONEY, 1995). Hoje são comercialmente desenvolvidos pela *Mitsubishi Gas Chemical* Japonesa sob a marca Ageless<sup>®</sup>, mas estão também disponíveis em outras marcas e outros fornecedores.

Os saches absorvedores de oxigênio estão disponíveis em tamanhos que podem reagir com 20 ou 2000 cm<sup>3</sup> de oxigênio, baseando no uso de embalagens com permeabilidades não maiores que 20 cm<sup>3</sup>/m2/dia. Outros tipos de Ageless<sup>®</sup> funcionam melhor em altas atividades de água e tem taxas de reação mais rápidas (zero a dois dias) com a mesma capacidade de absorção de oxigênio. A atividade de água do alimento deve ser alta para fornecer umidade suficiente para o ferro oxidar, ou um outro meio ou ativação deve ser empregado.

Há exemplos que não absorvem oxigênio até sua exposição em atividade de água superior que 85% e também podem ser manuseados se mantidos secos. Outros tipos requerem que eles sejam manuseados em uma atmosfera com baixa concentração de oxigênio antes que eles comecem a reagir imediatamente (BRODY, 2001).

Abe e Kondoh (1989) recomendaram que o Ageless (saches) fossem usados em embalagens com uma taxa de transmissão de oxigênio menor que 20 ml/m<sup>2</sup>/atm/dia. Tal requerimento, portanto, excluem os polímeros comuns termosseláveis e camadas finas de barreiras mais inferiores como PET e o Nylon 6 (ROONEY, 1995).

Além do Ageless existem outros absorvedores de oxigênio comerciais a base ferro como ATCO<sup>®</sup> (Standa Industries, França) e as séries Freshilizers (Toppan Printing, Japão), Vitalon<sup>®</sup> (Toagosei Chem. Industry Co., Japan), Sansocut (Finetec Co., Japan) e Freshpax<sup>®</sup> (Multisorb Technologies, Inc., USA).

Desenvolvimentos recentes de sistemas integrados incluem etiquetas absorvedoras de oxigênio tais como Freshmax<sup>®</sup> (Multisorb Technologies, Inc., USA), Ageless e ATCO<sup>®</sup>, e incorporação de absorvedores de oxigênio em vedações para tampas em cervejas e garrafas de bebidas não alcoólicas tais como o Smartcap (Zapata Industries, EUA) e o Daraform (W. R. Grace & Co., EUA) (BRODY, 2001).

Um outro exemplo deste tipo de absorvedor de oxigênio é O-Buster, da HSIAO SUNG NON de Taiwan, aqui no Brasil representado pela DIDAI Tecnologia Ltda. Este compreende um composto químico a base de óxido de ferro e zeólito na forma de sache, possui dimensões para capacidades de absorção de oxigênio desde 100 mL a 4000 mL (DIDAI TECNOLOGIA LTDA) e apresenta rápida atividade chegando a baixas concentrações de oxigênio logo no primeiro dia de uso.

#### 2.1.7 SISTEMAS A BASE DE PALÁDIO

As primeiras embalagens absorvedoras de oxigênio apresentavam um sistema multicamada descrito em 1970 (KUHN *et al.*, 1970) e em 1976 (WARMBIER e WOLF, 1976). Estes sistemas foram baseados no trabalho anterior de King (KING, 1955) e Abbott (ABBOTT *et al.*, 1961) que aplicaram o metal paládio à superfície interior de tampas de latas. As latas foram injetadas com misturas de hidrogênio (8%)/nitrogênio para dar uma mistura na qual o oxigênio residual pudesse reagir com hidrogênio para formar água sobre a superfície do paládio (ROONEY, 1995).

A tecnologia de absorção de oxigênio composta por paládio/gás hidrogênio da *American Can Company* derivou de duas patentes anteriores atribuída a *Universal Oil*. Nestas patentes, o catalisador paládio foi disperso sobre alumina (óxido poroso de alumínio) e seco. Foi empregado acima de 0,5% de paládio por peso de alumínio. O catalisador pode estar em sache em embalagens seláveis para alimentos ou incorporado nas paredes da embalagem na proporção de cerca de 2g por 0,246 m<sup>3</sup> de recipiente. O gás do espaço livre é uma mistura contendo cerca de 5% de hidrogênio e nitrogênio em balanço (BRODY, 2001).

A versão foi um material flexível chamado de Miraflex 7<sup>™</sup>. Os pesquisadores notaram que a reação de absorção produzia água, a qual tinha que ser removida, pois os conteúdos eram freqüentemente secos. Concentrações de oxigênio tão baixas quanto 0,001% puderam ser mantidas ao longo de seis meses.

Uma patente em 1981 da *Ethyl Corporation* (KING, 1981) descrevia quase que o mesmo catalisador de paládio como fez a empresa anterior: a incorporação em um vedante para tampas de garrafas ou jarras. Um aspecto interessante deste trabalho é a incorporação do catalisador finamente dividido blendado em poliolefinas. Esta embalagem é separada do interior da embalagem por uma camada de ionômero permeável ao oxigênio e também uma camada de dessecante (BRODY, 2001).

A reação do hidrogênio com o oxigênio residual sobre o paládio foi estudada ainda por Hayashi (HAYASHI *et al.*, 1986) que metalizou a vácuo o filme de poliéster em 2,5x10<sup>-4</sup> moles de Pd/m<sup>2</sup> e laminou este em PEAD. Um saco feito deste laminado foi preenchido com 500 ml de uma mistura de hidrogênionitrogênio 8:92% em volume, esta camada foi efetiva em catalisar a conversão do oxigênio em água, reduzindo o conteúdo de oxigênio de 3 – 4 para 0,4% em 1 dia. Devido ao custo deste processo, seria apropriado seu uso em embalagens de itens de alto valor agregado (sondas para um analisador de oxigênio) embora a produção de uma camada de metal mais delgado pudesse mudar economias futuras (ROONEY, 1995).

A aplicação deste processo de embalagem por King (1955) e Abbott (ABBOTT *et al.,* 1961) foi particularmente bem sucedida por remover oxigênio do leite em pó enlatado. O hidrogênio contido na corrente de gás é limitado em 7% ou menos para evitar riscos de explosão.

Existem muitas variáveis em cada um dos processos acima. Por exemplo, a água necessária ou como um reagente ou para romper micro cápsulas pode vir do próprio alimento como descrito no processo Oxyguard da *Toyo Seikan Kaisha* Lta e em uma grande variedade de patentes, ou poderá ser fornecida de uma pequena quantidade de vapor no caso de embalagens plásticas termoestáveis que são processadas em cerca de 120°C. Neste caso a permeação de vapor de água pode ser suficiente do lado de fora da embalagem bem como do próprio alimento e o calor é também um ativador para desencadear o processo (ROONEY, 1995).

# 2.1.8 SISTEMAS A BASE DE SAIS METÁLICOS

A incorporação de um sal metálico e um agente de complexação em micro cápsulas em um filme metálico é descrita em uma patente de 1992 (ZENNER *et al..*, 1992). Na exposição do filme a uma atmosfera de alta umidade relativa, como no espaço livre de alguns alimentos embalados, as micro-cápsulas ao absorvem água, incham e rompem-se. No rompimento, ocorre a mistura do agente de

complexação e do sal sob condições úmidas. A presença da forte aproximação é equivalente à remoção de oxigênio por meio de uma reação irreversível.

A reação do oxigênio com um complexo metálico pode envolver, também, uma fraca ligação coordenada sem converter o íon metálico a um estado maior de oxidação.

O ácido ascórbico e o ácido isoascórbico reagem prontamente com o oxigênio, mais rapidamente em alto pH. O uso de um sal metálico destes sais é descrito em muitas patentes. O uso de ácido ascórbico e seus sais ou seus isômeros é o princípio das tampas absorvedoras de oxigênio da *W. R. Grace and Co e Zapata Inc* em algumas garrafas de cerveja, sob o nome de Smart Cap, e independentemente pela *W. R. Grace and Company* e sob o nome de Daraform (HOFELDT e WHITE, 1989; ROONEY, 1995).

Este processo depende da presença de água no alimento ou bebida e da presença de ácido ascórbico ou um sulfito metálico tal como sulfito de sódio. O processo é agora comercial e segue a patente de Farrell e Tsai (1985) os quais patentearam o sistema de um sulfito sozinho, ou uma mistura com acetato de potássio, entre as camadas de uma estrutura de embalagem flexíveis que são termoestáveis ou, como são conhecidas, *retortable pouch* (ROONEY, 1995).

Alguns absorvedores que incluem ácido ascórbico ou seus sais minimizam o problema do colapso da embalagem pela liberação de gás carbônico, compensando a descompressão. Nesses sistemas também não há o inconveniente de uso de detectores de metal, porém podem ocorrer problemas de sabores e/ou odores estranhos ao produto (SARANTÓPOULOS, 1993).

A *Amoco Chemicals* apresentou um sistema tendo como suporte a resina, Amosorb<sup>®</sup>2000, que consistia em componentes absorvedores de oxigênio ativados por água. Em suas patentes a *Amoco* descrevia o uso de ferro na presença de eletrólitos e modificadores de pH em filmes poliméricos, a composição de seu sistema não foi revelada, entretanto, declaravam-se seus componentes como sendo substancias reconhecidas como seguras nos EUA. A camada absorvedora era separada do alimento por uma camada selante de pelo

menos 12,5 mm de espessura em estruturas de filmes plásticos e 25 mm de espessura em folhas laminadas em multicamadas.

Em junho de 2000, a tecnologia do absorvedor de oxigênio Amosorb<sup>®</sup>2000 foi adquirida pela *Ciba Specialty Chemicals Corporation*, sob o nome comercial de Ciba<sup>TM</sup> Shelfplus<sup>TM</sup> O<sub>2</sub> – 2400 (resina base de polietileno para filmes soprados) e Ciba<sup>TM</sup> Shelfplus<sup>TM</sup> O<sub>2</sub> – 2500 (resina base de polietileno para embalagens termicamente estáveis), ambos com quantidade finita de absorção de oxigênio.

O Amosorb<sup>®</sup> e o Shelfplus<sup>TM</sup> O<sub>2</sub> são da família de concentrados granulados (peletes - *masterbatches*) de absorvedores de oxigênio poliméricos direcionados a plásticos para processamento. Estes concentrados são indicados para serem incorporados a estruturas de embalagens, incluindo paredes laterais de recipientes rígidos, filmes flexíveis, e tampas de para fechamento de garrafas e vasilhas.

A estrutura resultante não só absorve o oxigênio inicialmente presente e/ou gerado dentro da embalagem, mas também retarda a permeação do oxigênio através da embalagem. A embalagem contendo o absorvedor de oxigênio pode ser processada usando equipamentos convencionais. O Amosorb<sup>®</sup> 2000 foi efetivo em absorver oxigênio em uma grande variedade de temperatura, de 4°C para alimentos refrigerados, a 22°C para alimentos mais estáveis nesta temperatura, a 130°C para evitar a oxidação do alimento durante o processo *retorting.* 

Três séries de Amosorb<sup>®</sup> eram disponíveis: Amosorb<sup>®</sup> 1000, Amosorb<sup>®</sup>2000 e Amosorb<sup>®</sup>3000. O primeiro era usado para embalagens que passavam por tratamento altas temperaturas, aplicações em embalagens semirígidas para alimentos. O segundo agora Ciba<sup>TM</sup> Shelfplus<sup>TM</sup> O<sub>2</sub> – 2400 e O<sub>2</sub> – 2500 se destina a aplicações de alimentos *retorting* ou não e para os refrigerados. Já o terceiro da série é um poliéster modificado (copoliéster reciclável) que pode ser moldado por sopro ou por injeção para fazer garrafas ou jarras em aplicações para bebidas e alimentos sensíveis ao oxigênio. Este material foi empregado como recheio em garrafas de poliéster para cervejas que foram introduzidas comercialmente por um breve período durante o ano de 1999.

A camada, na qual o absorvedor de oxigênio, Amosorb<sup>®</sup> ou Shelfplus<sup>TM</sup> O<sub>2</sub> é misturado, é separada do alimento embalado por uma camada que entra em contato direto com o alimento. O Amosorb<sup>®</sup>2000 é termicamente estável em temperaturas tão altas quanto 260°C para extrusão de poliolefinas, e o Amosorb<sup>®</sup>3000 em temperaturas mais altas para extrusão de PET. A faixa de processamento do Shelfplus<sup>TM</sup> O<sub>2</sub> -2400 é de 240°C e do Shelfplus<sup>TM</sup> O<sub>2</sub>- 2500 é de 220 a 250°C.

Desde que muitas estruturas de filmes para embalagens de alimentos são multicamadas (**ANEXO I**), o Amosorb<sup>®</sup> ou o Shelfplus<sup>TM</sup> O<sub>2</sub> podem ser incorporados dentro de uma das camadas do sistema.

O Amosorb<sup>®</sup> também é indicado para alimentos refrigerados por ser eficaz a 4°C. A taxa de absorção do Amosorb<sup>®</sup> aumenta com o aumento da temperatura. Assim, os alimentos tornam-se mais susceptíveis à oxidação e requerem mais proteção contra o oxigênio em altas temperaturas.

Desde que materiais de embalagens de barreiras ativas têm capacidade finita de absorção de oxigênio, eles requerem proteção ao oxigênio do lado externo da embalagem para que tal capacidade não seja atingida rapidamente (BRODY, 2001).

Enquanto elevadas temperaturas e alta umidade têm sido usadas como vantagem na pesquisa de FARREL e TSAI (1985), o efeito da temperatura sobre o desempenho do absorvedor de oxigênio em filmes de base polimérica tem sido relatado somente em casos raros.

A *W. R. Grace* (1994) investigou o efeito de baixas temperaturas sobre a oxidação catalisada por metal do 1,2- polibutadieno sindiotático. Verificou-se que este polímero, e certos outros polímeros de baixa cristalinidade com temperatura de transição vítrea abaixo de  $-15^{\circ}$ C absorvem pelo menos 10 ml/m<sup>2</sup>/dia de O<sub>2</sub> a 10°C ou menos. O sistema descrito apresentou funcionamento a 0°C (Rooney, 1994).

A patente de SPEER e ROBERTS (1993) descreve um sistema envolvendo a oxidação do poli (1,2 – butadieno) que exibe uma alta taxa de

absorção de oxigênio e parece ser direcionado ao mercado, pois estes filmes exibem transparência, propriedades mecânicas e características de processamento similares as apresentadas pelo polietileno, e, além disso, mantêm estas características mesmo após ter absorvido oxigênio em toda sua capacidade (Speer e ROBERTS, 1993; ROONEY, 1995).

Outros exemplos de sistemas absorvedores de oxigênio que podem ser incorporados em embalagens são: o Oxyguard (Toyo Seikan Kaisha, Japão) e o Oxbar™ (Carnaud Metal Box, Reino Unido) (Crown Cork & Seal) para recipientes multicamadas em PET rígido (JOSHI, 2002).

## 2.1.9 SISTEMAS ATIVADOS POR LUZ UV

As investigações mais antigas envolvendo reação de oxigênio ativada por luz UV em filmes poliméricos homogêneos foram descritas nos anos de 1979 e 1981 (ROONEY e HOLLAND, 1979; ROONEY, HOLLAND e SHORTER, 1981; ROONEY, 1981; ROONEY, 1982).

Esta técnica aproveita a facilidade de excitação do oxigênio de seu estado não excitado a seu primeiro estado de excitação singlete (espécies reativas de oxigênio), criados a partir de compostos susceptíveis à foto-redução (ROONEY, 1995; ALLEN, 2002; ROONEY, 1994).

Os sistemas que vem sendo desenvolvidos para uso (ou uso futuro) em revestimentos, laminações ou camadas plásticas adicionais com alta permeabilidade ao oxigênio são normalmente ativados por um dos seguintes mecanismos:

# A. EXPOSIÇÃO CONTÍNUA À LUZ

Algumas reações de oxidação que não ocorrem quando o oxigênio está em seu estado não excitado podem ocorrer por processos de foto-sensibilização, o qual envolve transferência da energia de luz visível ao oxigênio por intermédio de um pigmento. Um filme polimérico pode ser o meio para estas reações de absorção de oxigênio foto-sensibilizados.

