

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE SACHÊ ABSORVEDOR DE
OXIGÊNIO PARA USO EM EMBALAGENS ALIMENTÍCIAS**

Autora: Lilian Rodrigues Braga

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

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

Campinas – São Paulo

Maio -2008.

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

B73d Braga, Lilian Rodrigues
Desenvolvimento e caracterização de sachê absorvedor
de oxigênio para uso em embalagens alimentícias / Lilian
Rodrigues Braga.--Campinas, SP: [s.n.], 2008.

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

1. Embalagem. 2. Vida de prateleira. 3. Cinética. 4.
Alimentos. 5. Planejamento experimental. I. Peres, Leila.
II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Development and characterization of oxygen scavenger
sachets for use in food.

Palavras-chave em Inglês: Shelf life, Package, Kinetics, Food. Experimental
design.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais.

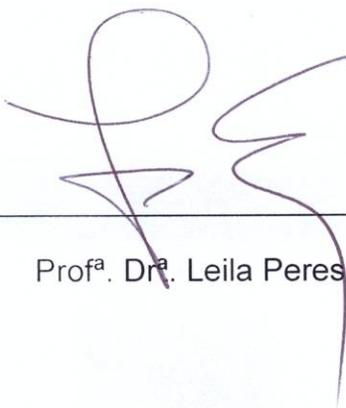
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Wagner dos Santos Oliveira, Marisa Padula.

Data da defesa: 27/5/2008.

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química.

Dissertação de mestrado defendida por Lilian Rodrigues Braga e aprovada em 27 de maio de 2008 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof^a. Dr^a. Leila Peres

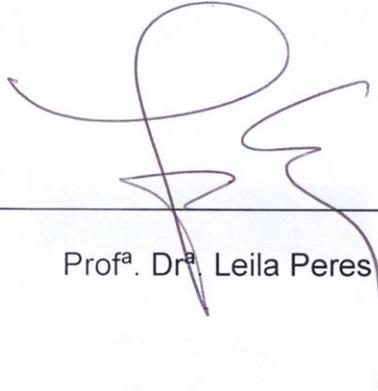


Prof. Dr. Wagner dos Santos Oliveira



Prof^a. Dr^a. Marisa Padula

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



A handwritten signature in purple ink, consisting of several loops and a long vertical stroke, positioned above a horizontal line.

Prof.^a. Dra. Leila Peres

Dedico este trabalho ao meu amado esposo Jez Willian Batista Braga por seu amor, apoio e companheirismo. E aos meus amados pais Francisco Rodrigues da Silva e Ademilda Rodrigues da Silva pelo amor, exemplo, incentivo, apoio e por estarem sempre juntos a mim em todos os momentos de minha vida

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por toda luz, força, fé e principalmente pela oportunidade da realização deste trabalho.

A Profa. Dra. Leila Peres pela oportunidade da realização deste trabalho, pela orientação, paciência, convivência e amizade.

Agradeço a pesquisadora, Claire Sarantópoulos, pela grande ajuda na realização das análises no CETEA, por diversas sugestões para a execução do projeto, pela amizade, apoio e vital parceria para realização deste trabalho.

Ao meu querido esposo por seu amor, companheirismo, paciência e ajuda em toda esta jornada.

A minha família, meus pais Francisco Rodrigues da Silva e Ademilda Rodrigues da Silva, meu querido irmão Juliano Rodrigues da Silva pelo incentivo e companheirismo, e muito obrigada pelo amor, carinho e apoio durante toda a minha vida.

Aos amigos e companheiros do Laboratório de Desenvolvimento de Aplicação de Membranas e Filmes para Embalagem, em especial Denilton Silva e José Luiz, pela grande ajuda na realização dos ensaios, Carolina, Ana Gláucia, Vanessa, Paula, Ângela e Almenara pela convivência e amizade.

As amigas do laboratório de cromatografia do CETEA/ITAL Ana Paula, Carolina, Mary Ângela, Fabiana, Daniela pelo aprendizado, apoio e convivência durante minha permanência no laboratório para a realização das análises. E a todos os funcionários que me acolheram tão bem durante todo meu estágio.

Ao órgão CNPq pelo financiamento do projeto.

Agradeço a prof^ª. Dr^ª. Adriana Rosa Carvalho pelo incentivo, apoio e amizade.

Agradeço as empresas Aksell, Norit, Celta Brasil, Umicore por contribuírem no fornecimento das matérias-primas e a DIDAI por fornecer amostras de sachês comerciais para o desenvolvimento do projeto.

Ao prof. Dr. Lauro T. Kubota do Instituto de Química pela disponibilização da

câmara inerte para o desenvolvimento do sachê e ao prof. Dr. Ronei Poppi pela ajuda na realização de algumas análises.

Aos funcionários (Maria Teresa e Disney), colegas e amigos do Departamento Tecnológico de Polímero e a todas as pessoas que, de uma forma ou outra, contribuíram para a realização deste trabalho e para esta etapa de minha vida, os meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um sachê absorvedor de O₂ a base de ferro, recomendado para uso em embalagens ativas de produtos cárneos do tipo “*Jerked beef*”, com o intuito de prolongar a sua vida de prateleira. Inicialmente foi realizada a caracterização do conteúdo (parcial) e do filme multicamada dos sachês comerciais O-Buster e Oxyfree 504, por meio de técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDX), Difratomia de Raios X (DRX) e Espectroscopia no Infravermelho (FTIR). Estudos preliminares foram então conduzidos para a escolha dos componentes do sachê a ser desenvolvido, do procedimento de preparo de cada componente, de suas proporções mais adequadas e da porcentagem de umidade no sachê. Os sachês foram confeccionados em atmosfera inerte e sua capacidade e constante da taxa de absorção de oxigênio foram avaliadas por meio de estudos cinéticos realizados com a técnica de frascos emborcados em água (umidade relativa de 100 % a 25°C), que apresentou boa reprodutibilidade dos resultados e possibilitou a otimização das condições de confecção do sachê desenvolvido a um baixo custo. A capacidade e a constante da taxa de absorção de oxigênio do sachê desenvolvido e dos comerciais foram então avaliadas em função da temperatura (T) e umidade relativa (UR), por Cromatografia Gasosa (CG), utilizando um planejamento fatorial 2² com ponto central. Os resultados mostraram uma influência preponderante da umidade relativa, especialmente na capacidade de absorção para os três tipos de sachês e uma maior influência da temperatura na constante da taxa de absorção de O₂. Na condição de T= 23°C e UR= 53%, típica da comercialização do produto definido como meta deste estudo, o sachê desenvolvido apresentou uma capacidade de absorção de O₂ de 85,5 mL, cerca de duas vezes maior que as obtidas para os sachês O-Buster e Oxyfree 504 A (45,6 e 45,7 mL, respectivamente), atingindo a capacidade mínima de 20 mL nas três primeiras horas, que são as mais importantes na captura imediata do oxigênio residual na embalagem, mostrando que o sachê desenvolvido apresentou as propriedades adequadas para aplicação pretendida.

Palavras chaves: embalagens ativas, sachê absorvedor de O₂, cinética de absorção, vida de prateleira, Planejamento experimental.

ABSTRACT

The present work consist of the development of an iron based oxygen scavenger sachet recommended to be used in active packaging of processed meat, such as "*Jerked beef*", in order to extend the shelf life of this category of food product. It was conducted a partial characterization of the content of the commercial sachets O-Buster and Oxyfree 504 A by using Scanning Electronic Microscopy (SEM-EDX), X-Ray Diffractometry (XRD) and Infrared Spectroscopy (FTIR). Preliminary studies were carried out in several stages in order to choose the best components, their preparation procedures, the more adequate proportions of these components and the percentage of humidity in the sachet. Sachets were prepared under inert atmosphere (N₂) and their O₂ scavenging capacity and rate constant were evaluated in kinetic studies using the bottle overturned in water technique (100% Relative Humidity at 25°C). Results showed that a good reproducibility can be obtained with this technique and also a low cost for the analysis. The O₂ scavenging capacity and rate constant for the developed sachet and for other two commercial ones were evaluated by gas chromatography (GC) in hermetic absorption cells, using a 2² factorial with central point design, having the temperature (T) and relative humidity (RH) as the independent variables. The results showed a preponderant influence of the relative humidity on the O₂ scavenging capacity for all the sachets, and a greater influence of the temperature on the constant rate. It is important to notice that at 23 °C and 53 % RH, typical commercialization conditions for the goal product of this work, the developed sachêt has presented an O₂ scavenging capacity of 85,5 mL, almost two times greater than that obtained for the O-Buster and Oxyfree 504 A sachets (45,6 and 45,7 mL, respectively), reaching the minimum O₂ scavenging capacity of 20 mL, provided by the manufacturer as "nominal" capacity, during the first three hours showing that the developed sachet has presented suitable properties for the desired application.

Keywords: active packaging, oxygen scavenger sachets, shelf life, absorption kinetics, Experimental design.

ÍNDICE

RESUMO	xi
ABSTRACT	xiii
ÍNDICE	xv
LISTA DE FIGURAS	xix
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	5
2.1 Objetivo Geral	5
2.2 Objetivos Específicos.....	5
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1 Embalagens Alimentícias	7
3.1.1 Fatores que afetam a qualidade dos alimentos	9
3.2 Propriedades de Barreira dos Materiais de Embalagem.....	13
3.2.1 Processo de Permeação e Teoria da Difusão	14
3.3 Novas Tendências em Embalagens.....	18
3.3.1 Embalagens Inteligentes	19
3.3.2 Embalagens Ativas	21
3.3.2.1 Embalagens Ativas Absorvedoras de Oxigênio	22
3.3.2.2 Tipos de Sistemas Absorvedores de Oxigênio	29
3.3.2.3 Sistema a Base de Ferro	30
3.3.3 Benefícios Econômicos no Uso dos Absorvedores de Oxigênio	36
3.3.4 Considerações sobre as Embalagens Ativas	37
4 MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1 Caracterização dos Sachês Absorvedores de Oxigênio Comerciais	39
4.1.1 Caracterização Morfológica e Química das Partículas do Conteúdo Interno dos Sachês	40
4.1.2 Identificação do Material Mineral Presente no Sachê O-Buster	40
4.1.3 Identificação dos Materiais do Filme Multicamada	41
4.1.4 Avaliação da Integridade do Filme Multicamada	42
4.2 Desenvolvimento do Sachê Absorvedor de Oxigênio	42
4.3 Caracterização dos Materiais Utilizados no Desenvolvimento dos Sachês Absorvedores de Oxigênio em Laboratório.....	46
4.3.1 Determinação do Teor de Pureza do Pó de Ferro Reduzido	46
4.3.2 Determinação da Área Superficial e o Tamanho de partículas dos Materiais Particulados.....	48
4.4 Determinação da Capacidade e da Constante da Taxa de Absorção de Oxigênio dos Sachês Desenvolvidos em Laboratório.....	48

4.4.1	Teste com Frascos Emborcados em Água para Avaliar a Capacidade de Absorção de Oxigênio	49
4.4.2	Técnica Baseada na Cromatografia Gasosa para Avaliar a Capacidade e a constante da Taxa de Absorção de Oxigênio.....	51
4.4.2.1	Descrição da Célula de Absorção.....	51
4.4.2.2	Hermeticidade da Célula de Absorção	53
4.4.2.3	Preparo da Solução Salina	53
4.4.2.4	Estudo da Cinética de Absorção de Oxigênio.....	55
4.4.3	Estudo dos Efeitos do Modo de Adição do Sal e do Uso de Material Alcalino no Preparo do Componente A	58
4.4.4	Estudo da Influência do Tipo de Material Particulado e do Procedimento de Preparo do Componente B.....	60
4.4.5	Estudo para Avaliar a Influência da Proporção dos Componentes A e B no Sachê.....	61
4.4.6	Estudo da Influência da Percentagem de Umidade no Componente B.	62
4.4.7	Estudo para Avaliar o Efeito da Quantidade de Pó de Ferro	63
4.4.8	Estudo da Influência da Temperatura e da Umidade Relativa na Absorção de Oxigênio.....	64
4.4.9	Estudo de Estabilidade dos Sachês Desenvolvidos	66
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	67
5.1	Caracterização Morfológica e Química das Partículas do Conteúdo Interno dos Sachês	67
5.2	Identificação do Material Mineral Presente no Sachê O-Buster.....	70
5.3	Identificação dos Materiais do Filme Multicamada do Sachê.....	72
5.4	Avaliação da Integridade do Filme Multicamada.....	74
5.5	Desenvolvimento do Sachê Absorvedor de Oxigênio	75
5.5.1	Determinação do Teor de Pureza do Pó de Ferro Reduzido	75
5.5.2	Determinação da Área Superficial e do Tamanho de Partículas dos Materiais Particulados.....	75
5.5.3	Estudo dos Efeitos do Modo de Adição do Sal e do Uso do Material Alcalino no Preparo do Componente A	76
5.5.4	Estudo da Influência do Tipo de Material Particulado e do Procedimento de Preparo do Componente B.....	79
5.5.5	Estudo para Avaliar a Influência da Proporção dos Componentes A e B no Sachê.....	83
5.5.6	Estudo da Influência da Percentagem de Umidade no Componente B.	

.....	85
5.5.7 Estudo para Avaliar o Efeito da Quantidade de Pó de Ferro	88
5.6 Avaliação dos Sachês, Comerciais e Desenvolvido, por Cromatografia Gasosa	90
5.6.1 Determinação da Umidade Relativa das Soluções Salinas	90
5.6.2 Teste de Hermeticidade da Célula de Absorção.....	91
5.6.3 Estudo da Influência da Temperatura e Umidade Relativa na Capacidade de Absorção de Oxigênio por Cromatografia Gasosa.....	93
5.6.4 Estudo da Influência da Temperatura e Umidade Relativa na Constante da Taxa de Absorção de Oxigênio por Cromatografia Gasosa...	105
5.7 Estudo de Estabilidade dos Sachê Desenvolvidos	113
6 CONCLUSÕES.....	115
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	117
8 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	119
ANEXO I - CERTIFICADO DE PUREZA E PROCEDÊNCIA DE ALGUNS DOS COMPONENTES DO SACHÊ ABSORVEDOR DE O₂ DESENVOLVIDO EM LABORATÓRIO.....	129
ANEXO II – MATERIAIS E MÉTODOS: FLUXOGRAMA DAS ETAPAS PARA O DESENVOLVIMENTO DO SACHÊ	131

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. As quatro funções básicas da embalagem (MOURA e BANZATO, 1990).	8
Figura 2. Velocidade relativa das reações em função da atividade de água (GORDON, 1993).	10
Figura 3. Relação entre temperatura, crescimento e a sobrevivência de microrganismos (GORDON, 1993).	13
Figura 4. Processos pelos quais gases e vapores passam através de embalagens (SARANTÓPOULOS, 2007).	14
Figura 5. Esquema de permeação de gases e vapores através da interação entre os componentes do produto, polímero e meio externo (adaptada a partir de SARANTÓPOULO, 2007).	15
Figura 6. Interfaces de atuação das embalagens ativas e inteligentes (Yam <i>et al.</i> , 2005).	19
Figura 7. Principais fontes de introdução de oxigênio na embalagem (adaptada a partir de SARANTÓPOULOS, 2007).	23
Figura 8. Posicionamento inadequado ao uso de absorvedor de oxigênio dentro da embalagem (adaptado a partir de SARANTÓPOULOS <i>et al.</i> , 1996).	28
Figura 9. Posicionamento adequado ao uso de absorvedor de oxigênio dentro da embalagem (adaptado a partir de SARANTÓPOULOS <i>et al.</i> , 1996).	28
Figura 10. Esquema reacional do sachê absorvedor de oxigênio para alimento seco.	34
Figura 11. Fluxograma simplificado das etapas de elaboração do sachê absorvedor de O ₂	45
Figura 12. Câmara com atmosfera inerte (N ₂) para manipulação do sachê absorvedor de oxigênio. (A) Vista superior e (B) vista de frente.	46
Figura 13. Teste do frasco emborcado em água para avaliar a capacidade de absorção de oxigênio pelo sachê: (A) início e (B) final.	49
Figura 14. Célula de absorção contendo um sachê absorvedor de oxigênio....	52
Figura 15. Tampa metálica da célula de absorção contendo porta-septo: (A) Vista superior e (B) Lado interno contendo os suportes para o sachê absorvedor de oxigênio.	52
Figura 16. Ilustração da absorção de O ₂ pelo sachê ao longo do tempo. (*) medidas experimentais e (–) curva cinética ajustada.	56