Tal filme deve conter um pigmento foto-sensibilizador e um composto rico em elétron oxidável denominado como aceptor de oxigênio singlete.

O processo de absorção do oxigênio ocorre quando o filme é irradiado com luz UV, visível ou infravermelho próximo, de comprimento de onda apropriado. Os passos no processo dentro de uma matriz de filme polimérico são apresentados abaixo:

$D \rightarrow {}^{hv} * D$
$^{*}D \rightarrow ^{3}D$
$^{3}D + O_{2} \rightarrow D + ^{1}O_{2}$
$A + {}^{1}O_{2} \rightarrow AO_{2}$
$^{1}O_{2} \rightarrow O_{2}$
* D → D

Quando um foto-sensibilizador apropriado, D, absorve luz (hv) este é excitado a um estado singlete de alta energia e curto período de vida, \*D, o qual em grande parte se converte ao estado excitado triplete de maior tempo de vida, <sup>3</sup>D.

Nesta forma o pigmento pode passar a excitação ao oxigênio pelo processo de transferência de energia triplete - triplete. O oxigênio, vindo do espaço livre da embalagem, que se difunde dentro do polímero (por exemplo) precisa vir muito próximo ao oxigênio excitado. O período de vida do oxigênio singlete está na ordem de 10 – 1000 micro segundos. Assim, para tal processo ser útil à matriz polimérica (tal como uma camada interna de um laminado) precisaria

ser muito permeável ao oxigênio. O que torna a permeabilidade do filme polimérico um fator determinante da taxa de absorção.

Uma vez excitado ao seu estado singlete, o oxigênio pode reagir com qualquer aceptor rico em elétrons, A, presente na matriz polimérica na qual eles se encontram, em uma distância em que o oxigênio singlete pode difundir antes que ele retorne ao seu estado não excitado. O processo ocorre somente dentro do período de vida do sensibilizador excitado e do oxigênio singlete e assim requer contínua iluminação.

Esta química tem sido usada em laboratório como um processo de absorção de oxigênio onde a matriz polimérica é, por exemplo, acetato de celulose ou etil celulose. Os sensibilizadores incluem eritrosina ou meso-tetrafenilporfina e os aceptores são bis(furfurilideno)pentaeritritol e ácido ascórbico (BRODY, 2001; ROONEY, 1995).

## **B. BREVE EXPOSIÇÃO À LUZ**

A exposição contínua de uma embalagem à luz coloca uma restrição sobre a maneira na qual a maioria dos alimentos precisaria ser estocada e distribuída. Há ainda o problema, inerente a todos os sistemas absorvedores de oxigênio, do uso de compostos reativos ao oxigênio que sejam estáveis ao processamento térmico do material de embalagem o qual ainda está em estudo.

Rabek e Ranby (1975) demonstraram como um sal de metal de transição e um foto-sensibilizador dispersos em um plástico causam a ele degradação uma vez exposta a luz do sol por alguns dias. Esta forma de foto-degradação envolve uma substancial extração de hidrogênio da cadeia polimérica juntamente com a formação de hidroperóxido, particularmente no átomo de carbono terciário. A quebra imediata da ligação do hidroperóxido conduz a formação de grupos cetônicos e grupos aldeídicos os quais se tornam foto-sensibilizadores adicionais ou resultam em cisões na cadeia polimérica. É na prevenção da última reação que existe a oportunidade para o desenvolvimento de polímeros absorvedores de oxigênio. A absorção do oxigênio incluindo a oxidação de polímeros impregnados com sais de metais de transição foi descrita por SPEER *et al.* (1993). O processo de oxidação é ativado por uma rápida exposição à luz de comprimentos de onda menores que 750 nm. O uso opcional de um foto-sensibilizador é descrito para aumentar a taxa de ativação particularmente na presença de uma antioxidante.

Assim como em processos de polímeros foto-degradáveis, a química envolve iniciação do processo de radical livre sobre cadeias poliméricas pelas mudanças no estado de oxidação do íon de transição metálica. A reação redox sobre a cadeia polimérica envolve também a extração de hidrogênio do polipropileno ou polietileno ou então o oxigênio ataca a ligação dupla no caso do poli(1,2-butadieno).

O hidroperóxido formado pela reação de cada radical livre polimérico ou por ataque direto sobre o polímero decompõe-se para formar cetonas, aldeídos, peróxidos ou ácidos carboxílicos, em alguns casos com a cisão da cadeia. No caso do poli(1,2-butadieno) é objetivo localizar a oxidação na cadeia lateral contendo a dupla ligação. SPEER *et al.* (1993) cita que este polímero retém suas propriedades físicas mesmos quando a maior parte ou todos os seus grupos oxidáveis reagiram. Uma vez que esta é uma auto-oxidação típica e que é também termicamente ativada, o polímero precisa ser estabilizado contra prematura iniciação na extrusora ou máquina de moldagem na fabricação da embalagem.

Os antioxidantes fornecem esta proteção. A quantidade de antioxidante é escolhida para fornecer esta proteção e também para retardar a reação de autooxidação da cadeia por um período selecionado entre a ativação e o preenchimento da embalagem. A remoção do antioxidante do polímero provavelmente aumenta a probabilidade da formação de contaminantes devido à oxidação irrestrita do polímero.

A maneira quel estes sistemas podem ser usados é particularmente extensa, mas sugere-se laminar ou co-extrusar a camada reativa com uma camada barreira ao oxigênio. Tal aplicação seria apropriada para muitos processos de embalagens tais como estocagem de queijo, castanhas e carnes em cortes.

O uso de tais composições em baixas temperaturas, devido à estocagem de carnes e queijos, requer que a camada reativa seja prontamente permeável ao oxigênio. SPEER e ROBERTS (1993) especificaram que as composições contendo seus componentes oxidáveis devem ser largamente amorfas e tenham temperatura de transição vítrea abaixo de -15°C.

Exemplos de absorvedores integrados que são ativados sob luz UV usados em embalagens são: o Zero<sub>2</sub>™, descrito como sendo um ingrediente integrado na cadeia polimérica de materiais de embalagem poliméricos (PE, PP e PET), desenvolvido pela *CSIRO* e vendido pela *Southcorp Packaging* (Austrália) e Cryovac OS 1000.

Foi desenvolvido um sistema absorvedor de oxigênio polimérico que absorve oxigênio, em embalagens com atmosfera modificada, e também serve como uma barreira total ao oxigênio quando ativado, sendo o filme transparente e independente de umidade reduzindo os níveis de oxigênio, em embalagens com atmosfera modificada, de 0,5% a 1,0%, para menos que 500 ppm em sete dias. Suas camadas consistiam de três componentes primários: um polímero poliolefínico oxidável, um fotoiniciador, e um catalisador. O polímero oxidável é o componente responsável por se ligar às moléculas de oxigênio. O fotoiniciador absorve a radiação ultravioleta e fornece a energia para iniciar a reação. O catalisador ajuda a aumentar a taxa de reação de absorção. A Cryovac aparentemente reconheceu que a reação de seu sistema na absorção de oxigênio pode produzir subprodutos que podem causar mau cheiro ou serem tóxicos se migrarem através do polímero para dentro dos alimentos. Este projeto foi encerrado em 2000 (BRODY, 2001).

A tecnologia de absorção de oxigênio da *Chevron Chemical*, desenvolvida desde a década de 90, é baseada em uma reação projetada para remover o oxigênio sem gerar subprodutos (problema que muitos polímeros oxidáveis apresentam) e se degradam recebendo uma molécula de oxigênio, dividindo-se em componentes menores. Estes são móveis na matriz polimérica e freqüentemente migram para o interior da embalagem, causando efeitos organolépticos negativos (RODGERS, 2001; CHING *et al.*, 2001).

Enquanto a química envolvida na oxidação destes polímeros é "limpa", os hidrogênios facilmente extraíveis causam rápida oxidação da cadeia do radical.

A conseqüência da fragmentação de ligações de peróxido seguinte à oxidação convencional da cadeia do radical não foi considerada no projeto do material absorvedor de oxigênio. O sistema OSP, Oxygen Scavenging Polymer, da *Chevron* possui uma funcionalidade específica para evitar a geração de fragmentos voláteis durante e após a oxidação.

Dos sistemas que foram estudados, o grupo lateral 3-ciclohexenil na cadeia polimérica se destaca como um dos melhores exemplos de oxidação "limpa".

Quando a oxidação da cadeia do radical predomina na posição do anel desejada, não há a geração de fragmentos voláteis devido à simultânea quebra da ligação em ambos os lados das olefinas cíclicas ser estatisticamente improvável, particularmente com fornecimento limitado de oxigênio sob as condições de barreira da embalagem.

Dentro deste modelo de oxidação controlada, foram examinados dois polímeros diferentes tendo o mesmo grupo lateral 3-ciclohexenil: o copolímero de etileno-ciclohexenilmetil acrilato (ECHA) e o terpolímero de etileno-metilacrilato-cilcoehexenilmetil-acrilato (EMCM) que foi selecionado para compor o sistema OSP por questões comerciais (CHING *et al.*, 2001).

O OSP é uma blenda com dois componentes, sendo 90% uma resina oxidável de EMCM e 10% restantes um concentrado que contem proporções adequadas de fotoiniciador, não migratório para que o processo de absorção seja facilmente iniciado durante a etapa de embalagem, e um sal de cobalto que é um catalisador de transição metálica e que introduz radical livre para ativar a reação. Este sistema permanece inativo até sua exposição à luz UV.

Estas duas resinas são incorporadas dentro de uma estrutura multicamada contendo o OSP como uma camada individual dentro de uma barreira passiva ao oxigênio, como o nylon, EVOH ou PET e uma camada interna como LDPE, LLDPE, ou ionômero.

O sistema de resinas pode ser projetado para condições convencionais de processamento de polímeros. No momento da embalagem, a camada OSP é exposta à radiação UV suficiente para ativar o mecanismo de absorção. Uma vez que a embalagem é selada, o oxigênio dentro da embalagem começa a ser absorvido. O tempo de indução do processo pode ser variado baseado na quantidade de componente usado.

Dependendo da geometria e da velocidade da linha de preenchimento de embalagem, um sistema de ativação UV apropriado pode ser empregado. O número de grupos laterais ciclohexanos ligados à cadeia polimérica determina a capacidade de absorção, quanto maior o número de grupos laterais no polímero oxidável, maior a quantidade de oxigênio pode ser absorvido (BRODY, 2001; SOLIS *et al.*, 2001; RODGERS *et al.*, 2001; CHING *et al.*, 2000).

Enquanto pesquisas de patentes recentes relacionadas a produtos e processos absorvedores de oxigênio para embalagens de alimentos apresentaram acima de 400 citações, poucos sistemas reconheciam a importância de resinas oxidáveis de "oxidação limpa" para evitar a transferência de sabor e odor prejudiciais aos produtos embalados. Alguns dos polímeros que sofrem oxidação e são usados em sistemas absorvedores de oxigênio incluem o nylon MXD<sub>6</sub>, polipropileno, polibutadieno e poliisopreno (CHING *et al.*, 2000).

O sucesso do uso deste sistema, como de qualquer outro, requer o entendimento dos fatores que afetam seu desempenho: (a) nível de exposição à luz UV sobre a reação foto-iniciada, (b) o efeito do estoque de matérias-primas que são sensíveis necessitam ser protegidas da luz e também do oxigênio e (c) as condições de processamento onde muitas vezes é preciso adicionar um antioxidante primário para evitar que ocorram oxidações prematuras do polímero OSP (SOLIS *et al.*, 2001; RODGERS, 2001).

Como outro exemplo de produto comercial apresentando um sistema de absorção por meio da oxidação da cadeia polimérica tem-se o sistema *Cyovac OS2000*. Esta tecnologia incorpora um polímero oxidável com um catalisador de transição metálica e um fotoiniciador, ativado por um espectro específico de luz UV, este sistema reduz o nível de oxigênio de 1% à níveis ppm em 4-10 dias

(comparável aos saches), trabalha em meios refrigerados. É extrusado em sistema multicamada, é transparente, permanece inativo até sua ativação por luz UV e permanece ativado até exceder sua capacidade de absorção, é instalado em linha pouco antes da selagem da embalagem e tem sido aplicado em produtos não alimentícios (BUTLER, 2002).

Em outro sistema dependente da luz UV descrito é demonstrado que o uso desta fonte de luz em filmes de TiO<sub>2</sub>, nanocristalinos, na presença de excesso de sítios orgânicos absorvedores pode resultar na desoxigenação de um meio fechado (XIAO, 2003).

## 2.2 CARACTERIZAÇÕES DE EMBALAGENS ATIVAS

Para a caracterização de um sistema absorvedor de oxigênio é indicado que sejam feitas algumas considerações:

 O primeiro passo no projeto de uma estrutura incorporando absorvedores de oxigênio é determinar a quantidade de oxigênio que deverá ser absorvida pela embalagem durante a vida de prateleira pretendida, considerando todas as fontes de oxigênio. Uma vez que os valores deste fator foram determinados é possível determinar a quantidade de absorvedor de oxigênio necessária a ser incorporada dentro da estrutura;

 Todo sistema absorvedor de oxigênio tem uma capacidade finita, assim, a quantidade de oxigênio absorvido pela embalagem é diretamente proporcional à quantidade de absorvedor de oxigênio que é adicionada à estrutura. Com saches, a capacidade define o seu tamanho. No caso de absorvedores incorporados na estrutura da embalagem, é necessário considerar o espaço disponível para a incorporação que oferece limitações na quantidade de absorvedor a ser incorporada e na espessura da camada absorvedora.

• É importante conhecer a taxa de absorção de determinado sistema absorvedor em dadas condições de armazenagem que incluem temperatura, nível de oxigênio e a umidade relativa dentro da embalagem. Outros dois fatores que

também devem ser considerados são a concentração de absorvedor e a taxa de difusão do oxigênio do componente absorvedor. O sistema pode estar comprometido caso leve vários dias para eliminar o oxigênio dentro da embalagem considerando alimentos que alimentos muito sensíveis ao oxigênio podem se tornar inaceitáveis ou apresentarem indícios de degradação a partir do primeiro dia após o acondicionamento dentro da embalagem.

Para que a remoção do oxigênio no interior da embalagem comece, este tem que reagir com o absorvedor. Quando o absorvedor é incorporado a uma camada de uma poliolefina (ou outra resina com uma transmissão de oxigênio – O<sub>2</sub>TR – alta), o oxigênio dentro da embalagem pode ser prontamente removido. Entretanto, quando o absorvedor é incorporado como parte de uma camada barreira, a molécula de oxigênio tem que atravessar através da camada para que a absorção ocorra.

 Na construção da embalagem é importante considerar que o absorvedor não é seletivo, isto é, ele reage com o oxigênio vindo do exterior da embalagem tão prontamente quanto com aquele vindo do interior. Assim é necessário que se proteja a capacidade do absorvedor com uma camada externa que seja barreira (ALLEN, 2002).

Em aplicações nas rações militares nos EUA, a capacidade das embalagens absorvedoras de oxigênio em possuírem igual ou maior capacidade que os saches está sendo demonstrada por medidas do oxigênio contido em produtos embalados hermeticamente selados submetidos a estudos de estocagem, com avaliação sensorial, química e microbiológica para determinar a aceitabilidade dos alimentos embalados ao longo do tempo (BRODY, 2001).

Estudos de cromatografia gasosa e espectrofotometria de massa feitos em polímeros oxidáveis têm sido aplicados para detectar subprodutos que migram pela matriz polimérica e causam sabor e odor estranhos aos alimentos embalados (CHING *et al.*, 2000).

Para determinar a capacidade e a taxa de absorção das estruturas contendo o sistema OSP da Chevron, é feito um teste simples no qual uma

quantidade de estrutura ativada, geralmente 400 cm<sup>2</sup>, é colocada em um meio específico. O meio (nível de oxigênio e teste de temperatura) é escolhido conforme determinada aplicação. A amostra é ativada e colocada em uma bolsa de alumínio onde um meio específico é estabelecido de 200 cm<sup>3</sup> de volume. O espaço livre é então amostrado em determinados intervalos, o que permite a determinação da taxa de absorção, expressa em termos de cm<sup>3</sup>/dia/g de OSP e capacidade de absorção, expressa em cm<sup>3</sup>/g de OSP.

Considerando que a função primária do OSP é capturar o oxigênio do espaço livre implica que o seu uso é menor, em quantidade, em embalagens com atmosfera modificada ou mesmo á vácuo. Com estes dados, em combinação com a área de superfície da embalagem, permite determinar espessura apropriada da camada absorvedora de oxigênio, no caso, OSP (SOLIS e RODGERS, 2001).

# 2.3 CONSIDERAÇÕES SOBRE SEGURANÇA

A aprovação regulatória do FDA para inserir poliéster reciclado pósconsumo entre duas camadas de poliéster virgem em aplicações de garrafas de bebida evidentemente facilitou a introdução de reagentes absorvedores de oxigênio e outras tecnologias de absorção de oxigênio entre camadas de plásticos de PET em embalagens para bebidas (BRODY, 2001).

Pelos menos, três tipos de regulamentos têm impacto sobre o uso de embalagens ativas para alimentos. Primeiro, qualquer necessidade para aprovação do contato com o alimento deve ser estabelecida antes de qualquer forma de embalagem ativa ser usada. Segundo, as regulamentações ambientais sobre o uso de material de embalagem podem aumentar nos próximos anos. Terceiro, pode existir uma necessidade para rotulagem nos casos onde as embalagens ativas possam trazer certa confusão ao consumidor.

A aprovação do contato com o alimento freqüentemente será requerida porque as embalagens ativas podem afetar os alimentos de duas formas.

Uma substancia pode migrar para o alimento ou pode ser removida dele. Os migrantes podem ser intencionais ou não. Os intencionais incluem aditivos para alimentos os quais requerem aprovação regulatória em termos de sua identificação e concentração. Os aditivos não intencionais incluem substancias ativas as quais alcançam seus propósitos dentro do material de embalagem e não precisam migrar para o alimento.

Os regulamentos dos aditivos para alimentos requerem identificação e quantificação de qualquer tipo de migração.

As regulamentações ambientais para materiais de embalagens freqüentemente se referem à habilidade em serem recicláveis ou a identificação em submeter-se à reciclagem. O efeito do material de embalagens ativas sobre reciclagem pode necessitar ser determinados caso a caso. O impacto ambiental da combinação alimento-embalagem deveria ser considerado.

A rotulagem exigida atualmente deve reduzir o risco de ingestão de saches absorvedores de oxigênio, emissores de etanol, etc. As rotulagens externas podem requerer indicadores informando a composição gasosa e o histórico térmico, por exemplo. Pode ser advertido o uso de rótulos para explicar mesmo na ausência de regulamentos (ROONEY, 1995).
# 3 MATERIAIS E MÉTODOS

É apresentado no **Anexo II** o esquema de testes e experimentos realizados neste trabalho bem como as amostras utilizadas em cada etapa.

# 3.1 CONFECÇÃO DOS FILMES

O aditivo absorvedor de oxigênio a ser incorporado nos filmes foi recebido na forma de um *masterbatch* (um concentrado na forma de peletes) formado por 50% de polietileno de baixa densidade (PEBD) e 50% de aditivo absorvedor de oxigênio, embalado em embalagem metalizada contendo saches de sílica e um indicador de umidade.

Antes da fabricação dos filmes, o material recebido (embalagem de 1,0kg) foi devidamente separado e embalado a vácuo, em embalagens metalizadas menores, cada uma contendo 100 g de *masterbatch* e um sache dessecante de sílica de 10g. Para a embalagem utilizou-se a seladora a vácuo pertencente à planta piloto do Centro de Tecnologia de Embalagens – CETEA/ITAL, Campinas, SP.

A resina de polietileno de baixa densidade utilizada para confecção do filme foi fornecida pela Braskem, PB-632, sem aditivos, cujas especificações são descritas no Quadro 1 (conforme informações do fornecedor). Tal resina possui propriedades bastante semelhantes as da resina utilizada no *masterbatch*.

**Quadro 1** – Características da resina de PEBD usada na confecção de filmes ativos com absorvedor de oxigênio.

	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de fluidez (190°C / 2,160 kg)	D - 1233	g/10 min	1,9*
Massa específica	D - 1505	g/cm <sup>3</sup>	0,921*

\* dados fornecidos pela Braskem.

Para a fabricação dos filmes, foi utilizada uma extrusora piloto, acoplada a um soprador do tipo balão, conforme a Figura 1, disponibilizada pela empresa Cromex Brancolor Ltda, São Paulo, SP.



Figura 1 - Extrusora balão piloto utilizada para fabricação dos filmes.

Para a avaliação gradual das características físicas do filme de embalagem, como microscopia e transparência, foi definida a fabricação de seis filmes nas seguintes concentrações de aditivo absorvedor de oxigênio: 0; 1,0 ; 2,5 ; 5,0 ; 7,5 e 10,0%.

Os filmes confeccionados acima foram acondicionados separadamente em embalagens metalizadas contendo saches dessecantes e saches absorvedores de oxigênio (O-Buster, fornecido pela empresa DIDAI Tecnologia Ltda), com capacidade de absorver 20 cm<sup>3</sup> de oxigênio. As embalagens foram seladas em seguida. As etapas da fabricação dos filmes foram as seguintes:

• Pesagem da resina de PEBD, PB-632 da Braskem, na quantidade complementar a cada concentração de filme (Tabela 1);

- Pesagem do *masterbatch*;
- Mistura manual do *masterbatch* e da resina de PEBD;

 Ajuste da matriz da saída da extrusora, para obtenção de filmes com 60μm de espessura nominal;

• Fabricação de filmes em extrusora balão piloto (Figura 1).

As condições da extrusora estabelecidas para o processamento da resina utilizada foram as seguintes:

• Velocidade da rosca, duplo filete, de 60,0 rpm;

• Temperatura de extrusão: 167°C na zona 1; 193°C na zona 2; 179°C na zona 3 e 174°C na zona 4.

**Tabela 01 –** Quantidades de resina PEBD e *masterbatch* (com 50% de aditivo absorvedor de oxigênio) usadas na fabricação dos filmes ativos.

Concentração do absorvedor de	PEBD (a)*	Massa do masterbatch (a)*	
oxigênio no filme	T LDD (g)	massa de masterbaten (g)	
1%	294	6	
2,5%	235	15	
5%	270	30	
7,5%	255	45	
10%	240	60	

\*As quantidades de PEBD e *masterbatch* somam 300g, que é a capacidade da extrusora.

## 3.2 MICROSCOPIA ÓPTICA

A técnica de microscopia óptica foi utilizada para a avaliação da distribuição superficial e do grau de dispersão das partículas de aditivo na matriz polimérica dos filmes confeccionados e também do filme, de  $100\mu$ m de espessura, com incorporação de 50% de aditivo absorvedor de oxigênio enviado pelo mesmo fornecedor do *masterbatch*.

As imagens foram visualizadas com um aumento de 40 vezes.

A distribuição homogênea das partículas, ao longo da espessura e na superfície do filme, aumenta a eficácia do aditivo em absorver oxigênio em toda área da embalagem.

Foi utilizado o microscópio estéreo da marca Olympus, acoplado à máquina fotográfica digital Sony, pertencente ao Laboratório de Microscopia do Centro de Tecnologia de Embalagens CETEA / ITAL, Campinas, SP.

#### 3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Foram feitas fotomicrografias da superfície dos filmes confeccionados e também do filme de 50% de incorporação através de um microscópio eletrônico de varredura.

Todas as amostras foram metalizadas com ouro e as estruturas foram registradas com ampliação de 1500 e 3000 vezes.

Para este estudo, foi utilizado um microanalisador de sonda eletrônica da marca *LEO*, modelo 430i acoplado a uma câmera digital Polaroid (HR 6000), pertencente ao Instituto de Geociências – Unicamp.

Esta análise objetiva não só para verificação da distribuição do aditivo na matriz polimérica, mas também evidencia a rugosidade na superfície da amostra.

#### 3.4 TRANSMISSÃO DE LUZ

Para se avaliar a perda de transparência no filme de embalagem ocorrida com a incorporação do aditivo absorvedor de oxigênio determinou-se a porcentagem de transmissão de luz para cada filme.

A transmissão de luz ou transmitância (%) de um filme é definida como a porcentagem total da luz incidente que é transmitida através do material, calculada de acordo com a equação 1. Um material transparente é definido como aquele que apresenta transmitância acima de 90%.

$$\%T = \left(\frac{I}{I_0}\right) \times 100\% \tag{1}$$

Onde:

%T: Transmitância;

I: Intensidade da luz transmitida;

I<sub>0</sub>: Intensidade da luz incidente.

A porcentagem de transmissão luz foi determinada em função do comprimento de onda (com varredura do espectro) nos filmes confeccionados e também no filme de 50% de incorporação de aditivo.

Paca cada filme, foram recortados três corpos-de-prova obtidos de regiões diferentes da mesma bobina. Tais filmes se encontravam acondicionados em embalagens metalizadas juntamente com um sache dessecante e assim estavam protegidos da umidade e do oxigênio e mantidos a uma temperatura de 23°C.

A transmissão de luz das amostras foi determinada em um espectrofotômetro UV-visível de duplo feixe da marca *Perkin – Elmer*, modelo Lambda 3B, pertencente ao Centro de Tecnologia de Embalagens – CETEA do Instituto de Alimentos – ITAL. Este equipamento é capaz de varrer faixas do comprimento de onda da radiação UV, entre 200 e 400 nm, e a faixa do visível,

entre 350 e 300 nm, havendo uma pequena sobreposição do UV visível na faixa de 350 a 400nm.

As condições do equipamento são as seguintes: módulo transmitância, velocidade de varredura de 120nm/min, faixa de varredura de 900 a 190nm.

Inicialmente, para a calibração do espectrofotômetro para a transmitância de 100%, efetuou-se um ensaio ao ar (sem corpo-de-prova no compartimento de amostras), ao longo do espectro de190 a 900 nm.

Os corpos-de-prova dos filmes foram cortados no tamanho do suporte (cerca de 40x10mm) e colocados de forma perpendicular à direção do feixe de luz. A leitura da transmitância foi realizada em triplicata para os filmes avaliados (SARANTÓPOULOS, C. I. G., *et al.*, 2002).

## 3.5 HERMETICIDADE DA CÉLULA DE ABSORÇÃO

O objetivo desta etapa foi verificar a hermeticidade da célula de absorção, sistema desenvolvido neste trabalho para ser utilizado nos ensaios de caracterização da capacidade e da velocidade de absorção de oxigênio pelo filme de 50% de incorporação de aditivo.

A célula de absorção, é composta por um frasco de vidro, com volume de 600 mL, com tampa metálica contendo junta de vedação plástica.

Em cada tampa foi feito um furo no qual se acoplou um porta-septo metálico formado por duas peças em latão, comumente utilizadas como conexões em instalações de gases (conector e união), formando um conjunto que possui um orifício interno. A peça inferior é fixada à tampa, no lado interior, com uma vedação de teflon e uma porca. A peça superior é unida à conexão inferior, fixada à tampa, por uma rosca, junção metal-metal. Entre as duas peças foi colocado um septo de cromatografia gasosa de teflon e silicone, de 9,5 mm de diâmetro, marca SGE, que veda o sistema e permite a coleta hermética de amostras do espaço-livre do frasco. Para melhorar vedação no contato entre a tampa metálica e o

frasco de vidro utilizou-se graxa de silicone, alto vácuo da Dow Corning, antes de fechamento do sistema.

No lado interno da tampa, em furos previamente feitos na porca foi passado um fio metálico contendo três suportes (anzóis de aço inox) para fixação das amostras dos filmes a serem avaliados. Este sistema é apresentado conforme as figuras 2, 3 e 4.

O sistema descrito acima visa a amostragem do espaço livre e, assim, o acompanhamento da concentração do oxigênio dentro da célula. Através deste acompanhamento, com a duração de 32 dias, foi possível avaliar a hermeticidade deste sistema.

Antes do fechamento da célula, fez-se a "lavagem" (diminuição da concentração de oxigênio) do interior da célula passando-se corrente de gás argônio, durante 15 minutos, para redução da concentração do oxigênio (menor que 21%) para verificação do aumento da concentração interna de oxigênio, caso a hermeticidade não seja verificada (detecção da entrada de oxigênio).

O método utilizado para este teste de hermeticidade é indicado por SARANTÓPOLOUS, *et al.* (2002) para embalagens cuja pressão interna é igual à pressão atmosférica e consiste na retirada ao longo do tempo de alíquotas de 0,3 mL do gás do interior da célula (sem que haja o contato dessa amostra com os gases do ambiente externo), por meio de uma seringa hermética do tipo *gastight*, marca Hampton, que foram injetadas em cromatógrafo gasoso, marca CG 2527 pertencente ao Laboratório de Cromatografia do CETEA/ITAL, Campinas, SP. Em todos os dias das análises foi feita a curva padrão de calibração para o cromatógrafo, com o uso de mistura gasosa padrão.



Figura 2 – Vista superior da tampa da célula de absorção munida de porta-septo.



**Figura 3** – Lado interno da tampa da célula de absorção, contendo os suportes para os filmes.



**Figura 4 –** Célula de absorção contendo os filmes devidamente posicionados, cortados em três partes em forma de sanfona, e também solução salina.

Inicialmente, a verificação da hermeticidade foi feita para apenas uma célula de absorção. Foram feitas por cromatografia gasosa, à pressão de 0,92 atm e 23°C, 11 medidas de concentração de oxigênio do espaço livre da célula de absorção, distribuídas ao longo dos 32 dias, sendo a primeira medida feita logo após o fechamento da célula de absorção.

As medidas acima foram estendidas a outras 13 células de absorção, número estipulado como sendo adequado para a realização dos ensaios necessários, com diferença apenas na duração do teste de hermeticidade que neste caso foram obtidas 12 medidas da concentração de oxigênio do espaço livre da célula de absorção distribuídas ao longo de 13 dias. A experiência anterior mostrou que este prazo menor seria suficiente para demonstrar a hermeticidade do sistema.

Para a comprovação da hermeticidade, as medidas da concentração de oxigênio, que deverão ser constantes, serão acompanhadas das medidas de dispersão: média, desvio padrão (medidas de dispersão absolutas) e coeficiente de variação (medida de dispersão relativa), conforme as equações abaixo (SILVA, 2005; SPIEGEL, 1994; TOLEDO e OVALLE, 1985):

• Média dos valores medidos  $(\overline{a})$  (medida de tendência central – média aritmética), onde ai representa o valor das medidas e n, o número de medidas:

$$\overline{a} = \frac{(\sum ai)}{n} \tag{2}$$

 Desvio padrão (σ): desvio médio de todos os desvios resultantes de uma série de medidas (variação dos dados em torno da média), possui uma interpretação analítica.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\left(\sum_{i=1}^{n} (ai - \overline{a})^2\right)}{n-1}}$$
(3)

72

• Coeficiente de variação (CV): quociente entre o desvio-padrão e a média.

$$CV = \frac{\sigma}{\overline{a}} \times 100 \tag{4}$$

#### 3.6 PREPARO DAS SOLUÇÕES SALINAS

Para o estudo da influência da umidade relativa na capacidade e na taxa de absorção do oxigênio, soluções salinas saturadas, usadas para controle de umidade relativa no interior das células de absorção, foram preparadas conforme norma ASTM E 104 – 02, que descreve um método para gerar umidade relativa constante dentro de recipientes pequenos.

Foram preparados cinco tipos de soluções salinas com os seguintes sais, da marca Sinth: cloreto de lítio, cloreto de magnésio, nitrato de magnésio, cloreto de potássio e sulfato de potássio, as quais geram faixas umidades relativas, válidas para o intervalo de temperatura de 5 a 50°C, conforme apresentado na tabela 2.

Primeiramente colocou-se o sal escolhido no fundo do frasco de vidro da célula até uma altura de cerca de 4,0 cm para os sais para baixa umidade relativa e 1,5 cm para os sais de alta umidade relativa. Adicionou-se então água, pouco a pouco, deixando sempre excesso de sal (volume total de 100 mL). As células de absorção foram então fechadas com tampa metálica e mantidas nas temperaturas em que seriam ensaiadas durante uma semana antes de serem usadas nos ensaios de absorção de oxigênio para que se confirmasse a total saturação àquelas temperaturas.