Figura 17. Fotomicrografias eletrônicas de varredura de partículas claras do conteúdo do sachê absorvedor de oxigênio O-Buster com aumento de: (A) 50 e (B) 500 vezes.....	67
Figura 18. Fotomicrografias eletrônicas de varredura de partículas escuras do conteúdo do sachê absorvedor de oxigênio O-Buster com magnitude de: (A) 500 e (B) 5000 vezes.....	68
Figura 19. Espectro de EDX de partículas claras do sachê O-Buster.....	68
Figura 20. Espectro de EDX de partículas escuras do sachê O-Buster.....	69
Figura 21. Fotomicrografias eletrônicas de varredura do conteúdo do sachê absorvedor de oxigênio Oxyfree 504 A com aumento de: (A) 100 e (B) 1000 vezes.	69
Figura 22. Espectro de EDX das partículas do sachê Oxyfree 504 A.....	70
Figura 23. Difratoograma de Raios-X da zeólito natural Mordenita (NAKAHIRA <i>et al.</i> , 2001).	70
Figura 24. Difratoograma de Raios-X das partículas claras do conteúdo do sachê absorvedor de oxigênio da marca O-Buster.....	71
Figura 25. Estrutura dos poros do zeólito natural: (A) Mordenita e (B) Clinoptilolita (http://www.iza-structure.org/databases/).	72
Figura 26. Estrutura química do polietileno - PE.....	72
Figura 27. Estrutura química do poli(tereftalato de etileno) – PET.....	72
Figura 28. Espectro de infravermelho do polietileno (PE) obtido por leitura direta.	73
Figura 29. Espectro de infravermelho do poli (tereftalato de etileno) (PET) obtido por leitura direta.....	74
Figura 30. Gráfico comparativo entre os três absorvedores preparados com materiais particulados com a adição direta de água até 30 %, componentes B1(—), B2 (—) e B3 (—). (X) entre 0 e 24 horas e (Y) entre 0 e 7 horas.....	82
Figura 31. Gráfico comparativo entre os três absorvedores preparados com materiais particulados imersos em água e seco até obter 30 % de água, componentes B4 (—), B5 (—) e B6 (—). (X) entre 0 e 24 horas e (Y) entre 0 e 7 horas.	82
Figura 32. Gráfico comparativo entre os três absorvedores com proporções diferentes dos componentes A e B. Ensaio E1 (—), E2 (—) e E3(—). (X) entre 0 e 24 horas e (Y) entre 0 e 7 horas.	85
Figura 33. Gráfico comparativo entre os absorvedores com percentagens diferentes de umidade no preparo do componente B. Ensaio BU ₁₀ (—), BU ₂₀ (—), BU ₃₀ (—), BU ₄₀ (---), BU ₅₀ (---), BU ₆₀ (—) e BU ₇₀ (---). (X) entre 0 e 24 horas	

e (Y) entre 0 e 7 horas.	87
Figura 34. Gráfico comparativo entre os absorvedores com proporções diferentes dos componentes A e B, mantendo-se a percentagem de umidade interna do sachê constante e igual a 25% da massa total.	90
Figura 35. Gráfico de barras para os efeitos obtidos de cada variável: Temperatura e umidade relativa e de sua interação, na capacidade de absorção de O ₂ pelo sachê O-Buster.....	100
Figura 36. Gráfico de barras para os efeitos obtidos de cada variável: Temperatura e umidade relativa e de sua interação, na capacidade de absorção de O ₂ pelo sachê Oxyfree 504 A.	101
Figura 37. Gráfico de barras para os efeitos obtidos de cada variável: Temperatura e umidade relativa e de sua interação, na capacidade de absorção de O ₂ pelo sachê desenvolvido. (Q) parâmetro quadrático.	101
Figura 38. Superfície de resposta da capacidade de absorção de O ₂ pelo sachê O-Buster em 24 horas de análise.....	103
Figura 39. Superfície de resposta da capacidade de absorção de O ₂ pelo sachê Oxyfree 504 A em 24 horas de análise.	103
Figura 40. Superfície de resposta da capacidade de absorção de O ₂ pelo sachê desenvolvido em 24 horas de análise.	104
Figura 41. Gráfico de barras para os efeitos obtidos de cada variável: Temperatura e umidade relativa e de sua interação, na constante da taxa de absorção de O ₂ pelo sachê O-Buster.....	110
Figura 42. Gráfico de barras para os efeitos obtidos de cada variável: Temperatura e umidade relativa e de sua interação, na constante da taxa de absorção de O ₂ pelo sachê Oxyfree 504 A.	110
Figura 43. Gráfico de barras para os efeitos obtidos de cada variável: Temperatura e umidade relativa e de sua interação, na constante da taxa de absorção de O ₂ pelo sachê Desenvolvido.....	111
Figura 44. Gráfico dos sachês (A) O-Buster, (B) Oxyfree 504 A e (C) desenvolvido em laboratório. Nas 5 condições de T (°C) e UR (%): (—) 4°C e 11%, (—) 37°C e 11 %, (—) 4°C e 98%, (—) 37°C e 98% e (—) 23° C e 53%. .	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Algumas faixas de a_w e de crescimento de microrganismos em alimentos (GORDON, 1993).	11
Tabela 2. Exemplos de alguns absorvedores de oxigênio de uso comercial em diferentes formatos (SMITH <i>et al.</i> , 1995; SUPPAKUL <i>et al.</i> , 2003).	25
Tabela 3. Características dos sachês absorvedores de oxigênio comerciais. .	39
Tabela 4. Descrição de cada tipo de matéria-prima utilizada no desenvolvimento dos sachês absorvedores de O_2	43
Tabela 5. Procedimentos, condições e parâmetros fixados para o desenvolvimento do sachê absorvedor de oxigênio.	44
Tabela 6. Sais usados no preparo das soluções saturadas e faixas de umidade relativa geradas no interior das células de absorção, válidas para o intervalo de temperatura de 5 a 50 °C, conforme norma ASTM E 104 – 02.	54
Tabela 7. Níveis das variáveis independentes, modo de adição do sal e do material alcalino (MA) no preparo do componente A.	59
Tabela 8. Matriz de planejamento do fatorial 2^2 para estudar o efeito do modo de adição do sal e do material alcalino (MA), para cada tipo de material particulado usado no componente B.	59
Tabela 9. Ensaio realizados para o estudo da influência do tipo de material particulado e do procedimento de preparo do componente B.	60
Tabela 10. Ensaio realizados com diferentes proporções dos componentes A e B para confecção dos sachês absorvedores de O_2	62
Tabela 11. Ensaio realizados com diferentes percentagens de água no material particulado do componente B.	62
Tabela 12. Ensaio para avaliar a melhor proporção dos componentes A e B, mantendo a umidade no componente B constante.	63
Tabela 13. Níveis das variáveis independentes estudadas no planejamento fatorial 2^2 com ponto central.	65
Tabela 14. Matriz de planejamento fatorial 2^2 com ponto central para estudar o efeito das variáveis independentes sobre o desempenho da capacidade e a constante da taxa de absorção de oxigênio.	65
Tabela 15. Valores reais e codificados das variáveis independentes: modo de adição de sal (variável 1) e material alcalino - MA (variável 2) no preparo do componente A e resultado da variável resposta, capacidade de absorção de O_2 - V_{O_2abs} em 24 horas de análise, para cada tipo de componente B usado (massa total do sachê 2 g).	77

Tabela 16.	Valores dos efeitos das variáveis independentes e suas interações na variável resposta, para cada tipo de material particulado utilizado no preparo do componente B.....	78
Tabela 17.	Resultados obtidos de constante da taxa de absorção de O ₂ (k), tempo para atingir a capacidade mínima de absorção (Tcap) e capacidade de absorção de O ₂ (V _{O₂abs}), após 24 horas de análise, para os sachês produzidos com o componente B (com 30 % umidade) preparado com diferentes tipos de material particulado e procedimentos de adição de água (massa total do sachê 2 g)	81
Tabela 18.	Resultados da constante da taxa de absorção de O ₂ (k), tempo para atingir a capacidade mínima de absorção (Tcap) e capacidade de absorção de O ₂ (V _{O₂abs} .) pelos absorvedores produzidos com diferentes proporções dos componentes A e B (massa total do sachê de 1,5 g).....	84
Tabela 19.	Resultados da constante da taxa de absorção de O ₂ (k), tempo para atingir a capacidade mínima de absorção (Tcap) e capacidade de absorção de O ₂ (V _{O₂abs} .) dos absorvedores com diferentes percentagens de umidade no componente B (massa total do sachê 1,5 g).	86
Tabela 20.	Resultados dos sachês absorvedores de O ₂ com diferentes proporções dos componentes A e B e umidade constante e igual a 25% da massa total do sachê de 1,5 g.	89
Tabela 21.	Resultados da umidade relativa após o equilíbrio das soluções salinas preparadas na célula de absorção (Decagon).	91
Tabela 22.	Teste de hermeticidade de uma célula de absorção com volume de 600 mL, no período de 8 dias (5 medidas): valores medidos da concentração de O ₂ em percentagem (v/v) e em volume (mL).	91
Tabela 23.	Parâmetros estatísticos dos resultados obtidos do volume de oxigênio (mL) no interior da célula, para o teste de hermeticidade no período de 8 dias: \bar{X} - média dos valores medidos, σ – desvio padrão e CV – coeficiente de Variação.....	92
Tabela 24.	Parâmetros estatísticos dos resultados obtidos do volume de O ₂ (mL) no interior de 10 células, para o teste de hermeticidade no período de 8 dias: \bar{X} - média dos valores medidos, σ – desvio padrão e CV – coeficiente de variação.	93
Tabela 25.	Valores reais e codificados das variáveis independentes: Temperatura (T °C) e Umidade relativa (UR %) e valores da variável resposta capacidade de absorção de O ₂ (V _{O₂ abs.}), após 24 horas de ensaio.	94
Tabela 26.	Análise de Variância (ANOVA) da capacidade de absorção de O ₂	

pelo sachê O-Buster.	96
Tabela 27. Análise de Variância (ANOVA) da capacidade de absorção de O ₂ pelo sachê Oxyfree 504 A.	97
Tabela 28. Análise de Variância (ANOVA) da capacidade de absorção de O ₂ pelo sachê desenvolvido.	97
Tabela 29. Valores dos efeitos das variáveis sobre a capacidade de absorção de O ₂ do sachê O-Buster, obtidos através do erro puro (27,81).	98
Tabela 30. Valores dos efeitos das variáveis sobre a capacidade de absorção de O ₂ do sachê Oxyfree, obtidos através do erro puro (14,44).	99
Tabela 31. Valores dos efeitos das variáveis sobre a capacidade de absorção de O ₂ do sachê Desenvolvido, obtidos através do erro puro (11,87).	99
Tabela 32. Valores reais e codificados das variáveis: Temperatura (T °C) e Umidade relativa (UR %) e valores da variável resposta constante da taxa de absorção de oxigênio (k) pelos absorvedores após 24 horas de ensaio. ...	105
Tabela 33. Análise de Variância (ANOVA) da constante da taxa para o sachê O-Buster.	106
Tabela 34. Análise de variância (ANOVA) da constante da taxa para o sachê Oxyfree 504 A.	106
Tabela 35. Análise de variância (ANOVA) da constante da taxa para o sachê desenvolvido.	107
Tabela 36. Valores dos efeitos das variáveis sobre a constante da taxa do sachê O-Buster, obtidos através do erro puro (0,003).	108
Tabela 37. Valores dos efeitos das variáveis sobre a constante da taxa do sachê Oxyfree, obtidos através do erro puro (0,003).	109
Tabela 38. Valores dos efeitos das variáveis sobre a constante da taxa do sachê desenvolvido, obtidos através do erro puro (0,0009).	109
Tabela 39. Resultados de capacidade de absorção de O ₂ após 48h de ensaio, obtidos no testes de estabilidade do absorvedor desenvolvido, durante 4 meses.	114

NOMENCLATURA

σ - desvio padrão

AA – agente ativo

A_w – atividade de água

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

ASTM – American Society for Testing and Materials

CaCO_3 - carbonato de cálcio

CETEA - Centro de Tecnologia de Embalagem

CG – Cromatografia Gasosa

CM – capacidade mínima de absorção

CV – coeficiente de variação

DIPOA – Departamento de Inspeção sobre Produtos de Origem Animal

F – teste F

FDA – Food and Drug Administration

h = altura da coluna de água na célula de absorção

ITAL - Instituto de Tecnologia de Alimentos

k - constante da taxa (h^{-1})

K_2SO_4 – sulfato de potássio;

LiCl – cloreto de lítio

LD_{50} - dose letal de 50 %

LRAC - Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração

$\text{Mg}(\text{NO}_2)_3$ – nitrato de magnésio

MA – material alcalino

MP – material particulado;

N₂- gás nitrogênio

NaCl – cloreto de sódio

(%O₂)_i – concentração inicial de O₂ na célula (%)

(%O₂)_f – concentração final de O₂ na célula (%)

P - pressão de vapor d'água do produto

P_o - pressão de vapor d'água pura

p – probabilidade de significância

PE – polietileno

PET – poli (tereftalato de etileno);

t - tempo de absorção (h)

T – temperatura (°C)

T_{cap} - tempo em horas para atingir a capacidade mínima de absorção de O₂ pelo sachê

U.R. – umidade relativa (%)

URE – umidade relativa de equilíbrio (%)

(V_{O₂abs.}) - volume de oxigênio absorvido no tempo t (mL)

(V_{O₂abs.})_{máx} - volume máximo de oxigênio absorvido (mL)

V_{O₂abs} – volume de oxigênio absorvido pelo sachê (mL)

V_L - Volume livre de O₂ na célula de absorção

ZN – zeólito natural

ZS – zeólito sintético

1 INTRODUÇÃO

A embalagem é um item que faz parte do nosso dia-a-dia. A sua importância é uma realidade nos países industrializados. A embalagem, sobretudo para produtos alimentícios e bebidas, tem sofrido grandes transformações nas últimas décadas, pelo aparecimento de novos materiais e novas tecnologias.

A evolução qualitativa da embalagem está intimamente ligada à evolução dos produtos embalados e dos materiais. Nos países industrializados, a embalagem de alimentos representa cerca de metade do total de embalagens produzidas. Esta importância advém de um crescente aumento de alimentos pré-preparados e conservados, favorecendo a sua distribuição à distância cada vez maior e atuando em nível de exportação de produtos agro-alimentares (CASTRO e POUZADA, 2003).

Desde a antiguidade, a necessidade da sociedade em transportar e estocar os alimentos levou à criação de recipientes para conter, proteger e conservar os alimentos contra danos e contaminações.

As primeiras embalagens utilizadas nos tempos primitivos nada mais eram do que simples recipientes feitos de escamas, folhas, peças ocas de madeira, louças de barro e pele de animais, as quais eram utilizadas para o acondicionamento de bebidas, frutas selvagens e outros alimentos providos pela natureza (CASTRO e POUZADA, 2003). Estas técnicas funcionavam razoavelmente bem naquele tempo, uma vez que os alimentos eram conservados por salga, defumação, secagem ou fermentação (CUTTER, 2002).

Com o passar dos anos o homem descobriu novos materiais que poderiam ser usados na confecção de embalagens, como o vidro, papel, metais e plásticos e com isso começou-se a desenvolver processos tecnológicos mais avançados com o intuito de melhorar o acondicionamento e a proteção do alimento contra agentes externos, evitando alterações e contaminações do

produto até o seu destino final.

Tradicionalmente os sistemas de embalagem eram selecionados de forma a evitar interações indesejáveis entre o material e o produto, constituindo uma barreira inerte entre este e o exterior. Atualmente é, em muitos casos, solicitado que a embalagem desempenhe um papel ativo na conservação dos produtos, resultando em um aumento de vida útil ou melhoria de alguma das suas características. Trata-se, então, de uma “embalagem ativa”, que de alguma forma responde às alterações que ocorrem no produto ou no espaço livre da embalagem (CASTRO e POUZADA, 2003).

Neste contexto, as indústrias de alimentos têm sofrido grandes mudanças para se adaptar às novas exigências dos consumidores, que vão além de conter e proteger os produtos, tais como: manter a integridade, a qualidade, o frescor, a segurança do produto embalado e monitorar ou indicar as propriedades do alimento. Como forma de preencher todos esses requisitos, novos sistemas de embalagens para alimentos vem sendo desenvolvidos, como “embalagens inteligentes” e “embalagens ativas”. Estas são embalagens planejadas, que permitem interações com os alimentos de forma desejável, com o intuito de prolongar a vida-de-prateleira e monitorar as condições do alimento.

Embalagem inteligente é definida como um sistema de embalagem que monitora as condições do alimento em tempo real, dando informações sobre a qualidade do alimento embalado durante o transporte e armazenagem (KRUIJF *et al.*, 2002). Exemplos são os indicadores de tempo-temperatura, de umidade, de oxigênio, localizadores eletrônicos, indicadores de deterioração e da presença microrganismos patogênicos, detectores de umidade, entre outros (SARANTÓPOULOS e FERNANDES, 2001).

Embalagem ativa é definida como um tipo de embalagem que muda as condições do alimento embalado, ou do ambiente que o cerca, para prolongar a sua vida útil ou melhorar propriedades sensoriais e de segurança alimentar, enquanto mantém a qualidade do alimento (VERMEIREN *et al.*, 1999). Exemplos

de sistemas de embalagens ativas incluem: sistemas absorvedores de oxigênio, de umidade e de etileno, sistemas emissores de dióxido de carbono e etanol, controladores de umidade, materiais com propriedades antimicrobianas, dentre outros.

De acordo com OZDEMIR e FLOROS (2004), a presença de altos níveis de oxigênio em embalagens de alimentos pode facilitar o crescimento microbiano, desenvolvimento de sabores e odores indesejáveis, mudanças na cor e perda nutricional, causando desse modo redução significativa na vida útil do alimento. Entretanto, vários métodos físicos como o acondicionamento a vácuo, com fluxo de nitrogênio (inertização) e com atmosfera modificada, vêm sendo amplamente utilizados para eliminar o O₂ no espaço livre da embalagem barreira. Contudo, estes métodos deixam traços de O₂ (entre 2-3%) no interior da embalagem, teores que já são suficientes para promover perda da qualidade do alimento. Uma forma de atenuar este problema, é o emprego de sachês absorvedores de oxigênio, que são capazes de reduzir a concentração deste gás a teores inferiores a 0,01% (100 ppm) ou menores ainda, permitindo manter o controle do O₂, e assim a qualidade original do produto, prolongando sua vida de prateleira.

Ainda hoje, a grande maioria das patentes referentes a sistemas absorvedores de oxigênio está concentrada em países como Japão, Estados Unidos e Austrália. Os sachês absorvedores de oxigênio são bem aceitos pelos consumidores, porém, na Europa apenas uma pequena parcela destes sistemas estão em desenvolvimento e aplicação, devido às restrições de regulamentações européias para materiais de embalagem que entram em contato direto com alimentos.

No Brasil, embalagens ativas são tecnologias emergentes em fase de estudo e desenvolvimento, sendo que até o momento poucos trabalhos foram realizados nesta área. O número de publicações no Brasil ainda é limitado e há restrições, por parte da legislação brasileira, dos materiais que constituem as embalagens que interagem diretamente com o produto.

O presente trabalho se enquadra na linha de pesquisa de “Embalagens Ativas” (mais especificamente com absorvedores de oxigênio) do Departamento de Tecnologia de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, e tem como objetivo principal o **DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE SACHÊ ABSORVEDOR DE OXIGÊNIO PARA O USO EM EMBALAGENS ALIMENTÍCIAS**, visando a sua produção no Brasil em substituição ao importado. Vale ressaltar que este trabalho foi desenvolvido com a colaboração da pesquisadora Claire Sarantópoulos do Centro de Tecnologia de Embalagem do Instituto de Tecnologia de Alimentos (CETEA/ITAL), que vem sempre contribuindo nos trabalhos de pós-graduação, iniciação científica e todos relativos a esta nova linha de pesquisa (NOGUEIRA, 2005; ALMEIDA *et al.*, 2004; SANTOS *et al.*, 2004; FERNANDES, 2001; TUKADA, 2002; GONÇALVES E PERES, 1999).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver e caracterizar um sachê absorvedor de oxigênio à base de ferro metálico, avaliando a capacidade de absorção e a taxa de absorção do oxigênio.

2.2 Objetivos Específicos

- Realizar uma revisão bibliográfica sobre o estado da arte de “Embalagens Ativas” com ênfase em sachês absorvedores de oxigênio.
- Caracterizar dois tipos de sachês absorvedores de oxigênio comerciais à base de ferro (para efeito de comparação com o desenvolvido), realizando um estudo da cinética de absorção de oxigênio, baseado em um planejamento experimental em diferentes condições de temperatura e umidade relativa, tendo como variáveis de resposta a capacidade e a taxa de absorção de oxigênio.
- Realizar estudos preliminares e um planejamento experimental final para o estudo da cinética de absorção de oxigênio em diferentes condições de temperatura e umidade relativa, envolvendo os vários componentes da formulação de um sachê à base de ferro metálico, visando o desenvolvimento de um sachê absorvedor de O₂ recomendado para “*Jerked beef*”, produto cárneo com atividade de água intermediária.
- Comparar o desempenho do sachê absorvedor de oxigênio desenvolvido no laboratório com os comerciais.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Embalagens Alimentícias

A embalagem de produtos alimentícios nasceu da necessidade de conservar os alimentos para além da época normal da colheita mantendo-lhe a qualidade sensorial e nutritiva e permitindo o seu transporte e comercialização para regiões distantes da zona de produção *in natura* (CASTRO e POUZADA, 2003).

A embalagem pode ser definida com a frase “*a embalagem é arte e ciência; é material e equipamento; é proteção, promoção, lei, logística, manufatura e manuseio de materiais*”. Ao mesmo tempo em que toda uma ciência está envolvida na seleção de materiais, construção de equipamentos, projetos e especificações técnica de embalagens, a arte é a responsável direta pela apresentação dos produtos ao consumidor, pela riqueza de formas e cores ou pela objetividade e simplicidade que o fará decidir-se pela compra deste ou daquele produto (HANLON, 1972).

O objetivo da embalagem é preservar a qualidade e a segurança do produto, desde o seu processamento até o seu uso pelo consumidor, e assim protegê-lo de fatores de natureza química, física, microbiológica ou enzimática (CABRAL *et al.*, 1983).

Segundo MOURA e BANZATO (1990) as funções da embalagem são:

- Conter – refere-se à habilidade da embalagem assegurar/abrigar o conteúdo e mantê-lo seguro até o seu uso. Na Figura 1 é apresentado um esquema das demais finalidades.
- Proteger – contra perigos mecânicos (choques, vibrações, aceleração, compressão, etc.) e físico-químicos (oxidação, temperatura, umidade, radiação solar, etc.) durante manipulação, movimentação, estocagem, transporte, distribuição e uso.

- Comunicar – levar informação ou mensagens, através da forma, dimensão, cor, grafia, símbolos e impressões.
- Conveniência – facilitar a interação com o consumidor, atendendo as suas necessidades específicas. Inclui características tais como: quantidade adequada, facilidade de abertura, descarte e/ou pós-uso da embalagem pelos consumidores.

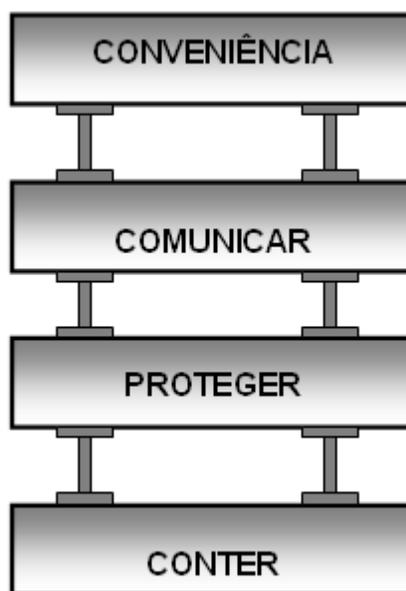


Figura 1. As quatro funções básicas da embalagem (MOURA e BANZATO, 1990).

A embalagem além de apresentar as funções acima descritas deve primeiramente ser desenvolvida a partir de um material compatível com o produto a ser utilizado, isto é, não transmitir aromas e odores indesejáveis, assegurar as características organolépticas ideais do produto para permanecer adequado para consumo pelo tempo estabelecido pelo fabricante. Também é imprescindível que possa estar em contato com alimentos sem apresentar riscos toxicológicos aos consumidores. Sendo assim, qualquer seleção de embalagem deve-se basear no conhecimento exato das sensibilidades específicas do produto em questão e nas características do material a utilizar.

3.1.1 Fatores que afetam a qualidade dos alimentos

A vida-de-prateleira dos produtos alimentícios refere-se ao período ou intervalo de tempo durante o qual são mantidas aceitáveis as características do produto, avaliadas pelas propriedades organolépticas (cor, sabor, odor e textura), perda de valor nutritivo ou contaminação microbiológica (CABRAL *et al.*, 1983).

É grande a responsabilidade das indústrias produtoras de alimentos e dos órgãos de fiscalização sobre a qualidade e a segurança dos produtos consumidos pela população. O conhecimento dos fatores intrínsecos (a atividade de água, o pH e a composição química do produto) e extrínsecos (a umidade relativa, a temperatura, o oxigênio atmosférico e a presença de outros gases) é de suma importância para evitar a deterioração dos alimentos, visto que cada alimento está propício a um tipo de contaminação, que depende da sua composição, do tipo de processamento, condições de estocagem, entre outros fatores (SILVEIRA, 2006).

A umidade relativa (UR) é um importante fator que influencia a atividade de água (a_w) do alimento, cujo aumento favorece o desenvolvimento de microrganismos no produto, a menos que a embalagem proporcione barreira adequada. Muitos materiais de embalagem flexíveis proporcionam boa barreira à umidade, mas nenhum é completamente impermeável, limitando assim a vida útil de alimentos de baixa atividade de água (GORDON, 1993).

O parâmetro atividade de água (a_w) é definido pela relação entre pressão de vapor d'água do produto (p), pela pressão de vapor d'água pura (p_0), à mesma temperatura, expressa matematicamente pela Equação (1).

$$a_w = \frac{P}{P_o} \quad (1)$$

Este conceito de acordo com BOBBIO e BOBBIO (1984) baseia-se no fato de que a pressão de vapor d'água ao redor do alimento, após atingir o equilíbrio, corresponde à percentagem de umidade relativa de equilíbrio (URE) do alimento. Então atividade de água é igual à URE, expressa pela Equação (2).

$$a_w = \frac{URE}{100} \quad (2)$$

A Figura 2 mostra a velocidade relativa das reações que ocorrem nos alimentos em função da atividade de água (a_w), que varia numericamente de 0 a 1 (GORDON, 1993).

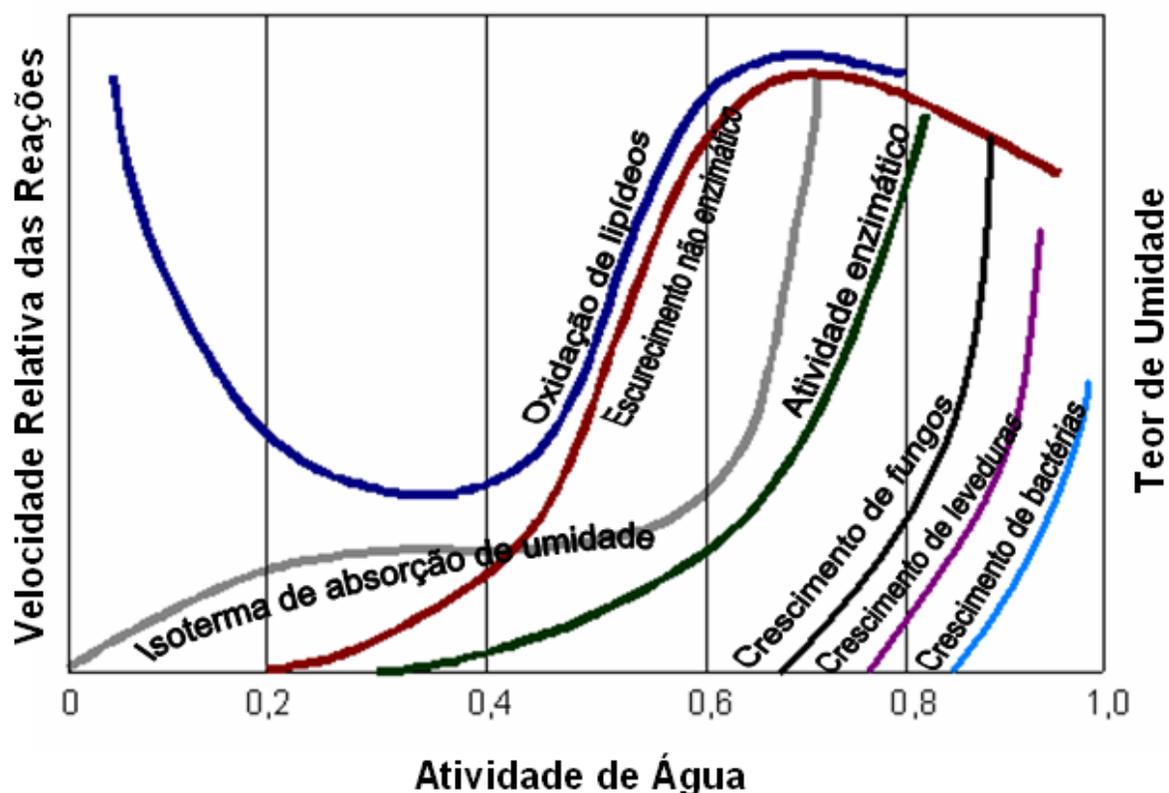


Figura 2. Velocidade relativa das reações em função da atividade de água (GORDON, 1993).

Como poder ser visualizado pela Figura 2 é extremamente variável o comportamento microbiano frente à atividade de água (a_w), sendo que as bactérias são mais exigentes, quanto à disponibilidade de água livre, em relação aos fungos e leveduras. Os substratos com a_w inferior a 0,6 estão assegurados quanto à contaminação microbiana. Alimentos com alto teor de lipídeos, que apresentam atividade de água na faixa de 0,3 a 0,4 são mais estáveis à oxidação química e microbiana. A partir de a_w 0,65 começa a ocorrer a proliferação de

microrganismos específicos, sendo que, até a_w 0,75 somente algumas bactérias halofílicas, leveduras osmofílicas e fungos xerofílicos conseguem-se desenvolver.

Na Tabela 1 são apresentadas algumas faixas de a_w necessárias para o crescimento de alguns tipos de microrganismos em alimento.

Tabela 1. Algumas faixas de a_w e de crescimento de microrganismos em alimentos (GORDON, 1993).

Faixas a_w	Microrganismos geralmente inibidos nestas faixas de a_w	Alimentos que geralmente apresentam estas faixas
1,00 – 0,95	<i>Pseudomonas</i> , <i>Escherichia</i> , <i>Proteus</i> , <i>Shigella</i> , <i>Bacillus</i> , <i>Clostridium perfringens</i> e algumas leveduras	Alimentos altamente perecíveis (frescos) como frutas e hortaliças, carnes, peixe e leite, alimentos contendo até aproximadamente 40 % (p/p) de sacarose ou 7 % de NaCl
0,95 – 0,91	<i>Salmonella</i> , <i>Vibrio parahaemolyticus</i> , <i>Clostridium botulinum</i> , <i>Serratia</i> , <i>Lactobacillus</i> , <i>Pediococcus</i> , alguns fundos e leveduras	Alguns queijos (Cheddar, Suíço), carnes curadas cozidas (presunto), alguns sucos de fruta concentrados, alimentos contendo 55 % (p/p) de sacarose ou 12 % de NaCl
0,91 – 0,87	Muitos fungos (<i>Candida</i> , <i>Torulopsis</i> , <i>Hansenula</i>) e <i>Micrococcus</i>	Embutidos fermentados (salame), bolos, queijos secos, margarina, alimentos contendo 65 % (p/p) de sacarose (saturados) ou 15 % de NaCl
0,75 – 0,65	Fungos Xenófilos (<i>Aspergillus chevalieri</i> , <i>Aspergillus Candidus</i> , <i>Wallemia sebi</i>) e <i>Saccharomyces bisporus</i>	Aveia e produtos similares (em torno de 10 % de umidade), geléias, confeitos, açúcar, melaço, algumas frutas desidratadas e castanhas e nozes em geral
0,65 – 0,60	Leveduras Osmofílicas (<i>Saccharomyces rouxii</i>) e alguns fungos (<i>Aspergillus echinulatus</i> <i>Monascus bisporus</i>)	Frutas desidratadas, com 15-20 % de umidade, algumas balas e caramelos e mel
< 0,50	Não há proliferação microbiana	Massas, em torno de 12 % de umidade, temperos em torno de 10 % de umidade

Em embalagens alimentícias a presença do oxigênio residual também favorece a proliferação de microrganismos como bactérias e fungos, que são responsáveis pela deterioração dos alimentos, pois a maioria dos microrganismos são aeróbicos, enquanto a anaerobiose favorece o desenvolvimento dos patogênicos. Para minimizar a deterioração microbiológica uma das principais aplicações recentes e estudo é o uso de absorvedores de oxigênio que remove o O_2 residual da embalagem e prolonga a vida-de-prateleira de diversos alimentos.

A temperatura é igualmente importante no desenvolvimento de microrganismos. Para prolongar a vida útil do alimento várias técnicas de preservação podem ser utilizadas como a refrigeração e o congelamento, que estão associados à redução da temperatura. Embora a faixa de temperatura na qual o crescimento de microrganismo ocorre seja ampla (-34 a 90 °C), microrganismos específicos têm uma faixa de temperatura estreita, na qual o crescimento é possível. A Figura 3 mostra a relação entre a temperatura e o desenvolvimento de microrganismos (GORDON, 1993).

Neste estudo, o principal objetivo foi o desenvolvimento de um sachê absorvedor de O_2 para um produto de exportação, que possui uma a_w intermediária (entre 0,50 – 0,80), conhecido como “*Jerked beef*”. De acordo com a Instrução Normativa nº 22, de 31/07/2000, do Ministério da Agricultura e do Abastecimento, trata-se de um produto cárneo industrializado, obtido de carne bovina, adicionado de cloreto de sódio e sais de cura, submetido a um processo de maturação e dessecação. Vale ressaltar ainda que não só para a qualidade do alimento, mas também para o desempenho dos sachês absorvedores de O_2 , a umidade relativa e a temperatura são fatores extrínsecos muito importantes.

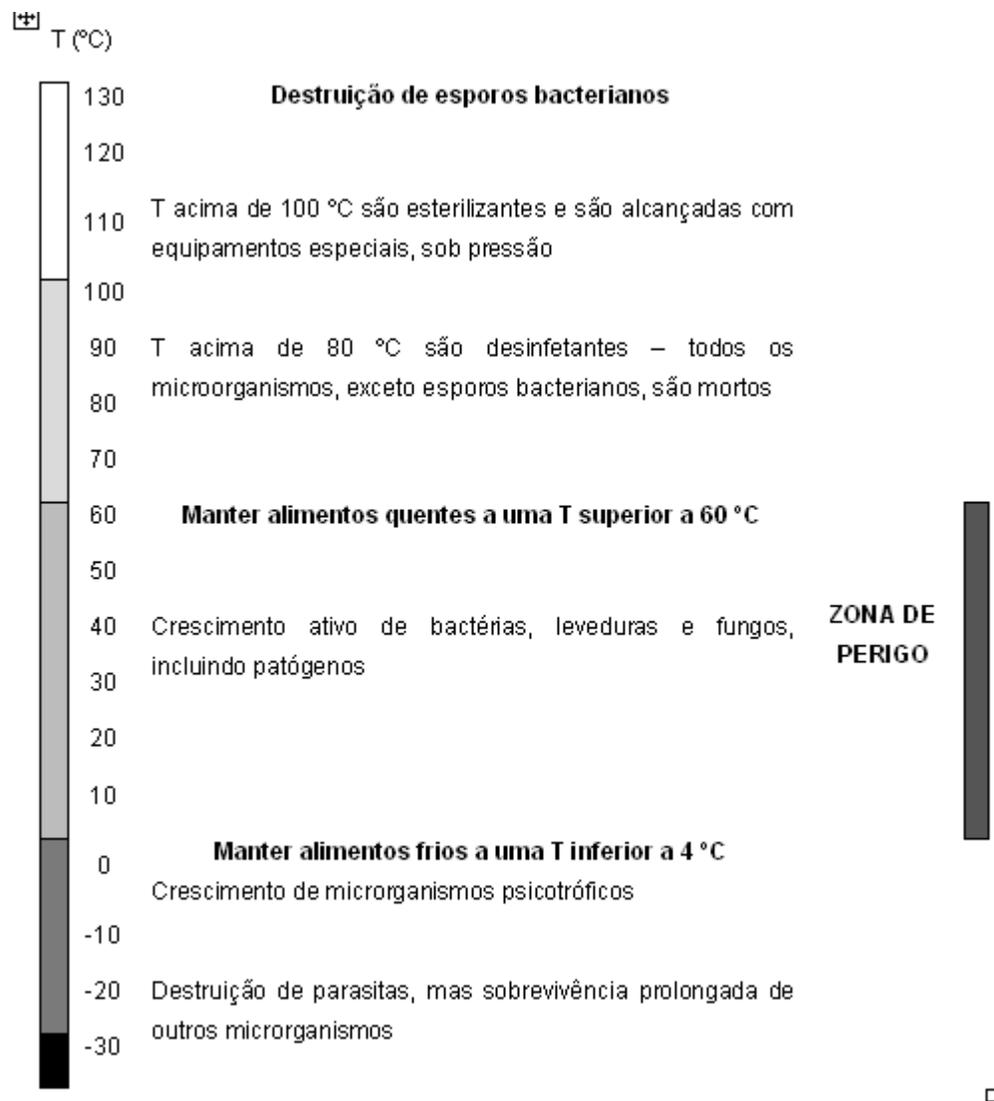


Figura 3. Relação entre temperatura, crescimento e a sobrevivência de microrganismos (GORDON, 1993).