**Tabela 02** – Sais utilizados para preparação de soluções saturadas e faixas de umidade relativa, geradas dentro das células de absorção, para intervalo de temperatura de 5 a  $50^{\circ}$ C. Fonte: normas ASTM E 104 – 02 e ASTM E 104 – 35.

Saia utilizadaa	Faixa de Umidade	Média	
Sals utilizados	Relativa (UR) - (%)	(faixa de UR) – (%)	
LiCl	11,1 – 14,3	12,70	
MgCl <sub>2</sub>	31,1 – 33,6	32,35	
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	46,9 - 60,4	53,65	
KCI	31,7 – 37,7	34,70	
$K_2SO_4$	96,1 – 93,5	97,30	

# 3.7 DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE ABSORÇÃO DE OXIGÊNIO DO FILME COM 50% DE ADITIVO.

Este ensaio objetivou a determinação da capacidade de absorção de oxigênio pelo filme de embalagem (enviado pelo fornecedor) com 100 μm de espessura e 50% de incorporação de aditivo absorvedor de oxigênio. Além disso, o ensaio também previu o estado em que as amostras foram adquiridas e, assim, pôde-se fazer o desconto nos cálculos do item 3.8.

O ensaio foi realizado em uma condição ideal de absorção de oxigênio pelo aditivo, proposta pelos fornecedores: 100% de umidade relativa, adicionandose à célula de absorção 100 cm<sup>3</sup> de água destilada e uma temperatura de estocagem de 25°C.

A quantidade de filme correspondente à área de 345 cm<sup>2</sup> do filme com 50% de aditivo (100 µm de espessura), divididos em três partes, dobradas como sanfona, perfazendo um volume total aproximado de 3,45 cm<sup>3</sup> foi inserida dentro de cada célula de absorção, sendo suspensos e sustentados pelos suportes presos à tampa metálica e, portanto sem contato com a água destilada no fundo

das células. O gás aprisionado na célula é o ar local, aqui adotada como 21% de oxigênio em volume.

Foram feitas duas medidas da concentração do oxigênio dentro da célula, por meio de cromatografia gasosa (cromatógrafo CG, modelo 2527). A primeira medida foi colhida logo após o fechamento da célula e a outra após 31 dias, sempre acompanhas das curvas de calibração. O ensaio foi realizado em triplicata

Abaixo, segue a fórmula para a determinação da capacidade de absorção do filme de 50% de incorporação:

$$O_{ab} = \frac{\left[ \left( \% O_2 \right)_i - \left( \% O_2 \right)_f \right] \times 0,001 \times V_R}{\left[ W_R \times \left( \frac{W_{ad}}{W_c} \right) \right]}$$
(5)

Onde:

O<sub>ab</sub> = oxigênio absorvido (cm<sup>3</sup>/g);

 $(\%O_2)_i$  = Concentração inicial de O<sub>2</sub> na célula (%) (21%);

(%O<sub>2</sub>)<sub>f</sub> = Concentração de O<sub>2</sub> na célula após 31 dias (%);

0,001 = Fator de conversão: de percentagem para uma fração;

 $V_R$  = Volume livre no frasco/célula (cm<sup>3</sup>), descontando do volume

ocupado pela água e pelo filme (600 - 100 - 3,45 = 496,55 mL);

W<sub>R</sub> = massa do filme colocado no frasco/célula (g);

W<sub>ad</sub> = Massa do aditivo usado para fazer a blenda (g);

W<sub>c</sub> = Massa total do compósito (g).

 $(W_{ad}/W_c)$  = concentração do filme, 50%.

# 3.8 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DA UMIDADE RELATIVA NA ABSORÇÃO DE OXIGÊNIO

Este estudo verificou a influência da temperatura e da umidade relativa na absorção de oxigênio pelo filme usando-se um planejamento experimental fatorial composto e metodologia da superfície de resposta. Estas variáveis foram escolhidas como objeto de estudo, pois determinam a aplicação da embalagem tanto quanto ao alimento ou produto a ser embalado (seco ou úmido) como as condições de temperatura para armazenagem requerida por ele.

As variáveis foram fixadas como variáveis independentes e foram estudadas em cinco níveis codificados. Os ensaios fatoriais incluem a combinação dos níveis (+1) e (-1), os axiais a combinação dos níveis + $\alpha$  (+1,41)\* e - $\alpha$  (-1,41)\* e o central é apresentado quando todas as variáveis estão no nível 0, resultando 11 ensaios, realizados aleatoriamente, conforme apresentado na tabela 3.

Definiu-se como variável resposta (variável dependente) o volume de oxigênio absorvido pelo filme após 31 dias de acompanhamento da concentração de oxigênio dentro da célula de absorção por meio de cromatografia gasosa (metodologia empregada nos itens 3.5 e 3.7).

Tipo do ensaio	Nº de ensaios
Fatorial (2 <sup>2</sup> )	4
Axial (2 x 2)	4
Central (3)	3
Total	11

 Tabela 03 – Ensaios do planejamento experimental fatorial completo.

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> O ponto axial  $\alpha$  é calculado da seguinte forma:  $\pm \alpha = (2^n)^{1/4}$ , onde n é o n° de variáveis independentes.

Através do planejamento experimental pode-se determinar um modelo matemático que representa a influências das variáveis temperatura e umidade relativa na absorção de oxigênio pelo filme de embalagem, nas condições de ensaio definidas.

O modelo (polinômio de 2º grau) codificado a ser determinado segue a seguinte forma:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 \times UR + \beta_{11} \times UR^2 + \beta_2 \times T + \beta_{22} \times T^2 + \beta_{12} \times (UR \times T)$$
(6)

Onde UR e T são as variáveis independentes umidade relativa e temperatura, a serem expressas por valores codificados;  $\beta_0$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_{11}$ ,  $\beta_{2,\beta_{22}}$  e  $\beta_{12}$  são os parâmetros (coeficientes da regressão) as serem estimados e Y é a variável resposta (volume de oxigênio absorvido pelo filme após 31 dias de teste).

Embora, inicialmente, pretendesse utilizar a concentração de aditivo no filme como uma das variáveis testadas, escolheu-se trabalhar apenas com o filme enviado pelo fornecedor contendo 50% de aditivo absorvedor de oxigênio. Isto porque a área do filme confeccionado em várias concentrações, com 60 µm de espessura, contendo a quantidade necessária de aditivo, para que o método adotado fosse suficientemente sensível, seria muito grande para a célula de absorção desenvolvida, por isso só foi viável avaliar o filme com 50% de aditivo.

A tabela 4 apresenta os valores escolhidos dos níveis de cada variável.

**Tabela 04 –** Níveis das variáveis independentes: mínimo (-1), máximo (+1), central (0) e axial - $\alpha$  e + $\alpha$  (-1,41 e +1,41 respectivamente).

Variáveis	-α	-1	0	+1	+α
Umidade Relativa* (%)	12,70	32,35	53,65	34,70	97,30
Temperatura (°C)	5	15	25	35	45

\*Média dos valores correspondentes às faixas de umidade relativa (%) para cada sal usado.

As faixas de umidade relativa escolhidas para o ensaio se referem às soluções salinas saturadas preparadas no item 3.6, as quais são dependentes da temperatura e do tipo de sal. Utilizou-se um volume de 100 mL de solução salina em cada célula de absorção.

O volume de filme inserido na célula de absorção foi de 3,45 cm<sup>3</sup> (conforme metodologia do item 3.7)

As temperaturas de trabalho foram estabelecidas conforme equipamentos disponibilizados pelo CETEA/ITAL, Campinas, SP. Foram utilizados três câmaras de aquecimento, um freezer e uma estufa, nas respectivas temperaturas 5, 15, 25, 35 e 45°C (tabela 4).

A tabela 5 apresenta a matriz do planejamento experimental composto, com os valores codificados representando as condições de cada ensaio.

**Tabela 05** - Matriz do planejamento fatorial composto: valores codificados (mínimos (-1) e máximos +1), central (0) e axiais - $\alpha$  (1,41) e + $\alpha$  (+1,41) de cada variável independente.

Ensaio	Variável 1	<u>Variável 2</u>
Lindard	Umidade relativa	Temperatura
1	-1	-1
2	+-1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1
5	-α (-1,41)	0
6	+ α (+1,41)	0
7	0	-α (-1,41)
3	0	+ α (+1,41)
9	0	0
10	0	0

# 3.9 VELOCIDADE DE ABSORÇÃO DE OXIGÊNIO

Foi possível determinar a velocidade de absorção de oxigênio do filme (com 50% de incorporação de aditivo) através dos ensaios realizados no item anterior.

A velocidade foi determinada em termos de volume de oxigênio absorvido (mL) por tempo (dia), e dado à necessidade de que numa embalagem o oxigênio residual seja consumido o mais rapidamente possível para não causar danos ao produto embalado, o tempo utilizado para a determinação da velocidade para os 5 dias iniciais e, também, para os 31 dias.

## 3.10 GRAU DE CRISTALIZAÇÃO DO FILME ATIVO

O objetivo desta análise foi investigar a perda ou a indução da cristalização do PEBD após a incorporação do aditivo ao filme nas concentrações de 0, 1, 5 e 10%. Esta característica influencia na difusão do oxigênio e do vapor de água na matriz polimérica e que, por sua vez, influencia na velocidade de absorção pelo aditivo.

Para esta análise foi utilizado o Calorímetro DSC, modelo 2920 da marca *TA Instruments*, pertencente ao Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Tecnologia de Polímeros, Faculdade de Engenharia Química / Unicamp.

A análise ocorreu sob uma atmosfera de nitrogênio (N<sub>2</sub>) a uma taxa de aquecimento de 10°C/min na faixa de -100 a 200 °C. Foram considerados apenas os dados de fusão e cristalização da primeira varredura. A porcentagem de cristalinidade (%Xc) foi calculada utilizando-se como valor de referência a entalpia de fusão do PEBD indicado na literatura BRANDRUP, J., IMMERGUT, E. H. (1975) e considerando-o, hipoteticamente, como 100% cristalizado com o valor de 277,1 J/g. A cristalinidade das amostras foi calculada através da seguinte relação encontrada em FATOU, J. G. (1993) :

79

$$X_{c} = \left[\frac{\left(\Delta H_{f}\right)}{\Delta H_{100}}\right] \times 100\% \tag{7}$$

Onde:

 $X_c$  : grau de cristalinidade (%);

 $\Delta H_{\text{f}}$ : variação de entalpia de fusão registrada, para cada amostra;

 $\Delta H_{100}$ : variação de entalpia de fusão de uma amostra de PEBD

totalmente (100%) cristalina.

#### 4 <u>RESULTADOS E DISCUSSÕES</u>

#### 4.1 MICROSCOPIA ÓPTICA

Nas figuras abaixo (5 a 10) estão apresentadas fotografias obtidas por microscopia óptica, com aumento de 40 vezes, das superfícies dos filmes confeccionados de PEBD puro e com 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; e 10,0% (em massa) de aditivo e do filme com 50% de aditivo. As fotografias apresentam a distribuição, superficial, do aditivo na matriz polimérica.

A distribuição homogênea do aditivo na matriz polimérica promove uma maior eficiência na absorção de oxigênio, pois promove maior área de contato entre a resina, o aditivo, o oxigênio e o vapor de água na embalagem.

Conforme as figuras, abaixo, as distribuições com maior homogeneidade (distribuição) são obtidas quando se aumenta a concentração de aditivo, ou seja, a partir de 5% de incorporação. No entanto, este aumento da concentração de aditivo, por sua vez, causa uma tendência à aglomeração resultando em partículas de tamanhos muito diferentes.

As imagens também apresentam uma irregularidade no tamanho de partícula do aditivo, no entanto, como este foi fornecido na forma de *masterbatch* não foi possível verificar o tamanho da partícula.

Embora não tenha sido viável, tentou-se avaliar o tamanho das partículas do resíduo de calcinação dos filmes, que se apresentou como um pó fino, possuindo um aspecto diferente das partículas de aditivo visualizadas nas microfotografias obtidas por MEV ou MO.

No entanto, pode-se obter um valor aproximado de seu tamanho, através das microfotografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Este valor obtido que chegou a 40µm pode indicar tanto o tamanho da partícula como o de um aglomerado.

81





Figura 05 – Superfície do Filme de Figura0 6 – Superfície do Filme dePEBD com 1% de aditivo, 60  $\mu$ m de PEBD com 2,5% de aditivo, 60  $\mu$ m deespessura (40x).





Figura 07 – Superfície do Filme de Figura 08 – Superfície do Filme dePEBD com 5% de aditivo, 60  $\mu$ m dePEBD com 7,5% de aditivo, 60  $\mu$ m deespessura (40x).espessura (40x).





Figura 09 – Superfície do Filme de Figura 10 – Superfície do Filme dePEBD com 10% de aditivo, 60  $\mu$ m de PEBD com 50% de aditivo, 100  $\mu$ m deespessura (40x).

## 4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Foram feitas microfotografias das superfícies dos filmes, obtidas por MEV, com aumento de 1500 a 3000 vezes, apresentadas nas figuras abaixo (11 a 16), respectivamente para os filmes confeccionados com 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; e 10,0% de aditivo e para o filme com 50% de aditivo.

Estas microfotografias permitem a determinação do tamanho das partículas do aditivo; que pode, entretanto não ser totalmente representativo porque não se pode afirmar, por esta análise, que os tamanhos das partículas são reais ou se tratam de aglomerados de partículas, tendência mais provável com o aumento da concentração de aditivo no filme.

É possível, também, observar a rugosidade na superfície causada pela adição do aditivo no filme. O aumento observado desta rugosidade, crescente com o aumento da concentração de aditivo no filme, a partir de 5% de incorporação, pode ter efeito benéfico na adesão desta camada ativa absorvedora de oxigênio numa estrutura multicamadas (**ANEXO I**), da qual ela fará parte.

As partículas apresentam-se com tamanhos bastante heterogêneos e esta heterogeneidade é evidenciada em concentrações maiores de aditivo. Os tamanhos de partícula variam de 10µm a de cerca de 40µm. A figura 16, obtida para o filme com 50% de aditivo, apresenta a indicação de comprimento (régua) de 20µm, pois o tamanho médio das partículas deste filme é maior quando comparado ao dos outros filmes de menor concentração de aditivo. Isto, como já mencionado, pode ser explicado por dois motivos:

Larga faixa de distribuição do tamanho das partículas;

• Tendência à formação de aglomerados na medida em que se aumenta a quantidade de aditivo no filme (concentração).

83



**Figura 11 –** Micrografia (MEV): Filme de PEBD com 1,0% de incorporação de aditivo, 60µm de espessura.



incorporação de aditivo, 60µm de espessura.



**Figura 13** – Micrografia (MEV): Filme de PEBD com 5,0% de incorporação de aditivo,  $60\mu m$  de espessura.



incorporação de aditivo, 60µm de espessura.



**Figura 15 –** Micrografia (MEV): Filme de PEBD com 10,0% de incorporação de aditivo, 60µm de espessura.



**Figura 16 –** Micrografia (MEV): Filme de PEBD com 50,0% de incorporação de aditivo, 100µm de espessura.

#### 4.3 TRANSMISSÃO DE LUZ

Os resultados das medidas de transmissão de luz (%T) para os filmes com incorporação de 0,0; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 e 50,0% de aditivo, no intervalo de comprimento de onda entre 200 e 800 nm estão apresentados no gráfico 1.

Trata-se das médias dos valores de %T, obtidas para cinco amostras, em comprimentos de onda definidos na região do ultravioleta (200 – 380 nm) e na **região do visível (380 – 800 nm**), região para a qual os valores estão apresentados em negrito.

A porcentagem de luz transmitida é inversamente proporcional à quantidade de aditivo incorporado ao filme. As medidas de transmissão de luz, em cada comprimento de onda, apresentaram valores baixos de desvio padrão, cerca de 2%.

Pode-se observar que, em comparação com o filme de PEBD puro, ocorre uma perda gradual na transmissão de luz (ou seja, na transparência do filme) diretamente proporcional ao aumento da concentração do aditivo no filme de PEBD. Já se observa esta perda de transparência para a menor concentração de aditivo, 1,0% de incorporação de aditivo.