3.2 Propriedades de Barreira dos Materiais de Embalagem

Propriedade de barreira é definida com a capacidade de uma embalagem apresenta em resistir à permeação de gases, vapor d'água, gorduras e à passagem de luz. De acordo com GARCIA *et al.* (1989), a proteção que a embalagem pode oferecer às trocas gasosas e de vapores com o ambiente depende de sua integridade (fechamento da embalagem) e da permeabilidade do

material em si. Portanto, há dois processos pelos quais gases e vapores passam através das embalagens plásticas, conforme Figura 4:

- Fluxo através de uma descontinuidade do material, como microporos, microfuros e fraturas.
- Permeação ou efeito solubilização-difusão.



Figura 4. Processos pelos quais gases e vapores passam através de embalagens (SARANTÓPOULOS, 2007).

3.2.1 Processo de Permeação e Teoria da Difusão

A permeação é o movimento de gases, vapores e líquidos (permeantes) através dos espaços intermoleculares e que se dá por um mecanismo de sorção/difusão, ocorrendo em três etapas como descrito abaixo e esquematizado na Figura 5 (HERNANDEZ *et al.*, 2000).

- *Sorção e solubilização* do permeante na superfície do material;
- *Difusão* do permeante através do material devido à ação de um gradiente de concentração;
- *Dessorção e evaporação* do permeante na outra face do material.

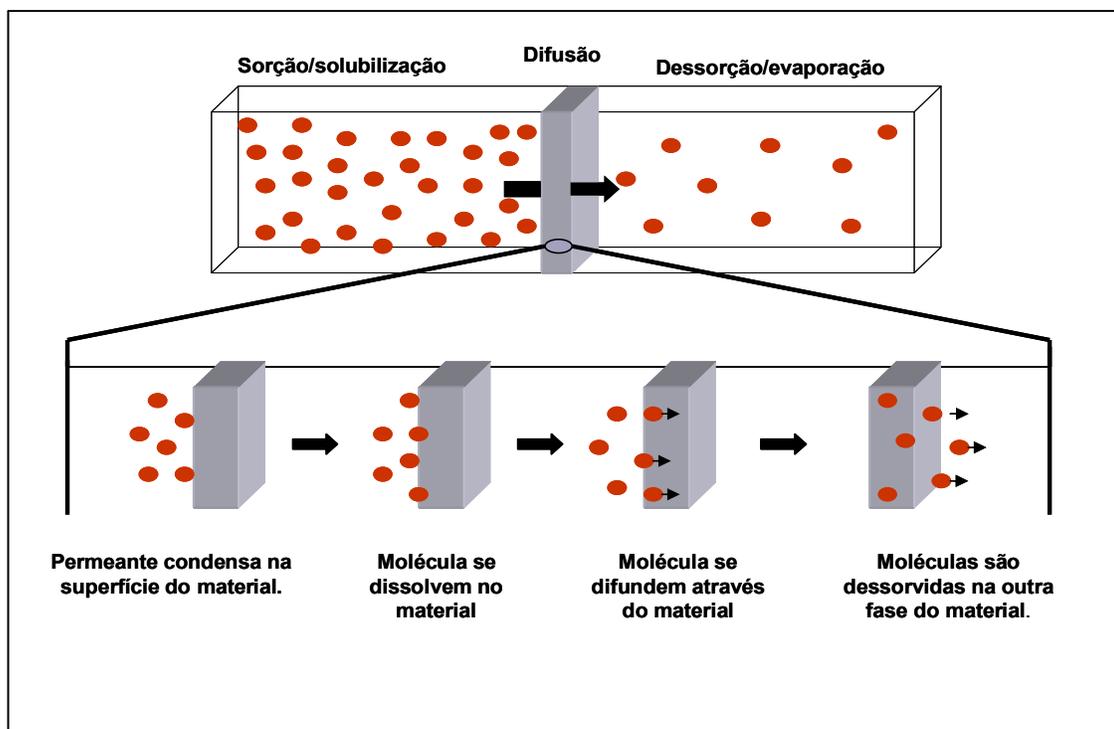


Figura 5. Esquema de permeação de gases e vapores através da interação entre os componentes do produto, polímero e meio externo (adaptada a partir de SARANTÓPOULO, 2007).

De acordo com AMINI e MORROW (1979), citados por SARANTÓPOULOS *et al.* (2002), geralmente, quando uma face do material é exposta a um gás ou vapor a certa pressão parcial, a primeira e a última etapa do processo de permeação (solubilização e evaporação) são mais rápidas que a difusão. Então, a velocidade da difusão controla a permeação ou o fluxo do permeante através do material. A difusão envolve o transporte do permeante através das regiões não cristalinas dos polímeros, que ocorre devido à movimentação de segmentos dos polímeros, criando espaços vazios.

O processo de difusão é o principal mecanismo de controle da 2ª etapa do mecanismo de permeação. Em 1855 Adolfo Fick descreveu as equações da difusão, como a Primeira e a Segunda Lei de Fick (Equações 3 e 4), respectivamente.

$$1^{\text{a}} \text{ lei de Fick: } \frac{\partial q}{\partial t} \cdot \frac{1}{A} = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3)$$

onde: $\partial q / \partial t$ = fluxo ou taxa de escoamento do permeante

A = área permeação perpendicular ao fluxo

D = coeficiente de difusão

$\partial C / \partial x$ = gradiente de concentração ao longo de uma fina camada infinitesimal (na direção da difusão).

A Primeira lei de Fick descreve a difusão em materiais isotrópicos, que ocorre em apenas uma dimensão e no estado estacionário ($\partial C / \partial x = 0$) e a concentração é função apenas da posição geométrica no polímero. Quando ($c_1 = c_2$) não ocorrerá permeação.

$$2^{\text{a}} \text{ lei de Fick: } \frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4)$$

A Segunda lei, que é derivada da primeira, descreve o estado não estacionário, no qual o gradiente de concentração é função do tempo.

Tomando um material polimérico de espessura L e assumindo que D seja independente da concentração, a equação da 1ª lei de Fick (Equação 5) pode ser integrada ao longo da espessura, resultando na Equação 6:

$$\frac{\partial q}{\partial t} \cdot \frac{1}{A} = D \frac{C_1 - C_2}{L} \quad (5)$$

onde: $\partial q / \partial t$ = taxa de escoamento do permeante

A = área permeada

D = coeficiente de difusão / constante de proporcionalidade

$C_1 \cdot C_2$ = as concentrações nas duas superfícies do material ($C_1 > C_2$)

L = espessura

Essa é a equação que descreve a permeação de gases e vapores em polímeros no estado estacionário a uma temperatura constante. O produto $D.S$ é conhecido como coeficiente de permeabilidade, e é representado por P . Assim, se dois coeficientes forem conhecidos, o terceiro pode ser obtido pela equação 6:

$$P = D.S \quad (6)$$

onde: P = coeficiente de permeabilidade

D = coeficiente de difusão

S = constante de solubilidade

A solubilidade se refere ao número de moléculas do permeante que se move através da matriz do polímero; a difusibilidade se relaciona à facilidade de movimentação dessas moléculas. Se existe alguma dúvida quanto à homogeneidade do material polimérico, a referência ao fluxo do permeante por unidade de espessura pode ser omitida, dando-se preferência à taxa de permeabilidade (TP) ao gás ou vapor, expressa pela Equação 7.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = (TP).A.(P_1 - P_2) \quad (7)$$

onde: $TP = P/L$

Rearranjando-se a (Equação 7) tem-se a (Equação 8):

$$TP = \frac{\partial q}{\partial t} \cdot \frac{1}{A(p_1 - p_2)} \quad (8)$$

onde: $\partial q / \partial t$ = taxa de escoamento do permeante

A = área permeada

$(p_1 - p_2)$ = são as pressões parciais nas duas superfícies do material.

Para os gases permeantes, o coeficiente e a taxa de permeabilidade são independentes da concentração. Portanto, as medidas de permeabilidade feitas a altas concentrações podem ser extrapoladas para estimar as taxas de permeabilidade sob pequenos gradientes de concentração através dos filmes.

3.3 Novas Tendências em Embalagens

As indústrias de embalagens vêm apresentando uma evolução crescente na produção de embalagens alimentícias, que tem melhorado tanto as suas características físicas quanto aumentadas suas funções em relação ao produto a que se destina em resposta às exigências dos fabricantes e consumidores por produtos alimentícios com menor teor de conservantes, minimamente processados, com característica “in natura” e prolongado tempo de vida de prateleira.

Os sistemas tradicionais de embalagem têm basicamente a função de armazenar e proteger o produto e lentamente vêm perdendo espaço para novos sistemas de embalagens: as chamadas “embalagens ativas” e “embalagens inteligentes” que interagem mais diretamente com o produto ou mesmo com o consumidor, com o objetivo de aumentar ainda mais a vida de prateleira, assegurando a qualidade do produto e proporcionando maiores informações aos consumidores (Figura 6).

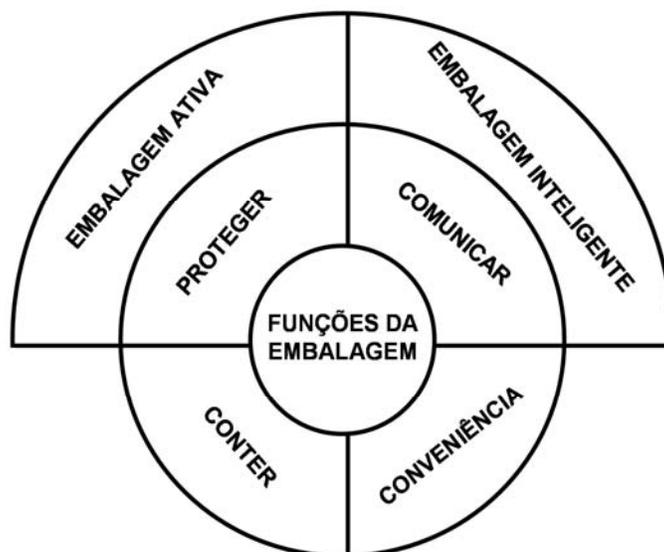


Figura 6. Interfaces de atuação das embalagens ativas e inteligentes (Yam *et al.*, 2005).

Além disso, mudanças nas práticas de venda e distribuição como a centralização de atividades, novas tendências de compras (pela Internet, por exemplo) e a internacionalização de mercados, que resulta num aumento das distâncias de distribuição e longos períodos de estocagem de diferentes produtos, estão gerando enormes exigências da indústria de embalagem alimentícia, de modo a garantir alimentos com tempo de vida útil prolongado com a manutenção da qualidade e segurança alimentares (KRUIJF *et al.*, 2002; VERMEIREN *et al.*, 1999).

3.3.1 Embalagens Inteligentes

A embalagem inteligente tem o papel de proteger o produto, interagir com o mesmo e responder a mudanças (HONG e PARK, 2000; ROONEY, 1995), possuindo componentes que sinalizam o resultado desta medição exemplos são os sensores e os indicadores.

Os sensores são dispositivos capazes de fornecer continuamente informação química ou física de um sistema, convertendo esta informação em um sinal elétrico (TREVISAN e POPPI, 2006). Para ser qualificado como um sensor, um dispositivo deve ser capaz de fornecer um contínuo sinal de saída. A maioria dos sensores contém duas funções básicas: um receptor e um transdutor. No receptor, informações físicas e/ou químicas são transformadas em uma forma de energia, a qual pode ser medida por um transdutor. O transdutor é um dispositivo capaz de transformar a energia que contém a informação física ou química de uma amostra em um sinal analítico útil (KERRY *et al.*, 2006) ou que pode ser interpretado mais facilmente, exemplos são:

- Sensores a gás;
- Sensores de oxigênio baseados em fluorescência;
- Biosensores, entre outros.

Um indicador pode ser definido como uma substância que indica a presença ou ausência de outra substância ou o grau de reação entre duas ou mais substâncias, por meio das mudanças visuais diretas das suas características, especialmente a cor (KERRY *et al.*, 2006), exemplos são:

- Indicadores de temperatura;
- Indicadores de tempo – temperatura;
- Indicadores de frescor;
- Indicadores de deterioração e de microrganismos patogênicos, entre outros.

Esses indicadores devem ser de fácil uso e ativação, responder à temperatura ou ao efeito acumulado do tempo e da temperatura de forma precisa, rápida e irreversível, apresentar uma resposta que se correlacione com a deterioração do produto e o tempo-temperatura da cadeia de distribuição (SELMAN, 1995).

3.3.2 Embalagens Ativas

A embalagem ativa é um conceito inovador, definida como um tipo de embalagem que influencia ativamente o produto, tendo o propósito de prolongar a vida-de-prateleira, elevar a segurança e as propriedades sensoriais, enquanto mantém a qualidade do produto (SUPPAKUL *et al.*, 2003). Portanto, as novas tecnologias de embalagens ativas promovem a interação entre o alimento, a embalagem e o meio ambiente e corrigem as deficiências das embalagens passivas.

As mais conhecidas e amplamente utilizadas tecnologias de embalagens ativas para alimentos estão associadas à remoção de substâncias indesejáveis do espaço-livre das embalagens por absorção ou adsorção. Para atingir os objetivos propostos, um absorvente ou adsorvente químico ou físico é incorporado ao material da embalagem ou inserido nela através de um sachê (VERMEIREN *et al.*, 2003). Pode-se distinguir a adsorção da absorção levando-se em conta que o primeiro fenômeno é de caráter bidimensional (interação da espécie de interesse com a superfície) enquanto que o segundo é de caráter tridimensional.

Os tipos mais comuns de embalagens ativas são os absorvedores e os emissores. Os sistemas absorvedores removem compostos indesejáveis como oxigênio, excesso de água, etileno, dióxido de carbono e outros compostos específicos que aceleram a degradação do produto em questão, como por exemplo, um alimento. Os sistemas emissores adicionam ativamente compostos ao alimento embalado, tais como dióxido de carbono, água, antioxidantes ou conservantes (KRUIJF *et al.*, 2002).

As embalagens ativas vêm sendo aplicadas em vários tipos de produtos acondicionados em atmosfera modificada, como por exemplo: massas frescas, pães, nozes, queijos, frutas, vegetais frescos, derivados cárneos, etc. É observado que cada tipo de produto possui seu próprio mecanismo de degradação em função da sua composição, portanto, uma série de efeitos podem ser obtidos no interior das embalagens e a fim de controlar a composição de gases e vapores ao redor

do produto, deve ser utilizada uma embalagem ativa adequada, ou seja, específica às características do produto para o aumento da vida-de-prateleira.

De acordo com SARANTÓPOULOS *et al.* (1996), a embalagem ativa deve atender aos seguintes requisitos:

- Ser segura em termos de saúde pública;
- Absorver/emitir o gás ou vapor de interesse em velocidades apropriadas;
- Ter alta capacidade de absorção do gás ou vapor de interesse;
- Não acarretar reações paralelas desfavoráveis;
- Não causar alterações organolépticas no produto;
- Manter-se estável durante estocagem;
- Ter qualidade consistente;
- Ser compacta;
- Ter um custo compatível com a aplicação;
- Ser efetiva para uma ampla variedade de alimentos e sob condições de processamento, armazenamento e distribuição.

3.3.2.1 Embalagens Ativas Absorvedoras de Oxigênio

Muitos produtos alimentícios são sensíveis ao oxigênio. O O₂ atmosférico é um fator extrínseco de importância significativa, que afeta o tempo de vida útil de muitos alimentos, sendo um dos principais causadores da deterioração de alimentos embalados.

O oxigênio permite a oxidação de óleos e gorduras, o que altera as propriedades organolépticas dos alimentos, a oxidação de vitaminas e a conseqüente redução no valor nutricional, a descoloração de pigmentos e o escurecimento enzimático, o desenvolvimento de microrganismos como os mofos

e as bactérias aeróbias e o desenvolvimento de insetos. Por todos esses motivos, para a grande maioria dos produtos, é desejável que o oxigênio seja eliminado ou mantido sob controle, no interior da embalagem (CASTRO e POUZADA, 2003).

De acordo com ROONE (1995), o método mais apropriado para remoção do oxigênio de uma embalagem deve levar em conta a natureza do alimento, seu processamento anterior, o maquinário de empacotamento e o sistema de distribuição.

As tecnologias modernas em embalagens poliméricas para o acondicionamento dos alimentos encontram dois desafios para manter o frescor e a vida-de-prateleira do produto: (1) a oxidação indesejada causada por permeação lenta de oxigênio através da barreira polimérica e, (2) oxigênio residual no espaço livre da embalagem, aprisionado durante o processamento (CHING *et al.*, 2000). Portanto, as principais fontes de oxigênio em embalagem são: o espaço livre da embalagem, o ar ocluído/dissolvido no produto e a permeação através da embalagem, conforme apresentado na Figura 7 (OLIVEIRA, 2004).

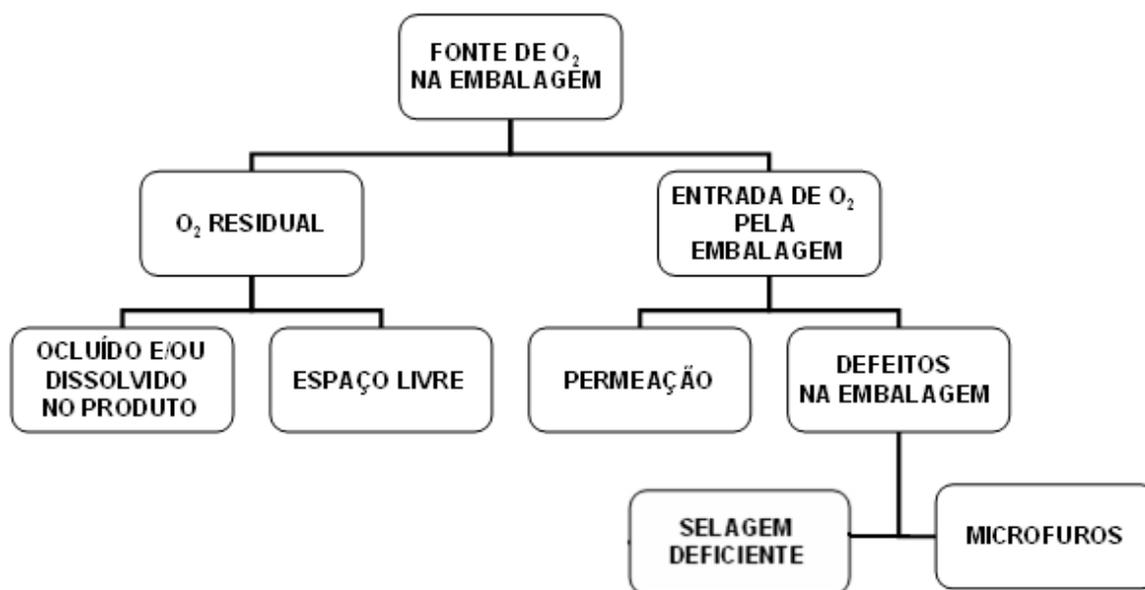


Figura 7. Principais fontes de introdução de oxigênio na embalagem (adaptada a partir de SARANTÓPOULOS, 2007).