Para a faixa de comprimento de onda da **luz visível** (380 a 800 nm) existe uma perda adicional na transmissão de luz, além da ocorrida para o PEBD puro, que variou de 3,24% a 4,53% para o filme com 1,0% de aditivo e uma perda adicional na transmissão de luz que variou de 65,67% a 66,83% para o filme com 50,0% de aditivo, e espessura de 100  $\mu$ m (confeccionado pelo fornecedor).

Desta forma, e também pela própria natureza do aditivo de agregar uma cor cinza ao filme, mesmo quando usado em concentrações relativamente baixas: 1,0 a 2,5% (em massa), a utilização deste tipo de aditivo estaria restrita a aplicações em que a transparência da estrutura multicamada da qual a camada ativa fará parte (com espessura em torno de10µm) não seja um fator limitante, pois a transmissão de luz será afetada.

87



**Gráfico 01** – Relação entre a % de luz especular transmitida e o comprimento de onda da luz incidente, para os filmes com 0,0;1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 % de aditivo, 60  $\mu$ m de espessura e para o filme com 50,0% de aditivo, com espessura de 100 $\mu$ m.

#### 4.4 HERMETICIDADE DA CÉLULA DE ABSORÇÃO

Os resultados do teste inicial de hermeticidade feito para apenas uma célula de absorção desenvolvida para este trabalho, ao longo de 32 dias, estão apresentados na tabela 6, que mostra os valores medidos por cromatografia gasosa da quantidade de oxigênio dentro da célula, em porcentagem volumétrica e em volume (mL). Os valores oscilaram em uma faixa estreita, sendo que a diferença entre o menor valor medido (3,21% - 19,26 mL) e o maior (4,21% - 25,26 mL) é de 5,4 mL, não indicando uma tendência de aumento da concentração de oxigênio dentro da célula.

**Tabela 06** – Resultados do teste inicial de hermeticidade feito para apenas uma célula de absorção (volume total de 600 mL), ao longo de 32 dias (11 medidas): valores medidos da concentração de oxigênio em porcentagem volumétrica e em volume.

Tempo (dias)	Oxigênio (%)	Oxigênio (mL)
0	4,11	24,66
3	3,62	21,72
6	3,21	19,26
10	4,21	25,26
12	3,50	21,00
17	3,32	19,92
19	3,52	21,12
21	4,00	24,00
24	3,56	21,36
26	3,35	20,10
32	3,41	20,46

Considerando que a concentração volumétrica de oxigênio no ar externo à célula é de cerca de 21,0%, sistemas não herméticos apresentariam uma tendência de aumento da concentração de oxigênio dentro da célula ou mesmo

89

uma concentração próxima a do ar, que no caso, seria equivalente a cerca 120,0 mL de oxigênio dentro da célula de absorção testada.

Através dos cálculos das medidas de dispersão (equações 2, 3 e 4) foram obtidos os parâmetros: desvio padrão e coeficiente de variação (forma mais conveniente de expressar a variabilidade/dispersão em termos relativos, tirando a influência da ordem de grandeza), conforme a tabela 7.

**Tabela 07** – Parâmetros estatísticos associados aos resultados obtidos de volume de oxigênio (mL) no interior da célula, para o teste de hermeticidade ao longo de 32 dias:  $\overline{X}$  - média dos valores medidos (medida de tendência central), e  $\sigma$  - desvio padrão e CV – coeficiente de variação (medidas da variabilidade).

Medidas estatísticas	Valores
$\overline{\overline{X}}$	21,71 (mL)
σ	2,02 (mL)
CV	9%

Os valores de desvio padrão e coeficiente de variação (CV<10) apresentam-se baixos, ou seja, os dados do teste apresentam pouca variabilidade em torno da média podendo assim ser classificados, em geral, como homogêneos.



**Gráfico 02** – Medidas do volume de oxigênio residual ao longo de 32 dias apresentando uma pequena dispersão dos pontos em uma estreita faixa de volume, sem tendência no aumento da concentração de oxigênio (desvio-padrão de 2,02 mL).

Desta forma foi possível comprovar a hermeticidade do sistema, considerando a quantidade de oxigênio dentro da célula constante durante os 32 dias, pois os valores medidos possuem uma pequena variabilidade (0,09 ou 9%) em torno de uma média.

Após os bons resultados no teste de hermeticidade, a célula desenvolvida foi adotada para ser usada nos ensaios de absorção de oxigênio. Foram, então, confeccionadas mais 13 células adicionais (11 células para o planejamento experimental e 3 células para o ensaio de capacidade de absorção do filme de 50% de incorporação, indicado pelo fornecedor).

Para verificação de controle de defeitos na fabricação as 13 novas células foram também submetidas a teste de hermeticidade, que neste caso teve duração de apenas 18 dias, com um número de 12 medidas distribuídas durante o teste. Os resultados dos cálculos das medidas de dispersão para o teste de hermeticidade aplicado às 13 novas células estão apresentados na tabela 8.

**Tabela 08 –** Parâmetros estatísticos associados aos resultados obtidos de volume de oxigênio (mL) no interior das 13 células adicionais, para o teste de hermeticidade ao longo de 18 dias (medidas diárias):  $\overline{X}$  - média dos valores medidos (medida de tendência central), e  $\sigma$  - desvio padrão e CV – coeficiente de variação.

Célula	$\overline{X}$ (mL)	<u>ø</u> (mL)	CV (%)
1	1,24	0,29	23
2	0,67	0,29	43
3	0,44	0,18	41
4	0,50	0,29	58
5	1,30	0,25	19
6	0,64	0,13	20
7	1,77	0,36	20
8	2,21	0,27	12
9	2,60	0,31	12
10	2,60	0,32	12
11	1,81	0,33	18
12	1,62	0,32	20
13	1,58	0,33	21

Os valores das médias entre as células são diferentes, pois a porcentagem de oxigênio residual inicial diferente uma da outra. Os dados do teste, de acordo com os desvios-padrão e coeficientes de variação, aqui, conforme a tabela indicada pela referência BIOSTATÍSTICA, 2005, possuem média variabilidade, ou seja, os dados possuem homogeneidade média ou regular. Tal variação média pode estar associada à técnica utilizada para a medida, incluindo erros devido à amostragem, operador e equipamento. Contudo, estas células foram consideradas herméticas e apropriadas para os testes de absorção de oxigênio.

# 4.5 DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE ABSORÇÃO DE OXIGÊNIO DO FILME COM 50% DE ADITIVO.

Após os 31 dias, sob 100% de umidade relativa e temperatura de 25°C, obtiveram-se os resultados apresentados na tabela 9 onde constam os valores da porcentagem volumétrica de oxigênio absorvida (%), do volume (mL) de oxigênio absorvido pelo filme e os valores obtidos através do cálculo da média, variância, desvio padrão e coeficiente de variação, estes últimos para verificar a homogeneidade dos dados do volume (mL) de oxigênio absorvido obtidos.

**Tabela 09 –** Parâmetros estatísticos para os valores medidos, em triplicata, de volume (mL) de oxigênio absorvido pelo filme (345 cm<sup>2</sup>), após 31 dias, em condições de **100% de umidade relativa e temperatura de 25°C**:  $\overline{X}$  – média do oxigênio absorvido (mL),  $\sigma$  - desvio padrão e CV – coeficiente de variação.  $\overline{X}_1$  - média da porcentagem volumétrica de oxigênio residual na célula (%) e  $\overline{X}_2$  – média da porcentagem volumétrica de oxigênio absorvida (%).

Parâmetros Estatísticos	Valores
$\overline{X}$	61,07 (mL)
σ	0,76 (mL)
CV	1,2 (%)
$\overline{X}$ 1	8,70 (%)
$\overline{X}$ 2	12,30 (%)

O valor obtido para o coeficiente de variação, CV, de 1,2%, mostra que os dados obtidos podem ser considerados homogêneos, visto que a sua variabilidade é baixa, pois o CV é bem inferior ao valor de 10%, considerado limite para baixa variabilidade BIOESTATÍSTICA, 2005.

O cálculo do oxigênio absorvido (mL/g) foi feito através da equação 5.

O volume livre,  $V_R$ , foi calculado descontando-se do volume total da célula o volume de água, e também o volume ocupado pelo filme dentro da célula, conforme mostrado na tabela 10. Através da aplicação da equação 5, foi obtido para a capacidade de absorção de oxigênio do aditivo presente no filme o valor de **30,54 mL de oxigênio absorvido por grama de aditivo**.

**Tabela 10 –** Cálculo do volume livre da célula ocupado pelo oxigênio dentro frasco descontando-se os volumes da água e do filme.

Volume	Valores (mL)
Célula	600
Água	100
Filme (345 cm <sup>2</sup> , 100 $\mu$ m espessura)	3,45
Volume livre, $V_R$	496,55

Comparando-se o valor obtido através deste teste, **30,54 mL/g** e o valor de capacidade de absorção de oxigênio do aditivo apresentado pelo fornecedor como mínimo de **18,0 mL/g** (calculada no caso após 28 dias), verifica-se que a capacidade do absorvedor excedeu a mínima garantida pelo fornecedor em cerca de 1,7 vezes o que demonstra que a amostra enviada para teste se encontrava com sua atividade preservada.

# 4.6 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DA UMIDADE RELATIVA NA ABSORÇÃO DE OXIGÊNIO

Para o estudo da influência das variáveis independentes: temperatura (variável 1) e umidade relativa (variável 2) na absorção de oxigênio (volume, em mL, de oxigênio absorvido até o último dia de amostragem, ou seja, 31° dia) pelo filme com 50% em massa de aditivo absorvedor de oxigênio, optou-se em aplicar um planejamento fatorial composto contendo 11 ensaios.

O tratamento dos dados estatísticos foi acompanhado através *software* **STASTISTICA**, versão 5.0 *for Windows*, onde é possível obter a determinação dos efeitos das variáveis, determinação do modelo (polinômio) obtido com os valores codificados das variáveis para o ajuste dos pontos experimentais, a análise de variâncias e obtenção da superfície de resposta.

Na tabela 11, estão a apresentados os resultados obtidos através da execução dos ensaios do planejamento fatorial completo utilizado. Os ensaios 2, 4 e 6 apresentaram os mais significativos volumes de oxigênio absorvido (27,81; 47,67 e 62,57 mL), destacados na tabela em negrito.

Para estes cálculos, foram considerados a concentração de oxigênio no ar como 21% e o volume real do sistema, conforme já apresentado, como 496,55 mL

**Tabela 11** – Valores reais e codificados das variáveis independentes: temperatura (variável 1) e umidade relativa (variável 2), e valores da variável resposta, em termos de porcentagem volumétrica absorvida e volume (mL) de oxigênio absorvido, para os 11 ensaios do planejamento fatorial completo.

Ensaio	Variável 1 –	UR (%)	Variável 2 – T (°C)		Variável Resposta	
	Codificado	Real*	Codificado	Real	<b>O</b> <sub>2</sub> abs.(%)	O2 abs.(mL)
1	-1	32,35	-1	15	1,4	6,95
2	+1	84,70	-1	15	5,6	27,81
3	-1	32,35	+1	35	0,1	0,50
4	+1	84,70	+1	35	9,6	47,67
5	-α	12,70	0	25	0,2	0,99
6	+α	97,30	0	25	12,6	62,57
7	0	53,65	-α	5	0,2	0,99
8	0	53,65	+α	45	2,6	12,91
9	0	53,65	0	25	1,2	5,96
10	0	53,65	0	25	0,5	2,48
11	0	53,65	0	25	0,7	3,48

\* Valores calculados como uma média das faixas de valores apresentadas na seção de Métodos.

# 4.6.1 Estudo dos efeitos das variáveis independentes e da interação entre elas na variável resposta

Nesta etapa, foram determinados: os efeitos das variáveis independentes na variável resposta e a verificação de quais delas são estatisticamente significativas. Além disso, determinou-se a influência de cada uma destas variáveis na absorção de oxigênio pelo filme e, também, da interação entre elas.

Foram considerados neste item apenas os ensaios que compõem o planejamento fatorial 2<sup>2</sup> (1 ao 4) e os 3 referentes ao ponto central (9 ao 10), que estão apresentados na tabela 12. Os ensaios referentes aos pontos axiais serão desconsiderados por estarem envolvidos apenas na determinação da curvatura da superfície de resposta.

Para considerar os efeitos das variáveis como estatisticamente significativos foram considerados os seguintes dados estatísticos:  $\sigma$  - erro padrão, t (mede o tamanho do efeito em relação ao erro padrão, quanto maior seu valor, maior a significância da variável), p (probabilidade de significância baseado no t calculado), graus de liberdades - g.l. e limites de confiança – L. C., aqui adotados como 95%.

Variáveis que possuem valores de **p** menores que 0,05 (5%) são considerados como estatisticamente significativos, pois estarão dentro do limite de confiança de 95%

**Tabela 12 –** Valores codificados das variáveis independentes e valor real da variável resposta para os ensaios usados para o estudo dos efeitos das variáveis independentes e da interação entre elas na variável resposta (matriz do planejamento).

Variável 1 UR (%)	Variával 2 T (°C)	Variável resposta
	Vallavel 2 T ( C)	O2 abs.(mL)
-1	-1	6,95
+1	-1	27,81
-1	+1	0,50
+1	+1	47,67
0	0	5,96
0	0	2,48
0	0	3,48
	<i>Variável 1 UR (%)</i> -1 +1 -1 +1 0 0 0 0	Variável 1 UR (%)         Variável 2 T (°C)           -1         -1           +1         -1           -1         +1           +1         +1           0         0           0         0           0         0           0         0           0         0

Após a obtenção da matriz do planejamento para esta etapa, tabela 12, os efeitos principais das variáveis independentes e suas interações na variável resposta foram calculados.

É possível gerar, através do *softwear*, a tabela 13, de efeitos estimados pelo erro residual (162,64), relativo a todos os pontos do experimento e a tabela 14 dos efeitos estimados considerando o erro puro (3,21), relativo aos pontos centrais, ambas com coeficiente de determinação ( $R^2$ ) igual a 0,72.

Na tabela 13, o cálculo de **t** é feito considerando 3 graus de liberdade – t(3) – determinados da seguinte forma: [n° de ensaios (7) – n° de parâmetros (4) = 3].

	Efeitos	σ	t(3)	р	L.C. (-95,%)	L.C.(+95,%)
Média	13,55	4,82	2,81	0,07	-1,79	28,89
(1)UR	34,02	12,75	2,67	0,08	-6,57	74,60
(2)T	6,71	12,75	0,53	0,64	-33,88	47,29
1 e 2	13,16	12,75	1,03	0,38	-27,43	53,74

**Tabela 13** – Valores dos efeitos principais das variáveis independentes e de suas interações na variável resposta, obtidos através do *erro residual* (162,64).

Pelos resultados apresentados na tabela 13, nenhuma variável pode ser considerada como estatisticamente significativa devida, primeiramente, ao alto valor do desvio padrão  $\sigma$  comparado ao valor do efeito, que pode ser destacado pelos baixos valores de *t(3)* (relação entre efeito e erro padrão).

O valor do erro padrão é relativamente alto (35,6% em relação à média), e desta forma, este desvio pode estar encobrindo o efeito de alguma variável. Já através do valor de *p* (probabilidade de significância), só são consideradas estatisticamente significativas as variáveis que possuem valores menores que 0,05, o que não ocorreu para as variáveis testadas nem para a interação entre elas.

Na tabela 14, que apresenta os valores dos efeitos principais das variáveis independentes e suas interações obtidos através do erro puro (3,21), apenas a variável temperatura não foi considerada como estatisticamente significativa, pois possui um valor de efeito muito pequeno, o qual está muito próximo do valor do erro puro (baixo valor de t). O valor do erro puro é muito menor que o erro padrão, e por este valor ser menor foi possível considerar mais variáveis como sendo significantes (cerca de 5% em relação à média).

Para o cálculo t(2), obtido pelo erro puro, considerou-se 2 graus de liberdade que foram determinados da seguinte forma: [n° de pontos centrais (3) – 1 = 2].
	Efeito	$\sigma$	t(2)	p	L.C.(-95%)	L.C.(+95%)
Média	13,550	0,677	20,009	0,002	10,636	16,464
(1)UR	34,015	1,792	18,985	0,003	26,306	41,724
(2)T	6,705	1,792	3,742	0,065	-1,004	14,414
1 x 2	13,155	1,792	7,342	0,018	5,446	20,864

**Tabela 14 –** Valores dos efeitos principais das variáveis independentes e suas interações, obtidos através do *erro puro* (3,21).

A tabela acima apresenta, também, que as variáveis cujos valores estão destacados em negrito, para as quais p≤0,05; podem ser consideradas estatisticamente significativas. Assim, é possível interpretar os resultados da seguinte forma:

• Variável U.R. (umidade relativa): variando-se a umidade relativa da célula, de uma faixa de 30,5 - 33,6% a uma faixa de 81,2 - 87,7%, obtém-se um aumento no volume de oxigênio absorvido pelo aditivo de 34,02 mL;

• **Variável T (temperatura):** variando-se a temperatura de 15°C para 35°C, obtém-se um aumento na absorção de oxigênio pelo aditivo de 6,705 mL;

 Interação de U.R. e T: a interação entre as duas variáveis causa um aumento na absorção de oxigênio de 13,155 mL.

Sendo assim, pode-se expressar o efeito das variáveis através do histograma apresentado no gráfico 3, onde é visualiza-se a contribuição de cada variável considerada no volume de oxigênio absorvido pelo filme. As maiores contribuições são devidas, em ordem decrescente, à umidade relativa, e à interação das variáveis: umidade relativa e temperatura.



**Gráfico 03 –** Histograma representando os valores da média e dos efeitos de cada variável: umidade relativa e temperatura e de sua interação, no volume de oxigênio absorvido pelo filme (mL).

Através do gráfico 3, é possível confirmar o efeito preponderante da variável umidade relativa em relação às outras variáveis, apresentando-se como a variável de maior influência no aumento do volume de oxigênio absorvido pelo filme (mL).

4.6.2 Determinação dos coeficientes de regressão para obtenção do modelo (valores codificados).

Após determinação do efeito de cada variável e da interação entre elas, foram obtidos os coeficientes de regressão para obtenção do modelo que representa os pontos experimentais, cujos resultados estão apresentados na tabela 15. Estes coeficientes de regressão foram obtidos através do **erro residual** (11,41) e coeficiente de determinação ( $\mathbb{R}^2$ ) = 0,987.

Para esta análise foram, também, considerados os dados estatísticos (para considerar os parâmetros como estatisticamente significativos):  $\sigma$  - erro padrão, **t** (teste t - mede o tamanho do efeito em relação ao erro padrão, quanto maior seu valor, maior a significância da variável), **p** (probabilidade/nível de significância baseado no **t** calculado), graus de liberdades – **g.l**. e limites de confiança – **L. C**., também, adotados como 95%.

Os parâmetros que tiveram seus valores destacados em negrito na tabela 15 são aqueles considerados como estatisticamente significativos, ou seja, os parâmetros lineares UR e T, o quadrático UR e também o parâmetro de interação UR x T, para os quais **p<0,05**. Para determinar o grau de liberdade **t(5)** fez-se o seguinte cálculo: [n° ensaios (11) – n° parâmetros (6) = 5].

**Tabela 15 –** Resultados da determinação dos coeficientes de regressão, para obtenção do modelo (valores codificados), obtidos através do *erro residual* (11,41). **C.R.** é o coeficiente de regressão,

	C. R.	$\sigma$	t(5)	p	L. C. (-95%)	L. C. (+95%)
Média	3,97	1,95	2,04	0,10	-1,04	8,99
(1)UR (L)	19,39	1,19	16,24	0,00	16,32	22,46
UR (Q)	14,25	1,42	10,02	0,00	10,59	17,90
(2)T (L)	3,78	1,19	3,17	0,02	0,71	6,85
T (Q)	1,83	1,42	1,29	0,25	-1,82	5,48
1L x 2L	6,58	1,69	3,89	0,01	2,24	10,92

Onde (L) e (Q) significam os parâmetros linear e quadrático respectivamente

Os resultados da estimativa dos coeficientes de regressão obtidos pelo **erro puro** (3,21), e com o mesmo coeficiente de determinação ( $R^2$ ) = 0,987, estão apresentados na tabela 16.

Analisando as tabelas 15 e 16, pode-se observar que o parâmetro quadrático T(Q) e a média não são considerados como estatisticamente significativos em ambas as tabelas por apresentarem valores de p maiores que 0,05. Sendo assim, recalcularam-se os valores dos coeficientes de regressão (tanto pelo erro residual como pelo erro puro), ignorando o parâmetro quadrático T(Q).

coordination de regre						
	<i>C. R.</i>	$\sigma$	t(2)	p	L. C. (-95%)	L. C. (+95%)
Média	3,97	1,03	3,84	0,06	-0,48	8,42
(1)UR (L)	19,39	0,63	30,61	0,00	16,66	22,12
UR (Q)	14,25	0,75	18,89	0,00	11,00	17,49
(2)T (L)	3,78	0,63	5,97	0,03	1,06	6,51
T (Q)	1,83	0,75	2,43	0,14	-1,41	5,07
1L x 2L	6,58	0,90	7,34	0,02	2,72	10,43

**Tabela 16** – Resultados da determinação dos coeficientes de regressão, para obtenção do modelo (valores codificados), obtidos através do *erro puro*. *C.R.* é o coeficiente de regressão.

Onde (L) e (Q) significam os parâmetros linear e quadrático respectivamente.

Analisando as tabelas acima, pode-se observar que o parâmetro quadrático T(Q) e a média não são considerados como estatisticamente significativos em ambas as tabelas por apresentarem valores de p maiores que 0,05. Sendo assim, recalcularam-se os valores dos coeficientes de regressão (ou pelo erro residual ou pelo erro puro), ignorando o parâmetro quadrático T. E, após o novo cálculo dos coeficientes de regressão, tanto os obtidos pelo erro residual como aqueles obtidos pelo erro puro apresentam-se iguais, isto é, são considerados os mesmos parâmetros como estatisticamente significativos, isto é: média, UR (L), UR (Q) e UR x T.

Os resultados da estimativa dos coeficientes de regressão ignorando o parâmetro quadrático T(Q), obtidos pelo erro residual (0,51) e R<sup>2</sup> = 0,98, cujos valores coincidiram com os obtidos para o erro puro, estão apresentados na tabela tabela 17. Todas as variáveis consideradas para o modelo, como era esperado, mostraram-se estatisticamente significativas, pois *p<0,05* (valores em negrito ).

O cálculo para os valores de graus de liberdade, na tabela 17, foi o mesmo adotado para a tabela 16.

**Tabela 17** – Resultados da determinação dos coeficientes da regressão, para obtenção do modelo (valores codificados), obtidos tanto pelo erro residual como pelo erro puro <u>sem considerar o parâmetro quadrático T(Q)</u>. *C.R.* é o coeficiente de regressão.

	C. R.	σ.	t(6)	р	L. C (-95%)	L. C. (+95%)
Média	5,70	0,75	7,57	0,02	2,46	8,93
(1)UR (L)	19,39	0,63	30,61	0,00	16,66	22,12
UR (Q)	13,71	0,72	19,02	0,00	10,61	16,81
(2)T (L)	3,78	0,63	5,97	0,03	1,06	6,51
1L x 2L	6,58	0,90	7,34	0,02	2,72	10,43

Onde (L) e (Q) significam os parâmetros linear e quadrático respectivamente

Assim, é possível representar o experimento através do seguinte modelo quadrático:

$$O_2abs[mL] = 5,70 + (19,39 \times UR) + (13,71 \times UR^2) + (3,78 \times T) + 6,58 \times (UR \times T)$$
(8)

Vale ressaltar que este modelo quadrático representa de forma adequada, para os valores codificados das variáveis, os valores dos pontos experimentais relativos apenas às faixas temperatura e umidade relativa empregadas no estudo realizado. 4.6.3 Desvios entre os valores de volume de oxigênio absorvido preditos pelo modelo e os experimentais:

Substituindo os níveis codificados das variáveis independentes: umidade relativa e temperatura no modelo obtido, foi possível obter os valores de oxigênio absorvido preditos pelo modelo e assim calcular os desvios destes valores comparados aos valores obtidos experimentalmente. Estes desvios são apresentados na tabela 18, e podem ser representados, também, na forma de histograma (gráfico 4).

Ensaio		Temperatura	Resposta	Resposta	Dosvio
LIISalo	UR (70)	(°C)	(exp.)	(modelo)	Desvio
1	-1	-1	6,95	2,82	0,59
2	1	-1	27,81	28,44	-0,02
3	-1	1	0,50	-2,78	<u>6,56</u>
4	1	1	47,67	49,16	-0,03
5	-1,41	0	0,99	5,62	<u>-4,67</u>
6	1,41	0	62,57	60,30	0,04
7	0	-1,41	0,99	0,37	0,63
8	0	1,41	12,91	11,03	0,15
9	0	0	5,96	5,70	0,04
10	0	0	2,48	5,70	- <u>1,30</u>
11	0	0	3,48	5,70	-0,64

**TABELA 18** – Desvio dos valores do volume (mL) de oxigênio absorvido pelo filme obtidos experimentalmente em relação aos valores determinados pelo modelo (equação 8).

Na tabela acima, são observados valores relativamente baixos de desvios dos valores experimentais em relação aos determinados pelo modelo com exceção dos ensaios 3, 5 3 e10. Os desvios apresentam valores baixos nos ensaios que obtiveram os melhores resultados, isto é, altos valores de oxigênio absorvido.



**GRÁFICO 04 –** Histograma: desvios dos valores experimentais em relação aos valores preditos pelo modelo, para cada ensaio.



**Gráfico 5** - Gráfico de dispersão: valores preditos pelo modelo para o volume de oxigênio absorvido pelo filme (linha contínua) *versus* valores obtidos experimentalmente.

No gráfico 5, os 11 pontos experimentais estão pouco dispersos entorno da reta que representa o modelo, mostrando que o modelo quadrático obtido é adequado para a predição do volume de oxigênio absorvido pelo filme, para as faixas temperatura e umidade relativa empregadas no estudo realizado.

#### 4.6.4 Análise de Variâncias (ANOVA)

Considerando os valores do erro puro igual 3,21, do erro residual igual a 12,66 e o coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) (variabilidade nos valores das respostas observadas que podem ser explicadas pelas variáveis e suas interações) de 0,98, todos calculados pelo *software Statistica*, obtém-se a tabela 19 de análise de variância (ANOVA), para avaliar a qualidade do ajuste do modelo. Foram analisados os resíduos que devem ser pequenos para um bom ajuste.

Para esta avaliação foram considerados os seguintes cálculos estatísticos:

- **SQ** – soma quadrática: soma de quadrado de desvios [S.Q. em torno da média= S.Q. devida à regressão + S.Q. residual];

- **g.l.** – graus de liberdade - para a soma quadrática devida à regressão é calculado da seguinte forma:  $[g.l_R = p(n^\circ \text{ de parâmetros}) -1]$ . Para a soma quadrática residual os graus de liberdade são  $[g.l_r = n(n^\circ \text{ de ensaios}) - 1]$ .

- **MQ** – relação entre as somas quadráticas e os respectivos graus de liberdade.

Além dos cálculos estatísticos acima para a avaliação do modelo, foi aplicada a distribuição F. Esta distribuição é indicada para estudos com números de ensaios menores que 30 (no nosso caso foram 11 ensaios), e compara o valor de  $F_{calculado}$  (M.Q.<sub>Regressão</sub> / M.Q.<sub>residual</sub> OU M.Q.<sub>Falta de ajuste</sub> / M.Q.<sub>Erro puro</sub>) para a regressão e para os resíduos com o valor de  $F_{tabelado}$  (BRUNS, 2001) obtido para os mesmos graus de liberdade da regressão, no nível de confiança adotado e admitindo-se uma distribuição normal dos erros.

Tabela 19 –	Tabela ANOV	A, no i	nter	valo de	e confiança	de	95%	obtid	la para	зо
planejamento	experimental.	S.Q é	а	soma	quadrática,	g.l	. são	OS	graus	de
liberdade, M.C	<b>Q</b> .									

Fonte de Variação	S.Q.	g.I.	M.Q.	<b>F</b> <sub>calculado</sub>	<b>F</b> <sub>tabelado*</sub>	
Regressão	4456,68	4	1114,17	88.01	4 53	
Resíduos	75,96	6	12,66	00,01	1,00	
Falta de ajuste	69,53	4	17,38	5 4 1	19 95	
Erro puro	6,42	2	3,21	0,41	10,00	
Total	4532,64	10	453,26			

\* Tabela apresentada em BRUNS, R. E., et al., (2001).

A soma quadrática devida à regressão (4.456,68) possui um valor alto em relação ao valor da soma quadrática residual o que significa que grande parte da variação da resposta, em torno da média, pode ser reproduzida pelo modelo contra 75,96 que é a parte que não pode ser reproduzida pelo modelo.

Além disso, obteve-se o valor de 4,53 para o  $F_{tabelado}$  cerca de 20 vezes menor que o  $F_{calculado}$ =88,59, levando à conclusão de que o modelo é altamente significativo para um grau de confiança de 95%.

Para a distribuição F relacionada à falta de ajuste e ao erro puro (resíduos), o  $F_{tabelado}$  (BRUNS, R. E., *et al..*, 2001), obtido para os mesmos graus de liberdade e no nível de confiança de 95%, foi de 19,95, cerca de 3,7 vezes maior que o  $F_{calculado}$ = 5,41, observa-se que  $F_{calculado}$  teve um valor pequeno, confirmando que não há falta de ajuste no modelo. O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de valor igual a 0,983 indica que 98% dos valores observados podem ser explicados pelo modelo, resultando em um ajuste satisfatório para se considerar o modelo como altamente significativo.

### 4.6.5 Análise da Superfície de Respostas

Através da determinação do modelo que representa o estudo acima, podese obter uma superfície de resposta.

Os gráficos 6 e 7 apresentam que, embora o planejamento em questão esteja próximo à região de maior absorção de oxigênio pelo aditivo, ainda não foi delimitada toda a região otimizada que seria, conforme os gráficos, trabalhar com valores maiores de umidade relativa (já que esta variável se mostrou determinante na absorção de oxigênio, sendo responsável pelo maior efeito obtido), respeitando-se o limite máximo de 100% de umidade relativa.



**Gráfico 06 –** Superfície de resposta para o volume de oxigênio absorvido pelo filme, gerada pelo modelo obtido, representada pelos valores codificados das variáveis independentes: umidade relativa e temperatura.

Quanto à temperatura, dever-se-ia manter o mesmo intervalo utilizado, já que esta variável não se mostrou muito influente no aumento da absorção de

oxigênio, tendo sido obtidos valores razoáveis de absorção de oxigênio mesmo em temperaturas mais baixas, desde que associadas a alta umidade relativa. Os valores indicados na legenda representam o volume de oxigênio absorvido (mL).

No gráfico 7 fica mais fácil delimitar as regiões onde se obtém maiores volumes de oxigênio absorvido, isto é, valores mais altos são conseguidos para valores de temperatura acima do ponto -1, ou seja T >15°C e valores de umidade relativa acima do ponto +1, ou seja UR > 81,2%.



**Gráfico 07** - Superfície de contorno obtida pela projeção da superfície de resposta no plano Var1 (Umidade relativa,%) *versus* Var2 (Temperatura,°C).

# 4.7 VELOCIDADE DE ABSORÇÃO DE OXIGÊNIO

Nesta etapa, os valores obtidos para volume de oxigênio absorvido pelo filme ao longo dos ensaios do planejamento experimental para a determinação da influência temperatura e da umidade relativa foram utilizados para a avaliação da velocidade ou taxa de absorção de oxigênio e estão apresentados na tabela 20.

A velocidade foi determinada em termos de volume de oxigênio absorvido (mL) por tempo (dia), e o tempo utilizado para a determinação da velocidade foi o dos 5 dias iniciais.