Para minimizar o contato do alimento com o oxigênio, de acordo com SMITH *et al.* (1990), os métodos de acondicionamento a vácuo ou com inertização e atmosfera modificada, associadas às embalagens barreiras passivas ao oxigênio, são tecnologias aplicadas na indústria de alimentos para a exclusão de O₂ no espaço-livre da embalagem.

Na embalagem a vácuo, o ar é removido de dentro da embalagem sem a substituição por outro gás. Sob boas condições de vácuo, o oxigênio no espaço-livre é reduzido a níveis inferiores a 1 %. No caso da inertização o O₂ é substituído por um gás inerte (N₂). A embalagem com atmosfera modificada é simplesmente uma extensão da tecnologia a vácuo envolvendo a remoção do ar do interior da embalagem e sua substituição por outro gás ou mistura de gases. Os gases comumente empregados são: nitrogênio e dióxido de carbono, sendo entretanto a remoção total de oxigênio das embalagens com atmosfera modificada praticamente inatingível, permitindo que o oxigênio residual disponível interaja com o produto (SMITH *et al.*, 1990).

Uma nova tecnologia que está sendo aplicada e que substitui ou complementa os métodos físicos de eliminação de O₂, é o “*absorvedor de oxigênio*” uma embalagem ativa que reduz significativamente o teor de oxigênio no interior da embalagem a níveis inferiores a 0,01% (100 ppm) ou menores, e ainda mantém esses níveis durante a estocagem, o que mantém a qualidade original do produto embalado e prolonga sua vida-de-prateleira (ABE e KONDOH, 1989; VERMEIREN *et al.*, 1999).

Estruturalmente os absorvedores de oxigênio podem ser encontrados nas formas de sachês, etiquetas ou rótulos (*labels*), filmes (um agente absorvedor é incorporados diretamente no material de uma embalagem), vedantes para tampas (*liners*) e cartão (BRODY 2001a; KERRY *et al.*, 2006). Em geral, a tecnologia de absorção de oxigênio existente utiliza um dos seguintes mecanismos descritos por KRUIJF *et al.* (2002), como oxidação do ferro em pó, oxidação do ácido ascórbico, oxidação de polímero fotossensível, oxidação enzimática (por exemplo, glucose oxidase/catálise e álcool oxidase), oxidação de ácidos graxos insaturados (ácidos

oléico e linoléico, por exemplo), polímeros oxidáveis e combinações desses. Na Tabela 2 são apresentadas algumas companhias que produzem absorvedores de oxigênio de uso comercial e em diferentes formatos, sendo estes absorvedores desenvolvidos e aplicados em países como o Japão, Austrália, EUA e Europa. Nos casos onde o absorvedor de oxigênio se encontra na forma de cartão, etiqueta ou sachê, o absorvedor é um componente individual que é colocado juntamente com o alimento dentro da embalagem. Em absorvedores no formato de filmes, o absorvedor de oxigênio faz parte da embalagem, ou da barreira que separa o produto do ambiente externo, propriamente dito.

Tabela 2. Exemplos de alguns absorvedores de oxigênio de uso comercial em diferentes formatos (SMITH *et al.*, 1995; SUPPAKUL *et al.*, 2003).

Forma	Nome comercial	Companhia
Cartão	Ageless®	Mitsubishi Gás Chemical Co. (Japão)
“Liners” (vedantes) para tampas	Darex®	Grace Performance Chemical (EUA)
	PureSeal®	Advanced Oxygen Technologies (EUA)
	Smartcap®	Advanced Oxygen Technologies (EUA)
Filmes	Bioka®	Bioka Ltd (Finlândia)
	OS2000®	Sealed Air Corporation (EUA)
	ZERO2™	CSIRO and VisyPak (Australia)
Etiquetas	Ageless®	Mitsubishi Gás Chemical Co. (Japão)
	FreshMax®	Multisorb Technologies Inc. (EUA)
	ATCO®	Standa industrie (França)
Sachês	Ageless®	Mitsubishi Gás Chemical Co. (Japão)
	Freshilizer®	Toppan Printing Co. (Japão)
	Oxysorb®	Pilsbury Co. (EUA)

A grande maioria, cerca de 90% dos absorvedores de oxigênio disponíveis comercialmente, tem a forma de sachês, contendo agentes redutores como óxido de ferro, carbonato ferroso ou outros compostos ferrosos e platina. Formulações menos econômicas, utilizando ácido ascórbico e seus sais, têm sido desenvolvidas com o intuito de solucionar problemas com detectores de metais e de transferência de odor/sabor para os alimentos (SARANTÓPOULOS *et al.*, 1996).

De acordo com SARANTÓPOULOS *et al.* (1996), os sachês são confeccionados em materiais altamente permeáveis ao ar. O material de embalagem mais simples utilizado é um laminado de papel e polipropileno biorientado microperfurado. Este tipo de material é utilizado em alimentos secos ou quando não há contato direto entre o absorvedor e o alimento. Outra opção são laminados de PET microperfurado, papel e resina poliolefínica. Para o contato direto com alimento não seco, são confeccionados utilizados materiais conhecidos por *Tyvek*, marca registrada da Du Pont. O *Tyvek* é uma “non woven” de fibra de polietileno (PE) unida por calor e pressão. Esse material tem coloração branca, é aprovado pela FDA (Food and Drug Administration) e pela UE (União Européia) para contato com alimentos, resiste à umidade e a compostos químicos.

Quando a concentração inicial de oxigênio no momento do acondicionamento e a permeabilidade do material da embalagem ao oxigênio são conhecidas, um absorvedor adequado pode ser escolhido, sempre com uma capacidade maior do que a capacidade necessária estimada. Desta maneira, a ausência de oxigênio é garantida durante a estocagem do produto (VERMEIREN *et al.*, 1999).

O fabricante do sachê da marca O-Buster recomenda que, o espaço livre dentro da embalagem para aplicações com sachês absorvedores de O₂, seja apenas 10% do volume total, sendo assim, uma embalagem com capacidade total de 1 litro, o alimento deverá ocupar 900 mL, sobrando 100 mL de O₂. Entretanto, o volume de oxigênio a ser absorvido, corresponde na realidade a apenas 20% do volume de ar, então o sachê a ser utilizado neste exemplo deverá ter capacidade

de 20 mL. (DIDAI, 2007). Comercialmente, o tamanho dos sachês varia de acordo com a capacidade de absorção de O₂, entre 20 – 2000 mL e o tipo mais adequado para determinado produto é influenciado por vários fatores, tais como:

- Natureza do alimento (ex. tamanho, forma, estrutura, peso);
- Atividade da água (a_w) do alimento;
- Quantidade de oxigênio dissolvido no alimento;
- Desejo de vida-de-prateleirado produto;
- O nível inicial de oxigênio na embalagem residual;
- Permeabilidade do oxigênio no alimento;
- Permeabilidade do oxigênio no material da embalagem (SMITH *et al.*, 1995).

No entanto, de acordo com ALVES (1992), para que as embalagens absorvedoras de O₂ tenham um bom desempenho são necessárias algumas recomendações:

- O uso de embalagem como boa barreira (passiva) ao oxigênio é indispensável, sendo que, para produtos comercializados em embalagens plásticas, à temperatura ambiente, a permeabilidade recomendada é igual ou menor do que 20 cm³O₂/m²/dia/atm e filmes com maior permeabilidade podem ser usados para produtos refrigerados.
- Selagem hermética.
- Seleção do tipo de absorvedor deve ser correta quanto ao tipo e capacidade de absorção de O₂, muitas vezes associada à temperatura e à umidade de armazenamento do produto.
- Geometria que permita a circulação de gás, ou seja, o posicionamento do sachê no interior da embalagem é importante. Nas Figuras 8 e 9 são apresentadas as formas de posicionamento inadequada e adequada, respectivamente, ao uso de um sachê no interior da embalagem.

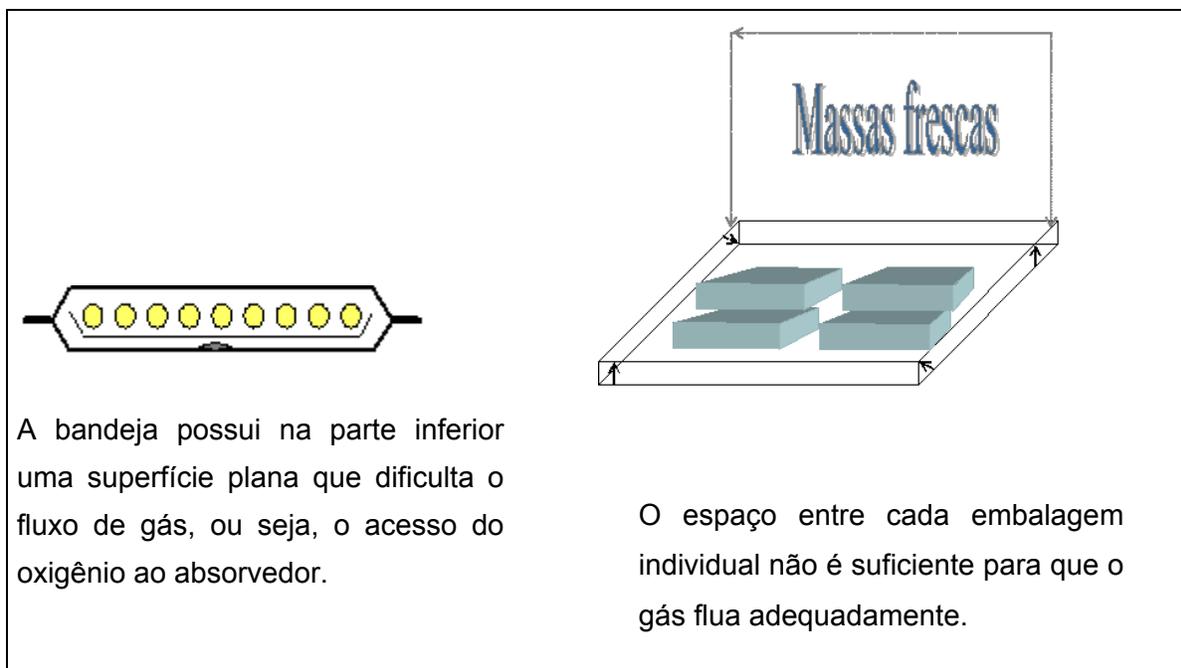


Figura 8. Posicionamento inadequado ao uso de absorvedor de oxigênio dentro da embalagem (adaptado a partir de SARANTÓPOULOS *et al.*, 1996).

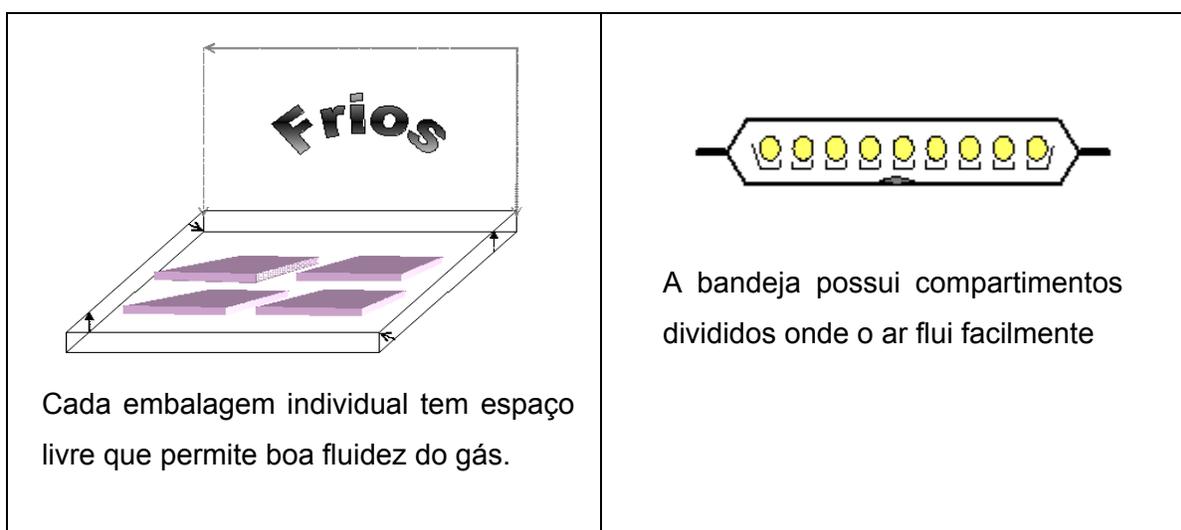


Figura 9. Posicionamento adequado ao uso de absorvedor de oxigênio dentro da embalagem (adaptado a partir de SARANTÓPOULOS *et al.*, 1996).

É muito importante que a escolha adequada do absorvedor de O_2 para determinado produto, leve em conta a sua atividade de água (a_w), a temperatura de armazenagem e especificações de barreira da embalagem, além da localização

física do absorvedor na embalagem, porque, para que a reação de absorção ocorra, deve haver o contato físico entre absorvedor e o oxigênio residual da embalagem. Por isso, a taxa de absorção de oxigênio é diretamente afetada pela localização do absorvedor na embalagem, ou seja, a geometria da embalagem é um importante parâmetro que garante a circulação de ar dentro da mesma.

O principal propósito do uso do absorvedor de oxigênio em embalagem alimentícia é reduzir o teor de oxigênio residual a níveis inferiores aos das técnicas a vácuo e atmosfera modificada, manter esse baixo nível de gás e preservar a qualidade do produto embalado.

3.3.2.2 Tipos de Sistemas Absorvedores de Oxigênio

Atualmente existem no mercado internacional vários tipos de sistemas absorvedores de O₂, em formatos distintos, baseados em diferentes elementos químicos, como apresentado na Tabela 1, que são empregados para diferentes gêneros alimentícios.. A seguir são citados exemplos de sistemas absorvedores apresentados por BRODY *et al.* (2001b) e em trabalho de NOGUEIRA (2005).

- Sistemas a base de antioxidantes (butil hidroxianisol (BHA), n-propil galato);
- Sistemas a base de sulfitos;
- Sistemas a base de glicóis e açúcares (propilenoglicol, ácido digálico, sorbitol, xilitol, manitol);
- Sistemas a base de ácidos graxos insaturados (oléico, linoléico, linolênico, ácido araquidônico);
- Sistemas a base de enzimas (glicose/oxidase);
- Sistemas a base de ferro;
- Sistemas a base de paládio;

- Sistemas a base de sais metálicos (ácido ascórbico, ácido isoascórbico);
- Sistemas ativados por luz UV.

A principal ênfase para o desenvolvimento desta dissertação foi para o sistema baseado em ferro, considerado o mais empregado e eficiente sistema de absorção de oxigênio (VERMEIREN *et al.*, 2003).

3.3.2.3 Sistema a Base de Ferro

Os absorvedores de oxigênio disponíveis 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 (BRODY *et al.*, 2001b).

O ferro metálico é o principal componente ativo dos absorvedores de oxigênio metálicos, uma vez que possui a vantagem de ser barato, seguro, aprovado pela FDA (Food and Drug Administration), e oxida-se facilmente em presença de oxigênio, consumindo-o (HERNANDEZ e GIACIN, 1998).

A quantidade de ferro que precisa ser utilizada no sachê depende da quantidade inicial de oxigênio no espaço-livre da embalagem, da quantidade de O₂ dissolvido no alimento, e da taxa de permeabilidade da embalagem ao oxigênio (LABUZA e BREENE, 1989). Esta reação depende também da umidade, pois envolve o consumo de moléculas de água. Embora não seja fácil estimar todos os fatores que a influenciam, de acordo com NAKAMURA e HOSHINO (1983), citados por (LABUZA e BREENE, 1989), a base estequiométrica da reação do ferro com o oxigênio, em pressão atmosférica e em diferentes umidades relativas é muito complexa, em geral, em condições normais de temperatura e pressão (CNTP) cada 1,0 grama de ferro reage com 0,0136 mol de oxigênio, o qual corresponde a aproximadamente 0,336 litros de oxigênio.

De acordo com MILTZ e PERRY (2004), as informações técnicas dadas pelos fabricantes de sachês absorvedores de O₂ são muito limitadas, incluindo: (1)

a capacidade mínima do absorvedor que representa o mínimo volume de O₂ garantido pelo fabricante que este absorvedor é capaz de absorver; (2) resultados de alguns estudos mostrando o prolongamento da vida-de-prateleira de vários produtos; (3) e o tempo necessário para reduzir a concentração de O₂ a certo nível em uma embalagem. Devido não existirem ainda muito estudos com os sachês absorvedores de O₂, há carência de informações sobre seu desempenho e de conhecimentos, por exemplo da cinética de absorção, para poder-se realizar uma aplicação mais efetiva dos mesmos .

Os sachês absorvedores de oxigênio baseados em ferro podem ser aplicados a uma grande variedade de produtos, incluindo alimentos com umidade alta, intermediária ou baixa, como massa fresca e pré-cozida, produtos cárneos processados, produtos de panificação, queijo, café, nozes e batata frita (SMITH *et al.*, 1995; VERMEIREN *et al.*, 1999). Porém, não são apropriados para alimentos líquidos, uma vez que o alimento pode se difundir através das paredes do sachê e entrar em contato com seu conteúdo, proporcionando uma contaminação do alimento. Eles também podem ser utilizados em condições de armazenagem sob refrigeração e congelamento e assim como em alimentos que empregam microondas (OZDEMIR e FLOROS, 2004).