Na tabela 20 pode-se observar que para apenas 3 dos ensaios realizados, cujos valores estão ressaltados em negrito, obtiveram-se valores significativos de absorção de oxigênio ao final dos 31 dias, em função dos valores das variáveis escolhidas U.R.(%) e T(°C). Para estes ensaios, realizados com combinações de U.R. e temperaturas mais altas pode-se verificar que desde o início dos ensaios a velocidade de absorção foi maior, qualidade fundamental para se ter um aditivo absorvedor de oxigênio efetivo. O ensaio 8 apesar de apresentar um volume de oxigênio absorvido relativamente alto após 31 dias (12,90 mL), teve no decorrer do ensaio medidas que oscilaram muito (valores em itálico e sublinhados) e por isso não será considerado na discussão da velocidade de absorção.

Nos gráficos 7 a 17, estão representados os resultados do volume de oxigênio absorvido de forma cumulativa (mL) ao longo dos 5 dias iniciais, para os 11 ensaios realizados, e na tabela 21 estão apresentadas as velocidades de absorção calculadas para o período de 5 dias, e também para efeito de comparação para os 31 dias, para os 11 ensaios.

Tabela 20 - Resultado	os do volume	(mL) de	oxigênio	absorvido o	de forma	i cumulativa	ao	longo	dos 3	31 dia	as, par	a os	dias em
que houve amostragen	ı, para os 11	ensaios.											

		<b>_</b>	1 <u>°</u>	2º	<u>3°</u>	4 <u>°</u>	<u>5⁰</u>	8 <u>°</u>	10 <u>°</u>	12 <u>°</u>	16 <u>°</u>	18 <u>°</u>	23 <u>°</u>	25 <u>°</u>	31 <u>°</u>
Ensaio	UR%	тс	dia	dia	dia	dia	dia	dia	dia	dia	dia	dia	dia	dia	dia
1	32,05	15	0,00	1,50	3,00	1,50	1,50	6,00	1,50	3,00	7,40	1,00	6,00	1,50	<u>6,90</u>
2	84,45	15	0,00	13,90	14,40	24,85	26,85	24,80	25,30	27,30	32,8	29,80	27,80	27,30	30,30
3	32,05	35	0,00	2,00	6,50	8,95	3,00	6,50	3,97	6,00	2,50	6,90	4,00	6,00	<u>0,50</u>
4	84,45	35	5,00	25,30	30,80	32,80	40,70	46,70	52,00	49,20	43,70	47,20	50,10	48,20	47,70
5	12,55	25	0,00	0,00	4,00	4,00	1,50	5,50	4,50	3,50	0,50	4,50	6,50	4,50	1,00
6	97,15	25	0,00	20,40	35,30	38,70	39,20	44,20	49,20	47,70	57,60	57,60	59,10	56,10	62,60
7	52,90	5	1,50	6,00	1,00	8,90	3,00	<u>15,40</u>	1,50	6,50	1,50	1,50	3,00	6,90	1,00
8	52,90	45	1,00	6,50	6,90	<u>12,40</u>	<u>5,00</u>	10,90	9,90	<u>3,00</u>	5,00	6,50	7,40	11,40	12,90
9	52,90	25	3,00	6,50	8,40	8,40	8,90	7,40	5,00	10,90	4,50	6,50	4,00	<u>0,50</u>	6,00
10	52,90	25	0,00	2,50	3,50	5,00	7,90	11,90	7,40	4,50	6,90	5,00	4,50	8,90	2,50
11	52,90	25	0,00	4,50	6,90	1,00	1,50	6,50	5,00	6,00	10,40	5,00	4,00	6,90	3,50

U. R. – umidade relativa; T - temperatura.





Gráfico 08– Consumo de O<sub>2</sub>, Ensaio 1 (UR= -1;T= -1)

Gráfico 09 - Consumo de O<sub>2</sub> Ensaio 2 (UR= +1; T=-1).





Gráfico 10 - Consumo de O<sub>2</sub> Ensaio 3 (UR= -1;T= +1) Gráfico 11 – Consumo de O<sub>2</sub> Ensaio 4 (UR=+1;T= +1).



**Gráfico 12** – Consumo de O<sub>2</sub> Ensaio 5 (UR=  $-\alpha$ ; T= 0).



**Gráfico 14** – Consumo de  $O_2$  Ensaio 7 (UR= 0;T= - $\alpha$ ).



**Gráfico 13** – Consumo de O<sub>2</sub> Ensaio 6 (UR= +  $\alpha$ ;T= 0).



**Gráfico 15** – Consumo de O<sub>2</sub> Ensaio 8 (UR= 0; T=  $+\alpha$ ).



Gráfico 16 – Consumo de O<sub>2</sub> Ensaio 9 (UR=0; T=0).



Gráfico 18 – Consumo de O<sub>2</sub> Ensaio 11 (UR=0; T=0).



**Gráfico 17** – Consumo de  $O_2$  Ensaio 10 (UR= 0; T= 0).

Ensaio	U.R.(%)	T(°C)	Vabs (5) (mL O <sub>2</sub> abs/dia)	Vabs (31) (mL O <sub>2</sub> abs/dia)
1	32,05	15	0,30	0,22
2	84,45	15	5,37	0,98
3	32,05	35	0,60	0,02
4	84,45	35	8,14	1,54
5	12,55	25	0,30	0,03
6	97,15	25	7,84	2,02
7	52,90	5	0,60	0,03
8	52,90	45	1,00	0,42
9	52,90	25	1,78	0,19
10	52,90	25	1,58	0,08
11	52,90	25	0,30	0,11

**Tabela 21 –** Resultados de Velocidade ou taxa de absorção de oxigênio (volume de oxigênio absorvido (mL)/ dia), calculada para os 5 dias iniciais, **Vabs (5)** e para os 31 dias, **Vabs (31)**, para os 11 ensaios.

Vabs - Velocidade de absorção de oxigênio

Os ensaios 2, 4 e 6 apresentaram as maiores velocidades de absorção iniciais e a as maiores velocidades de absorção para os 31 dias, havendo para os ensaios 4 e 6 resultados bastante próximos, o que parece mostrar que o efeito do aumento de 10 °C na temperatura, de 25 para 35 °C, pode compensar uma diminuição de umidade relativa de 97,15% para 84, 45%. Para a umidade relativa de cerca de 60% não se obteve bons resultados na absorção de oxigênio nem para a maior temperatura usada de 45 °C.

Valores altos de **Vabs (5)** para os ensaios 8, 9 e 10 podem estar associados a erros nas medidas ou se atingiu mais cedo a saturação da capacidade de absorção do aditivo nas condições utilizadas nestes ensaios.

#### 4.8 GRAU DE CRISTALIZAÇÃO DO FILME ATIVO

Como descrito na metodologia, esta análise foi realizada através da calorimetria exploratória de varredura (DSC),

Tanto o grau de cristalinidade e como a orientação afetam a estrutura física do polímero, sua morfologia, e influenciam sua permeabilidade, O comportamento das regiões cristalinas é significantemente diferente do comportamento das regiões amorfas, onde ocorre o processo da permeabilidade, As regiões cristalinas servem como obstáculos ao redor dos quais o permeante deve encontrar um caminho, aumentando a tortuosidade, Desta forma, a espessura efetiva da amostra, em termos de sua barreira ao caminho do permeante, é mais longa que sua espessura física (HERNANDEZ, 2000),

As cargas (partículas sólidas) e outros aditivos podem agir na matriz polimérica de várias formas:

1. Aumentando o volume livre entre as cadeias poliméricas, tal aumento permite uma maior permeabilidade aos gases e vapores na matriz e uma conseqüente <u>diminuição nas propriedades de barreira</u>, Estes aditivos funcionam como plastificantes aumentando o coeficiente de difusão;

2. Induzindo à cristalização heterogênea, pois os aditivos funcionam como núcleos heterogêneos onde parte da energia necessária para a cristalização é fornecida pelo agente nucleante, ocorrendo a aceleração do processo global de cristalização, Há aumento das regiões cristalinas e um <u>aumento das propriedades</u> <u>de barreira</u> (RABELLO, 2000),

O uso de cargas pode pelo menos até certa concentração diminuir a propriedade de barreira porque na interface partícula/resina, quando a molhabilidade da carga pela resina não é favorecida, o que é bastante comum, gera-se um caminho preferencial para a difusão de gases e vapores (CRANK e PARK, 1968). Para concentrações mais altas de carga pode-se ter um aumento da propriedade de barreira pelo aumento de tortuosidade,

118

Para haver maior absorção de oxigênio pelo aditivo o contato deste com o gás oxigênio e também com o vapor de água (importante por ativar a reação de absorção) deve ser facilitado, assim uma diminuição da cristalinidade da resina pela incorporação do aditivo seria um efeito de interesse neste trabalho,

Por isso foram realizadas análises de DSC para verificação do efeito da incorporação do aditivo no grau de cristalinidade no filme de PEBD produzido, Tais análises, como descrito na metodologia, foram executadas para quatro amostras: filmes de PEBD: puro (0% de aditivo), 1,0; 5,0 e 10%, todos com espessura de 60  $\mu$ m, cujos resultados estão apresentados no gráfico 18.



**Gráfico 19 –** Curvas de DSC (fluxo de calor *versus* temperatura) para os filmes com 0, 1, 5 e 10% de incorporação de aditivos.

O grau de cristalinidade pode ser calculada através da equação 7 relação entre a variação de entalpia de fusão da resina, após a incorporação do aditivo, e a variação de entalpia de fusão do polímero, hipoteticamente100% cristalino (FATOU, 1993) de 277,1 J/g (BRANDRUP e IMMERGUT, 1975).

A tabela 22 apresenta os resultados de **temperatura de transição vítrea** (Tg), **temperatura de fusão** (Tm) e **variação de entalpia de fusão** ( $\Delta$ H<sub>f</sub>), obtidos através da análise de DSC. Através destes resultados não foi observada influência significativa da concentração do aditivo na temperatura de fusão, mas foi notada certa influência nos valores das temperaturas de transição vítrea e também nas variações de entalpia de fusão para as concentrações maiores (5,0 e 10,0%): aumentando-se a concentração do aditivo no filme, diminuiu-se tanto o valor da Tg quanto de  $\Delta$ H<sub>f</sub>.

A queda de  $\Delta H_f$  que parece mais significativa pode indicar diminuição do grau de cristalinidade, numa relação inversamente proporcional a concentração de aditivo no filme (aumentando-se a concentração do aditivo no filme, diminui-se tanto o valor da Tg como de  $\Delta H_f$ ). Os valores de Tg encontrados são maiores que os encontrados na literatura, -120 a -110°C, isto provavelmente se deve ao uso de uma resina que possui menor número de ramificações (grupos laterais) ou ramificações com comprimentos de cadeia menores ou ainda devido a amostra analisada estar na forma de filme, isto é, já ter sido processada anteriormente (extrusão e sopro – balão).

Amostra	Faixa de Tg (°C)	<i>Tg*(°C)</i>	Tm (°C)	∆H <sub>f</sub> (J/g)
0%	36.8 a 46.3	40.9	110.3	78.01
1%	35.0 a 46.2	41.3	110.1	78.54
5%	31.7 a 45.5	38.7	110.1	73.13
10%	33.0 a 43.5	38.3	110.0	66.23

**Tabela 22 –** Valores de Tg (faixa e média) e  $\Delta H_f$  obtidos para os filmes como, 0, 1, 5 e 10% de incorporação do aditivo.

\* media obtida da faixa de temperaturas.

Através da equação 7 para o cálculo o grau de cristalinidade dos filmes e inserindo a correção no  $\Delta H_f$  para os filmes com incorporação de aditivos, que no  $\Delta H_f$  experimental não está computando a massa de material inorgânico presente na formulação tem-se os resultados para o grau de cristalinidade da resina de cada filme apresentados na tabela 23.

É possível observar que o aumento da concentração de aditivo no filme causa certa diminuição na cristalinidade. Como conseqüência este aditivo parece causar, pelo menos para concentrações maiores que 1,0%, uma diminuição das propriedades de barreira deste filme, o que é uma condição favorável à absorção de oxigênio pelo aditivo, pois quanto menor a cristalinidade maior deverá ser a difusão do gás na matriz polimérica.

Na tabela 23, os valores atribuídos à cristalinidade do PEBD estão bem abaixo dos valores encontrados, os quais estão em torno de 60 a 70% (ROSEN, 1993).

Tabela	23	-	Valores	do	$\Delta H_{f}$	corrigidos	para	cada	filme	aditivado	е	seu
correspo	onde	ente	grau de	cris	stalini	dade, cons	ideran	do con	no refe	erência os	val	ores
obtidos	para	o f	ilme de F	PEBE	) pur	Э.						

Amostra	∆H <sub>f</sub> (corrigido)(J/g)	% de cristalinidade
0%	78.01	28,15
1%	77,75	28,06
5%	69,47	25,07
10%	59,61	21,51



**Gráfico 20 –** Cristalinidade do filme correspondente à quantidade (%) de aditivo no filme: diminuição das propriedades de barreira.

#### 5 <u>CONCLUSÕES</u>

Os testes realizados indicam que foi obtida hermeticidade satisfatória na célula desenvolvida, pois não houve aumento do oxigênio no interior da célula. Entretanto a variabilidade das medidas obtidas pela análise por cromatografia gasosa do espaço livre da célula, especialmente para baixas concentrações de oxigênio indica que a técnica de medida e/ou de amostragem devem ser aprimoradas.

A avaliação da homogeneidade de distribuição do aditivo na matriz polimérica realizada por microscopia ótica mostrou que para baixas concentrações a dispersão é mais heterogênea, melhorando para concentrações maiores que 5%. Em concentrações maiores que 5% há uma aparente formação de agregados. Foram determinados, por microscopia eletrônica de varredura, os tamanhos das partículas, cerca de 40 µm, sendo, entretanto, difícil de afirmar se correspondem a agregados ou se o aditivo apresenta uma distribuição larga de tamanhos de partícula.

Não foi possível caracterizar o aditivo em termos de tamanho de partícula de modo satisfatório, pois ele foi fornecido na forma de *masterbatch* na concentração mássica de 50%. Uma faixa de tamanho de partícula de 3 a 10 µm poderia favorecer uma maior homogeneidade na distribuição e um aumento da área de contato entre o aditivo, a resina, o oxigênio e o vapor de água.

O aditivo testado afeta significativamente a transparência do filme mesmo em baixas concentrações, ou seja, 1% de incorporação de aditivo no filme, restringindo, portanto, o seu uso a aplicações em que a transparência não seja determinante.

Os resultados do planejamento experimental, realizado para o filme de 50% de aditivo, revelaram que a umidade é a variável de maior influência (maior significância estatística) na absorção de oxigênio do aditivo (capacidade e velocidade de absorção). Obteve-se, ainda, um modelo quadrático que representa o volume de oxigênio absorvido em função das variáveis umidade relativa (%), temperatura (°C) e da variável interação entre umidade relativa x temperatura. O

123

modelo quadrático representou, com pequenos desvios, os dados experimentais, nas faixas de umidade relativa e temperatura utilizadas.

Através da superfície de resposta, foram determinadas condições de temperatura e umidade relativa onde o filme atingiu seu maior desempenho. Os maiores valores de volume de oxigênio absorvido pelo filme foram determinados para temperaturas maiores que 15°C e umidade relativa acima de 81,2%.

Quanto à velocidade de absorção do aditivo no filme, que deve ser alta para consumir-se de forma rápida o oxigênio residual na embalagem, preservando o produto embalado, verificou-se que ela foi maior e considerada satisfatória para os ensaios com umidade relativa maior que 80% e temperatura mínima de 25°C, mais ou menos as mesmas condições que levaram à obtenção das maiores capacidades de absorção de oxigênio pelo aditivo presente no filme.

Os ensaios de DSC realizados mostram que a adição de aditivo na matriz polimérica do PEBD reduz o seu grau de cristalização. Esta redução na cristalização da resina pode causar aumento na difusão do oxigênio e do vapor de água. Este é um efeito benéfico para o acesso do oxigênio ao aditivo e que torna a absorção de oxigênio pelo filme mais eficaz e rápida.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

• Realização de estudo sobre efeito da concentração do aditivo utilizado no filme, utilizando-se uma mistura gasosa com concentração inicial de oxigênio bem menor que a do ar e uma metodologia mais sensível.

• Estudo de outros absorvedores para comparação de resultados, utilizando a mesma metodologia de caracterização;

• Estudo com o mesmo aditivo, estudando-se a influência das variáveis em condições próximas ao ponto otimizado apresentado pela superfície de resposta;

 Realização do mesmo estudo com o aprimoramento da técnica de acompanhamento do volume de oxigênio dentro da célula de absorção, via cromatografia gasosa. Este se basearia na melhora da detecção através da redução do volume do frasco para 300 mL. Assim, o mesmo volume de oxigênio consumido pelo absorvedor resultaria em uma maior variação da concentração deste gás na célula, ou seja, as concentrações detectadas serão duas vezes maior.

• Confecção e caracterização de uma estrutura multicamada (5 a 7 camadas), verificando-se inclusive a influência da camada com aditivo absorvedor de oxigênio nas propriedades mecânicas e de barreira da estrutura;

 Avaliação prática de uma embalagem com filme comercial ou confeccionado e análise sensorial, além de conduzir análises de migração de substâncias no filme ativo;

• Estudo dos custos desta aplicação e comparação com outros sistemas absorvedores de oxigênio.

125

## 7 <u>REFERÊNCIAS</u>

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Philadelphia. ASTM D 1003 – 95. *Standard test method for haze and luminous transmittance of transparent plastics*. 1995. 5P.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Philadelphia. ASTM E 104 – 02. *Standard test method for maintaining constant relative humidity by means of aqueous solutions.* 2002. 5p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Philadelphia. ASTM E 104 – 85. *Standard Practice for maintaining constant relative humidity by means of aqueous solutions.* 1991. 3p.

ABBOT, J., WAITE, R. E HEARNE, J. F.. *Gas packing milk powder with a mixture of nitrogen and hydrogen in the presence of palladium catalyst*. J. Dairy Res., 28, 285-92 (1961).

ABE, Y. E KONDOH, Y. *Oxygen absorbers. In: Controlled/Modified Atmosfhere/Vacuum Packaging of Foods*. Food Nutrition Press, Trumbull CT, 1989.

ALLEN, S.I..The Use of Oxygen Scavenging Technologies in Packaging Applications. Worldpak 2002. V1.

ALMEIDA, C. C., PERES L, SARANTÓPOULOS, C. *Filmes Poliméricos Ativos para Embalagem com Capacidade de Absorção de Oxigênio*. Anais de resumos do X Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP/2004. AOKI, T., *et al.*. **Oxygen scavenger; oxygen absorbent component and a** *permeable film covering the composition*. 1991. U. S. Patent 5.143.763

ATALLAH, M., HULTING, H. *Preparation of soluble conjugates of glucose oxidase and catalase by cross linking with glutatraldeide*. J. Food Sci. 42, 7. 1977.

ATKINS, P., PAULA, J. de. *Físico – química*. 7 ed. LTC. Rio de Janeiro, 2004. V-3. ISBN 85 – 216 – 1401 – 2.

BIOESTATÍSTICA.http://apec.unoeste.br/%7Elvccg/bioest/sintesenum.html. Unoeste. Acesso em 05/01/05.

BLINKA, T. A., *et al.*. *Oxygen scavenging metal-loaded ion-exchange compositions*. 1998. U. S. Patent 5.798.055.

BLOCH, F.. *Preservation of oxygen-labile substances, e. g., foods*. US Patent 3169068. USA Secretary of Agriculture. 1965.

BRANDRUP, J., IMMERGUT, E. H. *Polymer Handbook*. 2<sup>a</sup> ed. John Wiley & Sons. New York, 1975. p. v-16.

BRODY, A. L., *et al.*. *Active Packaging Food Applications*. Technomic publication. Lancaster, 2001. ISBN 1-58716-045-5.

BRODY, A. L., STUPINSKY, E. R. E KLINE, L. R.. *Active Packaging for Food Applications.* Technomic publication. Lancaster, 2001. ISBN 1-58716-045-5 (Capítulos 2, 3 e 4).

127

BRODY, A. L. *What's Active in Active Packaging*. Food Technology, v. 55, n. 09, set. 2001.

BUDNY, J. *A transporting storage or dispersing container with enzymatic reactor.* International Patent Application WO89/06273.

BUDNY, J. *Presentation at Pack Alimentaire*. San Francisco, California. 1990.

BRUNS, R. E., SCARMINIO, I. S., NETO, B.B.. *Planejamento e Otimização de Experimentos*. Unicamp, Campinas, 1995.

BUTLER, BRIAN L.. *Cryovac<sup>®</sup> OS2000™ Polymeric Oxygen Scavenging Systems*. 2002. Worldpak 2002.V1, p..

CARNATION & CO. *In-package oxygen remover*. US Patent 2825651. 04 Março 1958, 01 Julho, 1957.

CHING, TA YEN, *et al.*. Tasteless Oxygen Scavenging Polymers – A New *Platform Technology for Food Packaging Based on Controlled Oxidation.* Oxygen Absorbers 2001 and Beyond, 2000.

COLLETTE, WAYNE N., *et al.*. **Oxygen scavenging composition for** *multiplayer perform and container.* 1998.U. S. Patent 5.759.653.

*COMPOSITIONS FOR OXYGEN SCAVENGING*. W. R Grace & Co (US). 27 Jun 1991, 18 Maio, 1993. US5211875.

CRANK, J., PARK, G. S.. *Diffusion on Polymers*. Academic Press, Inc. New York, 1968.

DIDAI TECNOLOGIA LTDA, Atmosfera Modificada – Saches Absorvedores de Oxigênio O-Buster - http://www.didai.com.br. Acesso em 30 de dezembro de 2004.

ERNST, R. Oxygen absorbent and use thereof. US Patent 5028578.

FARELL, CHRISTOPHER, TSAI, BOH C.. *Oxygen scavenger*.. U.S. Patent 4.536.409. 1985.

FARREL, CHRISTOPHER J. e BOH, C. TSAI. *Oxygen scavenger*. US Patent 4.702.966, 1987.

FATOU, J. G. *Morphology and Crystalization in Polyolefins. In: Handbook of Polyolefins: synthesis and properties.* Marcel Dekker, Inc. New York, 1993. Cap. 8, p. 155 – 227.

FERNANDES, T. D. B. *Desenvolvimento e caracterização de filme polimérico ativo para embalagem de frutas e hortaliças*, Dissertação de Mestrado.
Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, Agosto de 2001.

FOLTYNOWICZ, Z. et al.. *Studies of Oxygen Uptake on O<sub>2</sub> Scavengers Prepared from Different Iron-containing Parent Substances*. Packagi. Technol. Sci. 2002, 15:75-81. GONÇALVES, R. T. & PERES L. *Estudo de propriedades de barreira de filmes para embalagem de vegetais minimamente processados poliméricos*. Anais de resumos do VII Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP/ 21 a 22 de outubro de 1999.

GREENFIELD, P., LAWRENCE, R. *Characterization of glucose oxidase and catalase on inorganic supports*. J. Food Sci. 40, 906. 1975.

HARTMEIER, W., TEGGE, C. *Trials on glucose oxidation in glucose – fructose mixtures by immobilized glucose oxidase*. Starke. 1979.

HAYASHI, K., KAWAKAMI, K. E KOSUGE, K. *Packaging Materials.* Patente Japonesa nº61293846.1986.

HENRING, W., *et al.*. *Immobilization of glucose oxidase on nickel – silica alumina*. Bioeng. 15, 975. 1972.

HERNANDEZ, R. J. et al.. *Plastics Packaging: Properties, Processing, Applications and Regulations.* Hanser, Munich, 2000. Cap.05. ISBN 3-446-21404-6.

HOPKINS, T. R., SMITH, V. J., E BANASIAK, D. S. *Processe utilizing alcohol oxidase*. US Patent 5071660, 1991.

JOSHI, P.. Active Plastics Packaging. Worldpak 2002. V1.

KASUMI, T., *et al.*. *Preparation and some properties of some chitosan bound enzymes*. Agr. And Bio. Chem. 41, 1865. 1977.

KING, J. *Catalytic removal of oxygen from food containers*. Food Manuf. 30, 441. (1955).

KRISTEIN, D., KUEHN, W. *Glucose oxidase - characteristics and possible applications in the food industry*. Lebensmi Helen industrie, 28, 205, 1981.

KRUIJF, N. de et al.. *Active and Intelligent Packaging*: applications and regulatory aspects. Food Additives and Contaminants. V. 19, suplemento, p. 144 – 162, 2002. ISSN 1464 – 5122.

KUHN, P.E., WEINKE, K. F. E ZIMMERMAN, P.L.. *Oxygen Scavenging System for Flexible Packaging of Whole Dry Milk*. Ata da 9<sup>a</sup> Conferência Milk Concentrates. Pensilvânia (1970).

LABUZA, T. P., BREENE, W. M.. *Appilications of "Active Packaging" for improvement of shelf-life and nutritional quality of fresh and extended shelf-life foods* Journal of Food Processing and Preservation , V.13, pag. 1-69, 1989.

LABUZA, THEODORE P.. *An Introduction to Active Packaging for Foods.* Food Technology. Abr. 1996.

LEHTONEN, P., *et al.*. A packaging material which removes oxygen from a package and a meted of producing the material. International Patent Application WO91/13556.

LEVENIA, L., *et al.*. *Meted of using glucose as a food autoxidant*. Kharachova Promislorist 16, 55-61, 1973.

MADI, L. *A embalagem no século XXI – Perspectivas e Tendências. In* Brasil
Pack Trends 2005: Embalagem, distribuição e consumo. Campinas, SP:
CETEA/ITAL, 2000. ISBN n° 85.7029 – 036 – 5.

RODGERS, B. D., COMPTON, L.. *New Polymeric Oxygen Scavenging System for Coextruded Packaging Structures*. http://www.cpchem.com. Acessado em 17/10/2003.

ROONEY, M. L. *Active Food Packaging*. Blackie Academic & Professional, 5<sup>a</sup> ed., London, 1995. ISBN 0-7514-0191-9.

ROONEY, M. L. E HOLLAND, R. V. *Singlet oxygen an intermediate in the inhibition of oxygen permeation through polymer films*. Chem. Ind., 900-1 (1979).

ROONEY, M. L. Oxygen scavenging from air headspace by singlet oxygen reactions in polymer media. J. Food Sci., 47, 291-4, 298. (1982)

ROONEY, M. L. *Oxygen scavenging"a novel use of rubber photooxidation*. Chem. Ind. 197-8 (1982b).

ROONEY, M. L., HOLLAND, R. V. e SHORTER, A. J. *Removal of Headspace oxygen by a singlet oxygen reaction in a polymer film*. J. Sci. Food Agric., 32, 265-72 (1981).

ROONEY, M. L., International Patent Application PCT WO 94/12590 (1994).

ROSEN, S. L.. *Fundamental Principles of Polymeric Materials*. John Wiley. New York, 1993. ISBN 04 - 710 - 8704 - 1. p. 43.

SANTOS, F. M. C., PERES L, SARANTÓPOULOS, C. *Estudo da influência da temperatura na taxa de adsorção de etileno por embalagens plásticas ativas*. Anais de resumos do XI Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP/2003.

SANTOS, F. M. C., PERES L, SARANTÓPOULOS, C. *Filmes Poliméricos Com Atividade de Adsorção de Etileno e Antimicrobiana para Uso em Embalagens Ativas*. Anais de resumos do X Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP/2004.

SARANTÓPOULOS, C.I.G.L.; OLIVEIRA, L.M.; PADULA, M.; COLTRO,L.; ALVES, R.M.V.; GARCIA, E.E.C. *Embalagens plásticas flexíveis - principais polímeros e avaliação de propriedades*. Campinas, ITAL/CETEA, 2002. 267p.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L. L. *Principais Tendências de Embalagens para Alimentos. In* Brasil Pack Trends 2005: Embalagem, distribuição e consumo. Campinas, SP: CETEA/ITAL, 2000. ISBN n° 85.7029 – 036.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L. L. *Embalagens Ativas*. Informativo CETEA. Campinas, v. 05, n. 01, p. 7 – 9, 1993.

SARETT, B. L., SCOTT, D. *Enzyme treated sheet product and article wrapped therewith*. US Patent 2765233.

SCOTT, D. *Enzymatic oxygen removal from packaged foods*. Food Technology 12 (7), 7. 1958.

SCOTT, D., HAMMER, F. *Oxygen scavenging packet for in packet deoxygenation. Food Techonology*, 15(12), 99. 1961.

SILVA, P. C. R. *Medidas de Dispersão Relativa*. Introdução à Estatística Econômica - 2º ano. FACEV - Faculdade de Ciências Econômicas de Vitória. http://www.geocities.com/Paris/Rue/5045/2A16.HTM, acesso em 05/01/2005.

SOLIS. J.A. E RODGERS, B. D. *Factors Affecting the Performance of New Oxygen Scavenging Polymer for Packaging Applications*. Journal of Plastic Film & Sheeting, vol. 17 – 2001.

SPEER, D. V., ROBERTS, W. P. AND MORGAN, C. R. Methods and .1993.

SPIEGEL, M. R. *Estatística*. Person Education do Brasil. 3ª ed. São Paulo, 1994. ISBN 85 – 346 – 0120 – 8.

TOLEDO, G. L., OVALLE, I.I.. *Estatística Básica*. Atlas. 2<sup>a</sup> ed. São Paulo, 1985. ISBN 85 – 224 – 1791 – 1.

TUKADA, S. M. *Desenvolvimento de Sistema e Metodologia de Medição da Taxa de Adsorção de Etileno por Embalagens Plásticas Ativas*. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, Dezembro de 2002.

VERMEIVEN, L. et al.. *Developments in the Active Packaging of Foods*. Trends in Food Science & Technology. v. 10, p. 77-86, 1999.

WAMBIER, H. C, WOLF, M. J. Modern Packaging, 38. (1976)

WASSERMAN, B., HULTEN, H. *High yield method for immobilization of enzymes.* Biotech. and Bioeng., 22, 271. 1980.

ZENNER, B., DECASTRO, E. E CICCONE, J. *Ligant extracting composition – containingchelate transition metal immobilised on solid phase, especially for scavenging oxygen in containers*. US Patent 5096724. AQUANAUTICS CORP (US), 1992-03-17., 28 Fev, 1989.
## ANEXO I – EXEMPLO DE SISTEMA DE EMBALAGEM MULTICAMADA



## ANEXO II – MATERIAIS E MÉTODOS: SEQUÊNCIA DE TESTES E EXPERIMENTOS.

Amostra na forma de <i>Masterbatches</i>	Amostra na forma de <u>Filme</u>
(50% de aditivo)	(100 micra de espessura e 50% de aditivo)
- Confecção de filmes:	- Microscopia óptica, microscopia eletrônica
(em extrusora balão) com 60 micra de	de varredura, espectrofotometria UV – visível
espessura, nas seguintes	e DSC;
concentrações: 0; 1; 2,5; 5; 7,5 e 10%;	
- Microscopia óptica:	
distribuição/dispersão das partículas	
do aditivo na matriz polimérica	celula de absorção, com
(homogeneidade = eficácia na	
absorção);	
	soluções sainas)
- Microscopia eletrônica de varredura:	- Teste de capacidade de absorção de
rugosidade na superfície (pode	oxigênio: (indicado pelo fornecedor) – estado
beneficiar adesão em sistemas de	em que a amostra foi fornecida;
embalagens multicamadas) do filme e	
tamanho de partícula;	
- Espectrofotometria UV-visível:	- Estudo da influência da temperatura e da
porcentagem de transmissão de luz(	umidade na absorção de oxigênio pelo filme
transparência – atributo importante da	<i>ativo</i> : planejamento experimental composto 2 <sup>2</sup>
aplicação da embalagem);	<ul> <li>aplicação do produto e controle da</li> </ul>
	absorção;
- <i>DSC</i> : grau de cristalização da resina	- Análise da velocidade da absorção de
após a incorporação do aditivo – perda	<i>oxigênio pelo filme ativo:</i> resultados do
ou indução da cristalização pelo aditivo	planejamento experimental composto 2 <sup>2</sup> -
(influência na difusão do oxigênio e do	importância na vida de prateleira do produto.
vapor de água).	