A absorção de O₂ pelo sachê depende da temperatura de armazenagem, da atividade de água (a_w) do alimento (SMITH *et al.*, 1995) e da concentração de oxigênio presente no espaço-livre da embalagem (HERNANDEZ e GIACIN, 1998).

Uma das principais vantagens apresentadas pelos sachês à base de ferro é que são capazes de reduzir os níveis de oxigênio abaixo de 0,01% (100 ppm), que são significativamente inferiores aos conseguidos pelos métodos físicos (atmosfera modificada, a vácuo, inertização), que possuem um custo consideravelmente mais alto. Porém, os sachê contendo ferro também apresentam algumas desvantagens como a ingestão acidental do conteúdo pelos consumidores, e a possibilidade de ocorrer a ruptura do sachê, com consequente contaminação do alimento. Este produto também apresenta o inconveniente de não poder ser utilizado em linhas de produção com detectores de metais.

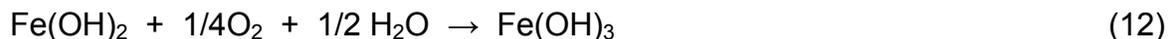
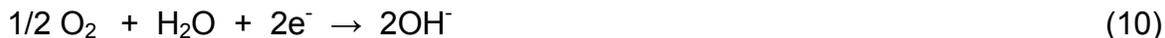
De acordo com GRATTAN *et al.* (1994) e segundo as patentes descritas

por YOSHIKAWA *et al.* (1978); YOSHIKAWA *et al.* (1980); CULLEN *et al.* (1991); MCKEDY (1993); MCKEDY (2001 e 2002), a base da composição de um sachê absorvedor de oxigênio parte dos seguintes componentes:

- *Agente ativo (AA)*: geralmente é empregado um pó metálico (exemplos: pó de ferro, pó de zinco, pó de cobre ou misturas destes), que possui a função de reagir com oxigênio e formar um óxido estável;
- *Material particulado (MP)*: é um grupo de materiais que possui sítios ativos na estrutura química (exemplos: Zeólito, terra diatomácea, sílica gel, carvão ativado e entre outros) que têm a capacidade de adsorver e liberar água reversivelmente, sem qualquer mudança química ou física na estrutura do MP;
- *Material alcalino (MA)*: é empregado para melhorar a capacidade de absorção do O₂ e impedir a evolução de hidrogênio (exemplos: hidróxidos, carbonatos, sulfitos e ácidos orgânicos, entre outros). Neste estudo foi utilizado o carbonato de cálcio que gera dióxido de carbono (CO₂), que, de acordo com GUERREIRO (2006), é considerado um bacteriostático e fungistático que inibe e retarda o crescimento de microrganismo e prolonga a vida-de-prateleira de alimentos perecíveis;
- *Sal*: tem a função de revestir de maneira eficiente o agente ativo e aumentar a velocidade da reação (exemplos: cloreto de lítio, cloreto de sódio, cloreto de potássio, cloreto de magnésio ou cloreto de cálcio).

Os absorvedores à base de pó de ferro devem ser acondicionados em sachê e identificados com avisos contra a ingestão, devido à toxicidade. A dose letal do ferro (LD₅₀) é de 16 g/kg de peso corpóreo (LABUZA e BREENE, 1989).

Os sachês indicados para alimentos úmidos devem ser confeccionados com material altamente permeável ao oxigênio e ao vapor d'água, para que o oxigênio residual seja consumido totalmente para formar óxido de ferro (estável), segundo o mecanismo de oxidação demonstrado pelas Equações 9 a 14 das reações eletroquímicas e químicas (ABE e KONDOH, 1989). Este tipo de sachê tem sua ação dependente da umidade advinda do produto, ou seja, da atividade de água (a_w) do produto, que irá entrar em equilíbrio com a umidade do espaço-livre da embalagem, que contém oxigênio a ser absorvido.



É importante observar que apesar das equações químicas de 9 a 14 serem simples o processo de absorção pode ser considerado complexo, uma vez que envolve a absorção de umidade pelos componentes do sachê, ação de eletrólitos que não são explícitos nessas equações, reações envolvendo as fases sólidas, líquidas e gasosas na superfície dos componentes do compõem o sachê, além dos processos de difusão do oxigênio através da membrana, que compõe o sachê propriamente dito.

Para produtos secos, segundo OTSUKA *et al.* (1986), WAKAMATSU *et al.* (1987) e MCKEDY (2002), um filme trilaminado é o mais indicado para produzir este tipo de sachê, conforme Figura 10; uma vez que o filme/envelope trilaminado tem a função de impedir a saída de umidade para fora do envelope, evitando o seu contato com alimento seco, sem entretanto impedir a passagem de oxigênio

do espaço-livre da embalagem para o interior do sachê.

Os sachês à base de ferro indicados para alimentos secos devem conter água na sua composição, cujo veículo é o material particulado, que tem a função de adsorver água e fornecer umidade ao sal que impregna o pó metálico. A partir deste momento, o sal ativa o pó metálico, que em seguida captura o O_2 residual e a reação prossegue até a formação de um óxido estável, como descrito pelas Equações 9 a 14.

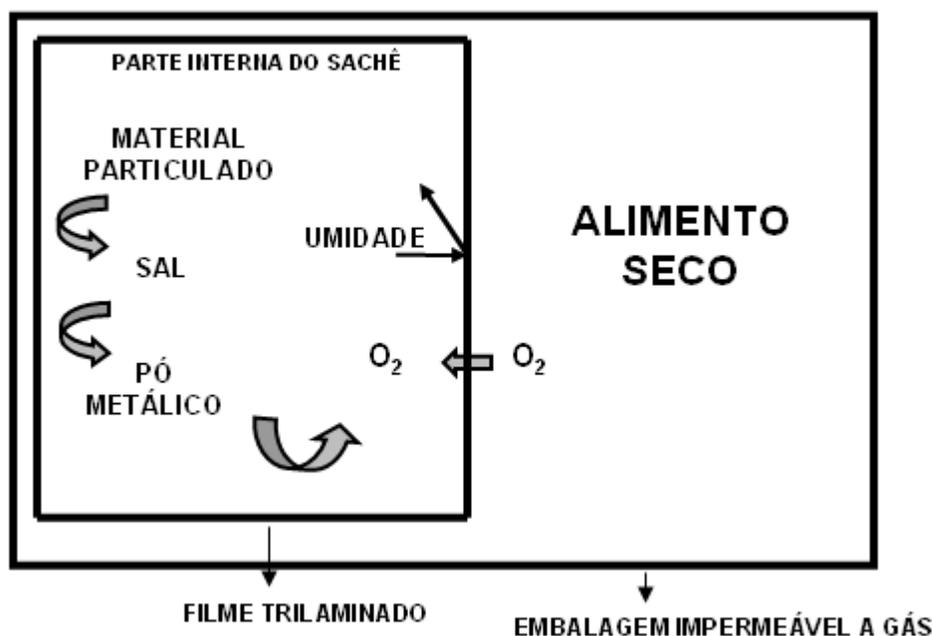


Figura 10. Esquema reacional do sachê absorvedor de oxigênio para alimento seco.

Em patentes mais recentes, conforme DELDUCA *et al.* (2003 e 2005), é descrita a utilização de sachês absorvedores de O_2 com acelerador de reação, que são indicados para produtos secos. O princípio do funcionamento é introduzir no interior do sachê os mesmos tipos de constituintes previamente descritos, mas sem a presença de umidade, e adicionalmente uma cápsula contendo uma pequena quantidade de água ou ácido acético/ácido cítrico. No momento em que o sachê é colocado dentro da embalagem e selado com atmosfera modificada, por

exemplo, a cápsula é comprimida liberando seus componentes no interior do sachê, sendo o oxigênio residual capturado pelo agente ativo metálico até se tornar um óxido estável. A vantagem deste tipo de sachê em relação ao anterior é que este é ativado apenas no momento de introduzi-lo dentro da embalagem, pois sem a umidade as reações não ocorrem, permitindo então um maior controle da reação química na captura do O₂.

Atualmente, os absorvedores de O₂ estão disponíveis não somente na forma de sachê como também na forma de etiquetas auto adesivas/rótulos, nas quais o pó de ferro (ou base metálica) encontra-se impregnado em um filme plástico, diminuindo a probabilidade de ingestão acidental. Porém, estes absorvedores não são tão efetivos quanto os sachês, uma vez que possuem uma menor quantidade de ferro para reagir com o O₂. As etiquetas ou rótulos podem ser inseridos no interior da embalagem, ou também o absorvedor pode ser incorporado em vedantes de tampas ou ainda no próprio material da embalagem, através da dissolução ou dispersão na matriz polimérica ou ainda o absorvedor pode estar ligado à parede interna da embalagem por termofusão (BRODY, 2001a; ROONEY, 1995; KRUIJF *et al.*, 2002).

Embora os absorvedores de oxigênio baseados em ferro estejam disponíveis comercialmente e sejam comumente usados, especialmente no Japão e mais recentemente nos Estados Unidos, há poucos estudos na literatura, além das patentes já citadas, abordando o desempenho dos absorvedores e as características da cinética de absorção, cujos principais parâmetros seriam a capacidade e a constante da taxa de absorção de oxigênio.

Entre os poucos trabalhos na literatura pode-se citar o de CRUZ *et al.* (2007), onde foi realizado o estudo do desempenho de um sachê comercial de capacidade mínima de 300 mL para a absorção de O₂ em três umidades relativas e duas temperaturas diferentes. A partir dos estudos os autores concluem que as melhores condições para a absorção de O₂ pelo sachê são de $25 \pm 2^\circ\text{C}$ e 85% umidade relativa, obtendo-se um volume de O₂ absorvido cerca de duas vezes a capacidade mínima.

Em outro estudo realizado por MILTZ e PERRY (2005), também foi

avaliada a capacidade de absorção de O₂ pelo sachê. Neste estudo os autores apresentam que a capacidade obtida foi muito maior que a capacidade mínima informada pelo fabricante e que a absorção de O₂ pelo sachê depende do ambiente dentro da embalagem, principalmente se o dióxido de carbono estiver presente, situações onde os autores observaram que o sachê absorveu tanto O₂ quanto CO₂.

Estudos mais detalhados do comportamento cinético da absorção de O₂ pelo sachê foram descritos por TEWARI *et al.* (2002) e CHARLES *et al.* (2006). Nestes trabalhos os autores apresentam acompanhamento da absorção de O₂ em função do tempo para diferentes condições de umidade relativa e temperatura e ajustam uma curva cinética aos dados e a partir desta estimaram parâmetros como constante da taxa de absorção de O₂, capacidade de saturação do sachê, tempo de meia-vida do sachê (tempo necessário para absorver a metade do volume de O₂ correspondente ao volume máximo ou de saturação) e a energia de ativação.

3.3.3 Benefícios Econômicos no Uso dos Absorvedores de Oxigênio

Segundo SMITH *et al.* (1995), os absorvedores de oxigênio apresentam vários benefícios econômicos que são estendidos para os processadores de alimentos, varejistas e consumidores, tais como:

- São economicamente viáveis e de simples aplicação;
- Previnem o crescimento de microrganismo aeróbico e prolongam a vida de prateleira;
- Mantém a qualidade sensorial, impedindo a oxidação dos componentes do produto;
- Mantém a qualidade do produto sem adição de aditivos;

- Aumentam a vida-de-prateleira de ampla variedade de alimentos e sob uma ampla variedade de condições de processamento, armazenagem e distribuição;
- Reduzem as perdas durante a distribuição;
- Reduzem o tempo de evacuação/ injeção de fluxo de gás (*gás flushing*) em produtos embalados com atmosfera modificada, pois o seu uso dispensa ciclos longos e repetidos para se obter baixos teores de O₂ no interior da embalagem final;
- A incorporação de um absorvedor de oxigênio leva a um custo adicional, que pode ser recuperado pelo maior prazo de comercialização e/ou redução de devoluções e reclamações por deterioração;
- Aprovado pela FDA (Food and Drug Administration) como não tóxico e de uso seguro e também já incluído em produto tipo *Jerked beef* comercializado no Brasil com registro no Ministério da Agricultura do Departamento de Inspeção sobre Produtos de Origem Animal (DIPOA).

Uma das principais desvantagens do uso dos sachês absorvedores de oxigênio é uma possível resistência por parte do consumidor quanto à presença de sachê no interior da embalagem, bem como o receio do mau uso do sachê pelo consumidor.

3.3.4 Considerações sobre as Embalagens Ativas

Recentemente, vários tipos de sistemas ativos tem sido desenvolvidos e espera-se que novos conceitos e aplicações sejam comercialmente viáveis em vários países, pois estas são tecnologias que podem conferir muitos benefícios de conservação a uma variedade de alimentos, perecíveis, semiperecíveis e não perecíveis com o intuito de prolongar a vida-de-prateleira. Quanto mais empresas forem alertadas das vantagens econômicas e os consumidores aceitarem essa conquista, a tecnologia tende progredir. Portanto, para que as inovações

tecnológicas sejam empregadas em embalagens alimentícias com qualidade, segurança e estabilidade, estas precisam cumprir as regulamentações vigentes do país.

Países como EUA, Japão e Austrália já possuem estas tecnologias bem estabelecidas e aceitas, porém, na Europa somente uma pequena parcela tem sido desenvolvida e aplicada. Este atraso se deve às restrições das regulamentações europeias de matérias de embalagem que entram em contato com os alimentos. No Brasil os estudos com embalagens ativas são recentes, existe a necessidade de muita pesquisa nesta nova área, principalmente no desenvolvimento de sachês, etiquetas, filmes, cartões, entre outros, com a realização de testes com amostras reais para constatar os reais efeitos químicos, microbiológicos e fisiológicos dos vários componentes ativos no alimento embalado, com relação a sua qualidade e segurança. Também devem ser considerados os efeitos ambientais das embalagens plásticas ativas que podem variar com a natureza das combinações produto - embalagem e os ingredientes adicionais precisam ser avaliados quanto ao seu impacto ambiental.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais e métodos utilizados para caracterização dos sachês absorvedores de oxigênio comerciais e para a preparação e caracterização do absorvedor desenvolvido nesta dissertação.

4.1 Caracterização dos Sachês Absorvedores de Oxigênio Comerciais

Para o desenvolvimento do sachê absorvedor de oxigênio em laboratório, inicialmente foram realizados testes de caracterização de sachês comerciais das marcas O-Buster e Oxyfree 504A, fabricados respectivamente pelas empresas HSIAO SUNG NON (Taiwan) e TIANHUA SCIENCE (China), e distribuídos no Brasil pela empresa DIDAI Tecnologia Ltda., cujas características estão apresentadas na Tabela 3. O funcionamento destes sachês comerciais é baseado em pó de ferro, o qual é considerado um dos principais componentes ativos e é capaz de reagir facilmente com o oxigênio residual da embalagem.

Antes da realização dos testes, os sachês de ambas as marcas, que estavam acondicionados em embalagens a vácuo contendo 100 unidades, foram separados e acondicionados em embalagens flexíveis laminadas com alumínio, cada uma contendo três sachês, sendo estes embalados a vácuo para evitar o contato com o ar atmosférico. Para a selagem da embalagem utilizou-se uma seladora a vácuo da marca SELOVAC, do Centro de Tecnologia de Embalagens – CETEA/ITAL, Campinas, SP.

Tabela 3. Características dos sachês absorvedores de oxigênio comerciais.

Marca do sachê	Capacidade mínima de absorção O₂ (CM)	Fabricantes
O-Buster	20 mL	HSIAO SUNG NON, Taiwan
Oxyfree 504A	30 mL	TIANHUA SCIENCE, China

A seguir são descritas as técnicas de caracterização utilizadas para a avaliação morfológica, a identificação dos materiais, a determinação da constante da taxa e da capacidade de absorção de oxigênio e a determinação das características do filme multicamada dos sachês absorvedores comerciais.

4.1.1 Caracterização Morfológica e Química das Partículas do Conteúdo Interno dos Sachês

Para a caracterização morfológica e química (verificação qualitativa e semi-quantitativa dos elementos químicos) da superfície das partículas presentes no conteúdo dos sachês foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura Leica LEO 440i de alta resolução, com dispersão de energia de raios X (MEV-EDX), o qual possui câmera digital com aumento de 5 vezes a 300.000 vezes, pertencente ao Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia - UNICAMP.

Cada amostra foi previamente metalizada com ouro-paládio, a fim de tornar-se condutora, utilizando uma atmosfera inerte de Argônio e as estruturas registradas com ampliações de 50, 100, 500, 1000 e 5000 vezes.

4.1.2 Identificação do Material Mineral Presente no Sachê O-Buster

A técnica de difração de Raios - X (DRX) foi empregada neste estudo para determinação do tipo de zeólito presente no *sachê comercial da marca O-Buster*, visto que a análise semi-quantitativa da sonda EDX indicou a composição típica de um zeólito.

Antes da realização do ensaio, o conteúdo interno de um sachê foi lavado com água destilada por várias vezes, para que ocorresse a separação das partículas mais claras (material mineral), que estavam aglomeradas às partículas escuras (pó de ferro). Em seguida, a amostra foi filtrada e colocada em uma estufa

a 50°C por 8 horas. Depois da secagem a amostra foi triturada, peneirada e realizou-se então a separação das partículas escuras utilizando-se da sua propriedade de ferromagnetismo, sendo apenas as partículas mais claras utilizadas na análise no DRX.

A análise foi realizada em um difratômetro de Raios-X Shimadzu XRD 6000, fonte Cu K α emitindo 1,5418 Å, utilizando uma voltagem de 40 kV, corrente de 30 mA e velocidade de varredura de 2° 2 θ /min., pertencente ao Instituto de Química – UNICAMP.

4.1.3 Identificação dos Materiais do Filme Multicamada

Nesta etapa a composição do filme multicamada do sachê da marca **Oxyfree™ 504 A**, que também foi usado nos sachês desenvolvidos em laboratório, foi identificada pela técnica de Espectrofotometria de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A identificação do polímero normalmente é feita comparando-se o espectro do material de interesse com um espectro de referência obtido em um material certificado ou da literatura, sendo uma análise relativamente simples, rápida e precisa.

O equipamento usado neste estudo foi um espectrofotômetro de Infravermelho Perkin Elmer 1650, do Centro de Tecnologia de Embalagens – CETEA/ITAL, Campinas, SP.

Para a realização da análise, as camadas que compunham a estrutura do filme foram previamente separadas, conforme método indicado por SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002. O filme constituído de 3 camadas foi colocado em água por um período de 24 horas para a remoção da camada intermediária de papel e, em seguida, foi utilizada acetona para a remoção da impressão de uma das camadas poliméricas. Os filmes poliméricos obtidos foram lavados com água, secos por 24 horas ao ambiente e, por fim, analisados por FTIR, por leitura direta.

4.1.4 Avaliação da Integridade do Filme Multicamada

O ensaio utilizado tem normalmente como objetivo a verificação da integridade de fechamento de embalagens flexíveis. Entretanto, neste estudo em particular, foi aplicado para verificar a integridade do próprio filme multicamada, nos lados interno e externo do filme, visto a presença visível de microfuros no filme, sem ser, entretanto possível afirmar, devido à constituição multicamada, se todas as camadas haviam sido perfuradas ao mesmo tempo, ou se foram laminadas já previamente perfuradas, sem coincidência de furos.

A técnica baseia-se na permeação por capilaridade de uma solução corante com baixa tensão superficial pelos pequenos poros/microfuros do filme da embalagem, sendo que nenhuma pressão é exercida para forçar o fenômeno.

Este ensaio foi realizado no CETEA/ITAL, conforme o procedimento descrito por SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002. Foi utilizada uma solução 0,15% de eritrosina em isopropanol de cor avermelhada, sendo espalhada uma pequena quantidade desta solução sobre toda a parte interna ou externa do filme. Em seguida, foi examinado o filme para detectar se houve a permeação da solução.

4.2 Desenvolvimento do Sachê Absorvedor de Oxigênio

Nas várias etapas de desenvolvimento os sachês absorvedores de oxigênio foram preparados no Laboratório de Desenvolvimento de Membranas e Filmes para Embalagem da Faculdade de Engenharia Química (FEQ – UNICAMP). Para a confecção do sachê foi necessário obter um filme altamente permeável ao ar atmosférico, isto é, com as características dos empregados na embalagem comercial (filme flexível multicamada microperfurado). Entretanto, mediante a dificuldade em obter este filme de um fornecedor nacional em baixa escala, optou-se por reutilizar embalagens de sachês comerciais da marca **O-Buster**. O conteúdo interno do sachê foi retirado da embalagem, e em seguida

foi realizada a limpeza interna das embalagens com algodão, para a remoção das possíveis partículas restantes.

Os componentes utilizados na confecção dos sachês absorvedores de oxigênio estão apresentados na Tabela 4 e vale ressaltar que cada componente citado possui uma função específica, descrita com mais detalhes na seção 3.3.2.3.

Tabela 4. Descrição de cada tipo de matéria-prima utilizada no desenvolvimento dos sachês absorvedores de O₂.

Componente	Matéria - prima	Fornecedor
Agente ativo (AA)	Pó de ferro reduzido (325 Mesh)	Aksell Química Ltda.*
Material particulado (MP)	Zeólito natural (Clinoptilolita)	Celta Brasil Ltda.
	Zeólito sintético (Óxido de alumínio)	Umicore Brasil Ltda.
	Carvão ativado	Norit do Brasil Ltda.*
Material alcalino (MA)	Carbonato de cálcio (CaCO ₃)	CHEMCO Ind. e Com. Ltda.
Sal	Cloreto de sódio (NaCl)	Merse Artigos para Laboratório Ltda.

***Anexo I** Certificados de pureza e procedência de alguns dos componentes do sachê absorvedor de O₂.

Para o desenvolvimento do sachê absorvedor de oxigênio foi necessário a elaboração e execução de um conjunto de planejamentos experimentais, onde os efeitos de fatores tais como tipo de material particulado, uso ou não de material alcalino, modo de adição de sal, % de umidade interna no material particulado,

concentração de agente ativo, temperatura e umidade de uso do sachê foram escolhidos para serem estudados, enquanto que os procedimentos, condições e parâmetros apresentados na Tabela 5 foram fixados para todos os experimentos realizados, a partir de levantamento bibliográfico e das características dos sachês **O-Buster e Oxyfree™ 504 A**, que foram utilizados para efeito de comparação de desempenho. As principais variáveis respostas foram: capacidade de absorção de oxigênio e da constante da taxa de absorção de oxigênio.

Tabela 5. Procedimentos, condições e parâmetros fixados para o desenvolvimento do sachê absorvedor de oxigênio.

Fatores fixados	Referência
Modo de preparo e mistura dos componentes	YOSHIKAWA <i>et al.</i> , 1978; YOSHIKAWA <i>et al.</i> , 1980 ; CULLEN <i>et al.</i> , 1991
Utilização de Ambiente inerte com N ₂	YOSHIKAWA <i>et al.</i> , 1980
Massa total do sachê absorvedor de O ₂ (2,0 g)	Sachê O-Buster
Capacidade mínima desejada para o sachê absorvedor de O ₂ (20 mL)	Sachê O-Buster
Percentagem de sal igual a 2% (m/m) em relação à massa de ferro	YOSHIKAWA <i>et al.</i> , 1978; YOSHIKAWA <i>et al.</i> , 1980; MCKEDY, 1993 e 2002
Percentagem do material alcalino igual a 2% (m/m) em relação à massa de ferro	YOSHIKAWA <i>et al.</i> , 1978; YOSHIKAWA <i>et al.</i> , 1980
Temperatura de secagem na estufa: 80°C	Definido neste trabalho

As etapas gerais envolvidas na elaboração dos absorvedores de oxigênio usados em todos os planejamentos experimentais realizados estão sumarizadas no fluxograma apresentado na Figura 11 e descritas sucintamente a seguir.

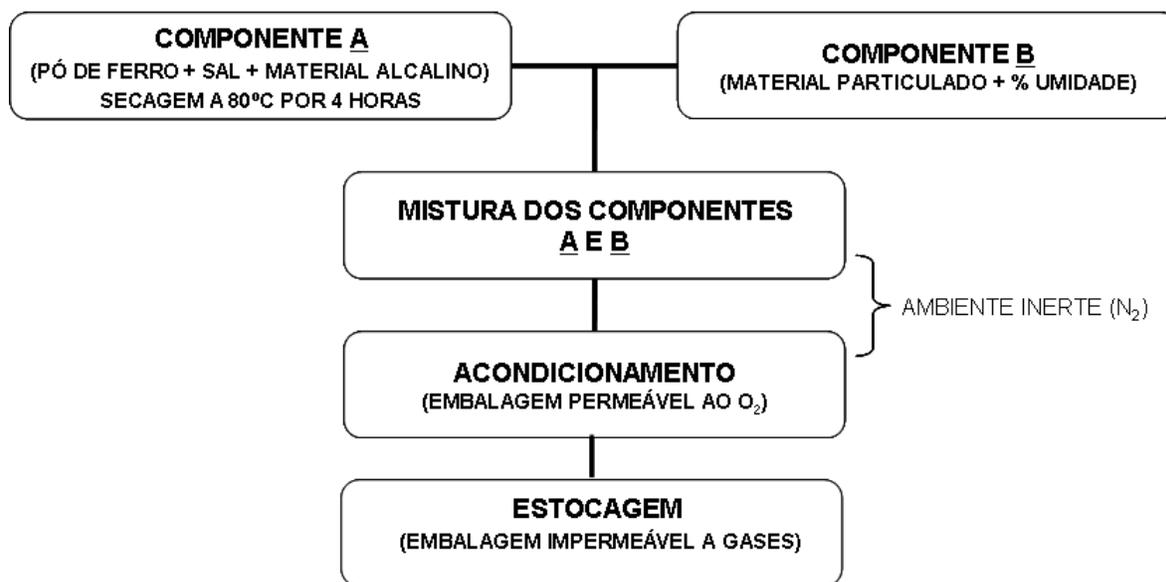


Figura 11. Fluxograma simplificado das etapas de elaboração do sachê absorvedor de O₂.

Preparo do componente A: Pesa-se a massa adequada de pó de ferro reduzido, adiciona-se o volume adequado de solução aquosa de NaCl a uma concentração de 20% (m/v) e homogeniza-se a mistura. Em seguida, a mistura é colocada em uma estufa à temperatura de 80°C por 3 horas para a retirada de todo conteúdo de água. Após a secagem acrescenta-se a massa adequada de material alcalino, homogeniza-se a mistura, e leva à estufa por mais 1 hora.

Preparo do componente B: Pesa-se a massa adequada do material particulado (zeólito sintético, zeólito natural ou carvão ativado), adiciona-se o volume adequado de água, agita-se a suspensão, filtrando-se em seguida em papel de filtro qualitativo. A amostra filtrada é colocada em estufa à temperatura de 60 °C até se atingir a percentagem desejada de umidade em relação à massa inicial do material particulado.

Após o preparo dos componentes A e B, massas adequadas de cada um são pesadas separadamente, sendo em seguida misturadas em ambiente inerte de gás nitrogênio (Figura 12). No mesmo ambiente inerte a massa adequada da mistura (A e B) é colocada dentro do sachê de dimensões de 3 cm x 4 cm, de

filme flexível multicamada microperfurado, só com um dos lados aberto, que é selado em seguida.

Cada sachê ou conjunto de sachês produzido é então inserido individualmente em embalagem de alta barreira que é selada a vácuo para impedir a permeação de oxigênio e umidade antes de seu uso nos ensaios.

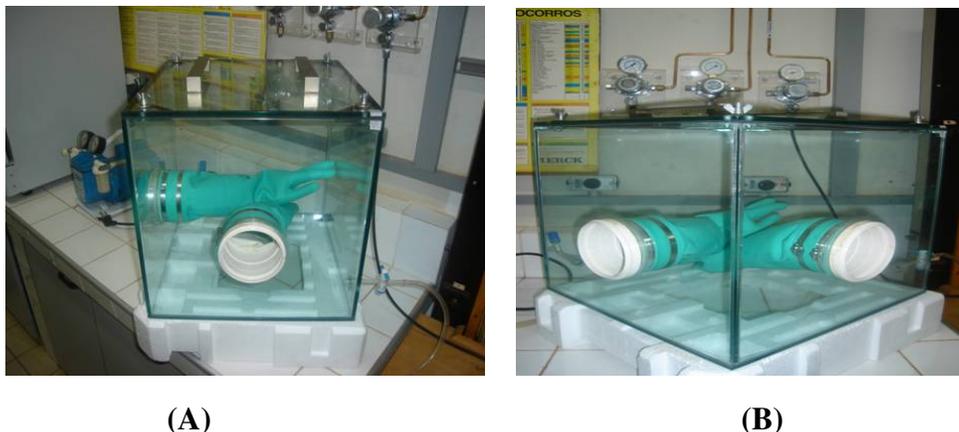


Figura 12. Câmara com atmosfera inerte (N_2) para manipulação do sachê absorvedor de oxigênio. (A) Vista superior e (B) vista de frente.

4.3 Caracterização dos Materiais Utilizados no Desenvolvimento dos Sachês Absorvedores de Oxigênio em Laboratório

4.3.1 Determinação do Teor de Pureza do Pó de Ferro Reduzido

O pó de ferro reduzido é o principal componente ativo do sachê absorvedor de oxigênio e este pó metálico foi fornecido pelo fabricante com o teor de pureza de 99,71 %, obtido pelo método de titulação do compêndio de normas internacionais (Food Chemical Codex, 1996).

Com o objetivo de se verificar a estabilidade da pureza do pó de ferro reduzido, esta foi medida após um ano de estocagem, ao término dos experimentos para o desenvolvimento do sachê. Foi utilizado o método por Espectrofotometria na região do UV-Vis, de acordo com procedimento descrito por

4.3.2 Determinação da Área Superficial e o Tamanho de partículas dos Materiais Particulados

O material particulado (MP) é um dos principais constituintes do sachê absorvedor de O₂, com a função de adsorver umidade na estrutura química do MP e liberar água reversivelmente, sem qualquer mudança química ou física. Geralmente é constituído por um tipo de zeólito, argila, carvão ativado, entre outros.

Para o desenvolvimento do sachê nesta dissertação, foram utilizados como materiais particulados a Clinoptilolita (zeólito natural), o óxido de alumínio (zeólito sintético) e o carvão ativado. A determinação da área superficial específica foi medida pelo método BET (Brunauer, Emmet e Teller) de adsorção física e dessorção de gás nitrogênio nos poros da amostra sólida. Foi utilizado o equipamento Micromeritics ASAP 2010. Para a determinação da distribuição do tamanho de partícula dos respectivos MP foi utilizado o Mastersize S (Malvern). Os dois equipamentos são pertencentes ao Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia - UNICAMP.

4.4 Determinação da Capacidade e da Constante da Taxa de Absorção de Oxigênio dos Sachês Desenvolvidos em Laboratório

Para a avaliação da capacidade e da constante da taxa de absorção dos sachês desenvolvidos em laboratório foram usadas duas técnicas: o *teste com frascos emborcados em água*, que é uma técnica mais simples e de baixo custo que foi utilizada inicialmente nos estudos para o estabelecimento das melhores condições experimentais, e a técnica baseada na *cromatografia gasosa* (CG), usada na caracterização dos sachês comerciais, que se trata de uma técnica mais precisa, porém de maior custo, e também foi aplicada apenas no estudo final do sachê desenvolvido que mostrou o melhor desempenho nos testes de frascos emborcados.

4.4.1 Teste com Frascos Emborcados em Água para Avaliar a Capacidade de Absorção de Oxigênio

Para a avaliação da capacidade de absorção de oxigênio dos sachês confeccionados, foi utilizado um sistema com frasco cilíndrico emborcado em água. Conforme pode ser visualizado na Figura 13, o sistema é formado por um béquer de 1 L contendo uma quantidade determinada de água com corante para facilitar a visualização, no qual é emborcada uma proveta de 300mL ou um frasco de vidro munido de escala em milímetros para a leitura do volume de O_2 absorvido. O absorvedor é fixado num pequeno gancho localizado no interior do frasco ou proveta. Antes da colocação do sachê faz-se um fluxo de oxigênio durante 30 segundos dentro do frasco para enriquecer a concentração interna de oxigênio e, logo em seguida, abre-se a embalagem a vácuo contendo o sachê, que é rapidamente preso na parte superior do frasco, que é em seguida emborcado sobre a água contida no béquer de 1 L. Deve-se ajustar o nível inicial da água no interior do frasco ao zero da escala graduada.

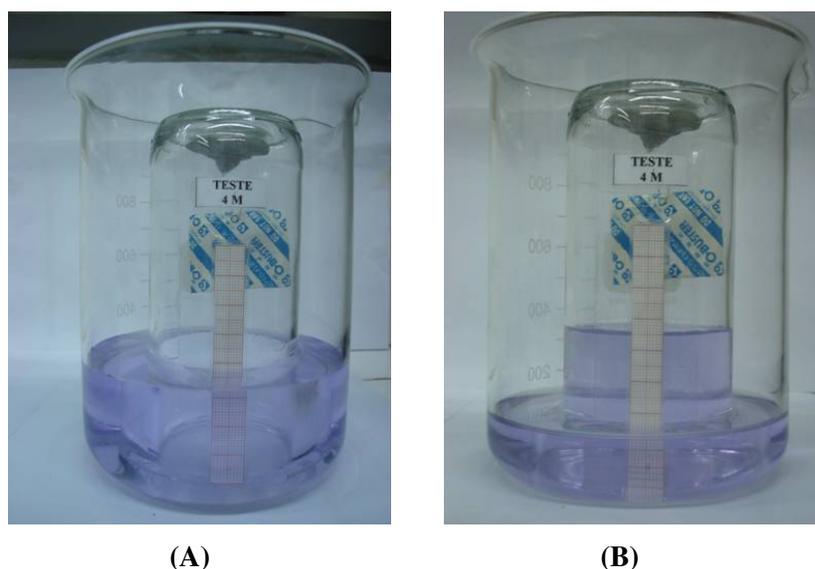


Figura 13. Teste do frasco emborcado em água para avaliar a capacidade de absorção de oxigênio pelo sachê: **(A)** início e **(B)** final.

Como é ilustrado na Figura 13, à medida que o oxigênio é absorvido pelo absorvedor ocorre uma variação no volume de gás no interior do frasco, com a conseqüente elevação do nível de água, que é medida pela escala graduada. Medidas do volume de O₂ absorvido foram tomadas de hora em hora nas primeiras 7 h e, então, finalizando após 24 h. De acordo com BRAATHEN (2000), no momento de cada medida o nível externo da água foi ajustado para o mesmo nível interno, para equalização das pressões.

Sabe-se que as variações de temperatura e pressão podem afetar o nível de água medido, portanto a temperatura do laboratório foi controlada e mantida em aproximadamente 25 °C durante todo o experimento, porém vale ressaltar também o possível erro sistemático que pode ocorrer no momento da leitura no frasco emborcado em água.

A partir da medida da altura da coluna de água dentro do frasco, o volume de oxigênio absorvido pelo sachê foi calculado pela Equação 16, que mostra a relação entre a altura da coluna de água e o volume de oxigênio absorvido, conhecendo-se o raio interno do frasco.

$$V_{O_2\text{abs.}} = \pi r^2 h \quad (16)$$

Onde : $V_{O_2\text{abs.}}$ = volume de O₂ absorvido pelo sachê no tempo t (mL);

r = raio do frasco de 300 mL

h = altura da coluna d'água dentro do frasco.

Esse sistema foi importante para avaliar e conhecer de maneira simples, econômica e rápida o desempenho dos sachês absorvedores de oxigênio que foram desenvolvidos, uma vez que na escolha da melhor condição experimental na confecção do sachê foram necessários um número relativamente elevado de experimentos.

4.4.2 Técnica Baseada na Cromatografia Gasosa para Avaliar a Capacidade e a constante da Taxa de Absorção de Oxigênio

A cromatografia gasosa é considerada uma excelente técnica quantitativa, possibilitando a obtenção de resultados em concentrações que variam de picogramas a miligramas. Uma das principais vantagens do CG é que realiza análise de dezenas de substâncias de uma mesma amostra. A análise é rápida, podendo ser efetuada em minutos ou até mesmo segundos. Uma grande desvantagem da técnica é que realiza somente análise de substâncias voláteis e estáveis termicamente (BONATO *et al.*, 2006).

A técnica CG foi utilizada para a quantificação de gás oxigênio presente no espaço livre da célula de absorção, descrita detalhadamente na seção 4.4.2.1. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo a gás Shimatzu série 2527, pertencente ao Laboratório de cromatografia do CETEA/ITAL, com as seguintes condições cromatográficas: coluna Peneira molecular 5A, detector de condutividade térmica, forno e injetor, mantidos às temperaturas de 140, 82 e 84°C, respectivamente, e a utilização de Argônio como gás de arraste.

4.4.2.1 Descrição da Célula de Absorção

Para a realização dos ensaios por cromatografia gasosa foi utilizado um conjunto de 10 células de absorção, compostas de um frasco de vidro com volume de 600 mL, com tampa metálica contendo junta de vedação plástica e munida de um porta-septo para amostragens do gás do espaço livre, conforme pode-se observar nas Figuras 14 e 15 - A. Vale ressaltar que estas células foram desenvolvidas em trabalho anterior do grupo de pesquisa, na mesma temática (NOGUEIRA, 2005).

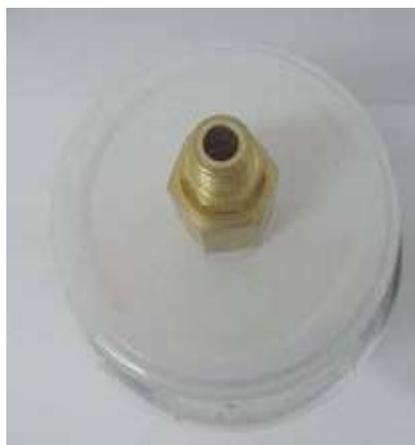
A tampa metálica contém um furo no centro ao qual está acoplado um porta-septo metálico, formado por conexões para instalações de gases em latão, (conector e união), formando um orifício interno. Na parte interna entre as duas

peças é colocado um septo de cromatografia gasosa de silicone, com face de teflon, tipo Auto-Sep T, marca SGE, com diâmetro de 9,5 mm, que veda o sistema e permite a coleta hermética de uma alíquota gasosa do espaço livre da célula de absorção, com uma seringa hermética. Antes do fechamento do sistema é utilizada uma graxa de silicone de alto vácuo da Dow Coming para melhorar a vedação entre o contado da tampa metálica com o frasco de vidro.

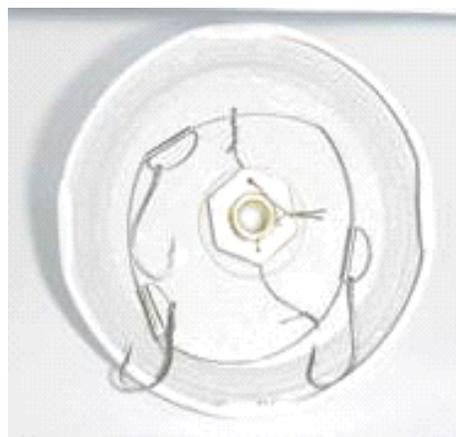
No interior da tampa existem suportes (anzóis de aço inox) para fixação de até três sachês absorvedores de oxigênio, como observa-se na Figura 15 - B.



Figura 14. Célula de absorção contendo um sachê absorvedor de oxigênio



A



B

Figura 15. Tampa metálica da célula de absorção contendo porta-septo: (A) Vista superior e (B) Lado interno contendo os suportes para o sachê absorvedor de oxigênio.

4.4.2.2 Hermeticidade da Célula de Absorção

Para avaliar a hermeticidade de cada uma das células de absorção foi realizado um acompanhamento durante 8 dias da concentração de oxigênio dentro da célula, utilizando-se a cromatografia gasosa. Este método é indicado por SARANTÖPOULOS *et al.* (2002) para a determinação da hermeticidade da célula de absorção, cuja pressão interna é igual à pressão atmosférica.

Para o preparo da célula de absorção foi realizada antes do fechamento do sistema a passagem de um fluxo de gás nitrogênio (N₂), durante 1 minuto, visando à diminuição da concentração de oxigênio no interior da célula (menor que 21%). Ao longo do teste de hermeticidade a concentração de oxigênio no interior deve permanecer constante e a detecção de um aumento da concentração interna indica falha na hermeticidade.

Foram feitas medidas da concentração de O₂ no espaço livre de 10 células de absorção durante 8 dias, à temperatura de 23°C, sendo a primeira medida realizada logo após o fechamento da célula de absorção (retirada de alíquota: 1, 2, 3, 4 e 8 dias). Foram retiradas alíquotas de 0,3 mL de gás do interior da célula, por meio de seringa hermética do tipo *Gastight* marca Hampton, que foram injetadas no CG. Os resultados foram quantificados com base nas curvas padrões realizadas com gás padrão de calibração, em todos os dias de ensaios.

Para verificar a validade da hermeticidade para cada uma das células, foram calculadas para as 5 medidas da concentração de oxigênio obtidas, que deveriam ser constantes, as medidas de dispersão: média, desvio padrão (medidas de dispersão absolutas) e coeficiente de variação (medida de dispersão relativa) (SKOOG *et al.*, 2002).

4.4.2.3 Preparo da Solução Salina

Para avaliar a influência da umidade na capacidade e constante da taxa de absorção de oxigênio dos sachês comerciais e desenvolvidos em laboratório,

foram preparadas soluções salinas saturadas, para controle da umidade relativa no interior das células de absorção. As soluções foram preparadas conforme norma ASTM E 104 – 02 e, que descreve como obter e manter constante a umidade relativa em recipientes pequenos.

Foram preparados três tipos de soluções salinas com os seguintes sais: cloreto de lítio, nitrato de magnésio e sulfato de potássio, que geram faixas de umidade relativa entre 12 a 98%, conforme apresentado na Tabela 6, consideradas válidas para a faixa de temperatura entre 5 a 50°C.

Tabela 6. Sais usados no preparo das soluções saturadas e faixas de umidade relativa geradas no interior das células de absorção, válidas para o intervalo de temperatura de 5 a 50 °C, conforme norma ASTM E 104 – 02.

Sais	Faixa de umidade relativa (UR) (%)	Média (faixas de UR) – (%)
LiCl	11,1 – 13,0	12,60
Mg(NO ₃) ₂	46,9 – 60,4	53,7
K ₂ SO ₄	95,8 – 98,5	97,2

Inicialmente colocou-se o sal desejado no interior da célula de absorção até uma altura de 4 cm para sais com baixa umidade relativa e 1,5 para sais com alta umidade relativa. Em seguida, adicionou-se água, pouco a pouco, deixando excesso de sal.

As células de absorção foram fechadas com as tampas metálicas e mantidas à temperatura de aproximadamente 22°C por 1 hora para a estabilização da temperatura. Foi então retirada uma alíquota da solução salina de cada célula para realização de testes para comprovação da umidade relativa proporcionada pela solução preparada, tendo sido utilizado um analisador de atividade de água (a_w) Decagon CX-2T, Aqua-Lab, pertencente ao CETEA/ITAL. A leitura da

atividade da água (a_w) foi feita à temperatura ambiente, determinada e calculada pela equação 2, para obtenção da umidade relativa de equilíbrio no interior da célula de absorção.

Então, após a realização da leitura da atividade da água (a_w), as células de absorção foram fechadas e colocadas em câmaras com temperatura controlada para a execução dos testes de absorção de oxigênio com o sachê.

4.4.2.4 Estudo da Cinética de Absorção de Oxigênio

Nos estudos da cinética da absorção de oxigênio, realizados para os sachês comerciais e o desenvolvido neste trabalho, sachês individuais foram colocados em células de absorção herméticas preenchidas com ar atmosférico, com umidade relativa interna controlada por meio de soluções salinas e mantidas a várias temperaturas. A composição do gás no espaço livre (*headspace*) da célula foi medida em função do tempo por cromatografia gasosa (CG).

A partir das medidas por CG obtiveram-se as percentagens de O_2 dentro da célula de absorção em função do tempo, essas percentagens são então convertidas para volumes (mL) de acordo com a equação 17:

$$V_{O_2\text{abs.}} = [(\%O_2)_i - (\%O_2)_f] \times 0,01 \times V_L \quad (17)$$

onde: $V_{O_2\text{abs.}}$ = volume de oxigênio absorvido pelo sachê (mL);

$(\%O_2)_i$ = Concentração inicial de O_2 na célula (%), obtida por CG;

$(\%O_2)_f$ = Concentração final de O_2 na célula (%), obtida por CG;

0,01 = Fator de conversão de percentagem para volume;

V_L = Volume livre na célula (mL), descontando o volume total da célula pelo volume de solução salina e o volume ocupado pelo sachê.

Cada ensaio foi conduzido em duplicata e a partir dos resultados foram construídas curvas cinéticas semelhantes à apresentada na Figura 16.

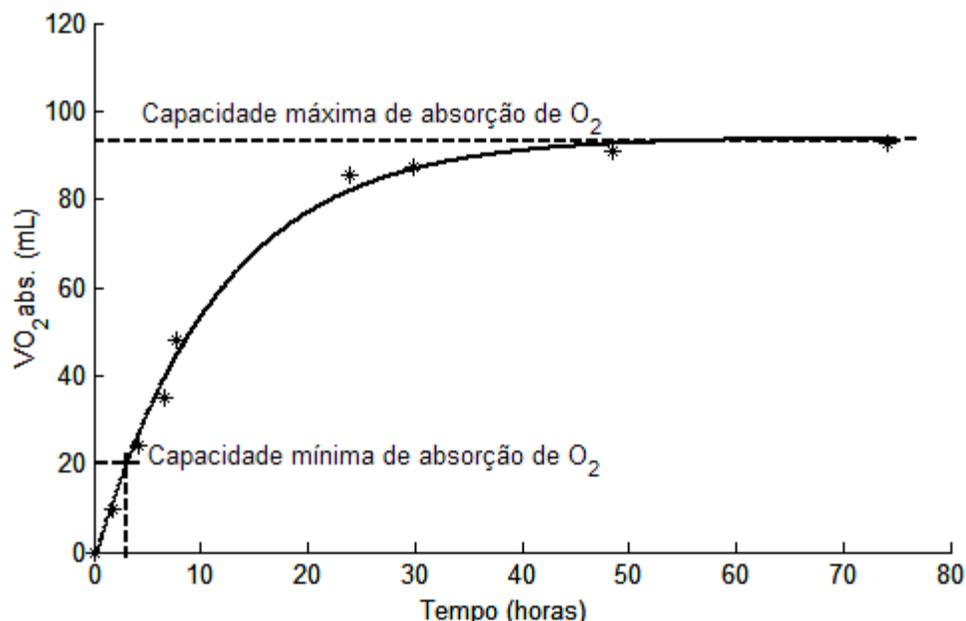


Figura 16. Ilustração da absorção de O₂ pelo sachê ao longo do tempo. (*) medidas experimentais e (—) curva cinética ajustada.

Os principais parâmetros cinéticos a serem obtidos são a **capacidade e a constante da taxa de absorção de oxigênio**.

A **capacidade máxima de absorção de oxigênio** corresponde ao volume máximo de oxigênio absorvido, ou seja o volume de saturação do sachê.

Os fabricantes costumam também definir uma **capacidade mínima ou nominal de absorção de oxigênio** que equivaleria ao volume mínimo de absorção de oxigênio pelo sachê garantido pelo fabricante, sendo normalmente até 5 vezes inferior à capacidade de absorção real.

De acordo com os trabalhos realizados por TEWARI *et al.* (2002) e CHARLES *et al.* (2006) os resultados experimentais semelhantes aos apresentados na Figura 16 mostram que a partir do ajuste da curva cinética expressa pela Equação 18 permitem explicar de forma eficiente os resultados experimentais para a absorção de O₂ em função do tempo para os sachês absorvedores comerciais e o sachê que foi desenvolvido, onde sempre foram obtidos coeficientes de correlação de pelo menos 0,95 entre os dados experimentais e estimados pela equação cinética ajustada. Segundo CHARLES *et*

al. (2006) a Equação 18 pode ser considerada um reação de primeira ordem, entretanto os autores não explicam de forma clara como a ordem da reação foi determinada.

Considerando a reação de absorção de oxigênio pelo sachê, observa-se que esta envolve vários fatores ou etapas, tais como: (1) a influência da temperatura, (2) da umidade relativa, (3) a proporção do agente ativo e do material particulado, (4) o processo em que o material particulado fornece umidade para o agente ativo, (5) influência do sal no meio reacional e (6) a velocidade de permeação de oxigênio através do filme polimérico que envolve o sachê. Logo, o processo que envolve a absorção de O₂ pelo sachê pode ser considerado complexo, o que dificulta a determinação experimental de uma ordem de reação, a qual pode assumir desde valores inteiros, fracionários ou negativos.

$$(V_{O_2abs}) = (V_{O_2abs})_{Max} - (V_{O_2abs})_{Max} e^{-kt} \quad (18)$$

Onde : (V_{O₂abs.}) é o volume de oxigênio absorvido no tempo t (mL);

(V_{O₂abs.})_{máx} é o volume máximo de oxigênio absorvido (mL);

k é a constante da taxa de absorção (h⁻¹);

t é o tempo (h).

A **constante da taxa de absorção de O₂, k**, está associada à velocidade de absorção de O₂ e foi determinada para cada ensaio por meio do ajuste de uma curva utilizando o Toolbox de otimização do programa Matlab®.

A partir da curva ajustada o tempo para atingir-se a capacidade mínima de absorção de O₂, **Tcap**, conforme descrito na Tabela 3, também foi determinado.

Estudos cinéticos também foram realizados nas etapas de desenvolvimento do sachê na a obtenção dos dados de volume de oxigênio absorvido em função do tempo por meio da técnica dos frascos emborcados em água.

4.4.3 Estudo dos Efeitos do Modo de Adição do Sal e do Uso de Material Alcalino no Preparo do Componente A

Este estudo preliminar teve como objetivo avaliar, para cada um dos tipos de componente B, o efeito do modo de adição do sal e do uso ou não do material alcalino no preparo do componente A. Os diferentes tipos de componente B foram preparados utilizando-se 3 diferentes materiais particulados (zeólito natural, zeólito sintético e carvão ativo), contendo 30% de umidade (m/m).

Os componentes A e B foram preparados de acordo com o fluxograma simplificado das etapas de elaboração do sachê absorvedor de O₂ apresentado na Figura 11.

Para cada tipo de componente B, foi delineado um planejamento fatorial 2² (Tabela 7) para o preparo do componente A e a confecção dos sachês absorvedores de oxigênio. As variáveis, modo de adição do sal e uso ou não do material alcalino foram escolhidas como objeto de estudo, pois a partir das informações obtidas pela literatura não foi possível estabelecer as melhores condições de utilização desses componentes. Os resultados obtidos para cada tipo de componente B foram então comparados.

As variáveis: sal e MA (material alcalino) foram fixadas como variáveis independentes e foram estudadas em dois níveis codificados, como apresentado na Tabela 7. Os ensaios fatoriais incluem a combinação dos níveis (-1) e (+1), resultando em quatro ensaios para cada tipo de material particulado usado no componente B, conforme a Tabela 8, que apresenta a matriz de planejamento experimental com os valores codificados representando as condições de cada ensaio.

Tabela 7. Níveis das variáveis independentes, modo de adição do sal e do material alcalino (MA) no preparo do componente A.

Variáveis	Nível (-1)	Nível (+1)
Sal (NaCl)	Sólido (g)	Solução (20 %)
MA (CaCO ₃) (g)	Sem adição	Com adição

Tabela 8. Matriz de planejamento do fatorial 2² para estudar o efeito do modo de adição do sal e do material alcalino (MA), para cada tipo de material particulado usado no componente B.

Ensaio	Componente A		Componente B
	Variável 1	Variável 2	(MP com 30 % umidade)
	Sal	MA	
1	-	-	Zeólito natural
2	+	-	Carvão ativado
3	-	+	Zeólito sintético
4	+	+	

Os sachês foram produzidos de acordo com o planejamento da Tabela 8. Para o preparo do componente A pesou-se 4 porções de 4,5 g de pó de ferro reduzido, adicionando-se à *primeira* 0,09 g de NaCl, à *segunda* o volume adequado de solução aquosa de NaCl a uma concentração de 20% (m/v) , à *terceira* 0,09 g de NaCl e 0,09 g de CaCO₃ e à *quarta* o volume adequado de solução aquosa de NaCl a uma concentração de 20% (m/v) e 0,09g de CaCO₃ . Após cada adição do sal na forma de solução ou sólido e da adição ou não do CaCO₃, as porções foram misturadas individualmente e colocadas em uma estufa à temperatura de 80°C por 3 horas para a retirada de todo conteúdo de água. Após a secagem, quando necessário, acrescentou-se a massa adequada de material alcalino e levou-se à estufa por mais 1 hora.

Para o preparo do componente B pesou-se 3 porções de 2 g do material particulado (zeólito sintético, zeólito natural ou carvão ativado) e adicionou-se 30% de água (m/m).

Após o preparo dos componentes A e B, eles foram misturados para se

obter a massa de 2,0 g de material total, sendo 1,5 g do componente A e 0,5 g do componente B. As próximas etapas seguem o fluxograma da Tabela 12.

A variável resposta (variável dependente) foi definida como a capacidade de absorção de oxigênio (mL) do absorvedor após 24 horas de análise por meio do procedimento com frasco emborcado (seção 4.4.1). O tratamento dos dados estatísticos foi realizado através do software STASTISTICA, versão 7.0 para Windows, onde foi possível determinar o efeito das variáveis independentes para cada tipo de material particulado.

4.4.4 Estudo da Influência do Tipo de Material Particulado e do Procedimento de Preparo do Componente B

Este segundo estudo teve como objetivo investigar a influência do tipo de material particulado e do procedimento de preparo do componente B (adição da massa total de água ao MP para se obter 30% de água (m/m) e realização da imersão do MP em água, seguida de secagem) na capacidade de absorção de O₂ do sachê desenvolvido. Cada ensaio nesta etapa foi conduzido conforme apresentado na Tabela 9.

Tabela 9. Ensaios realizados para o estudo da influência do tipo de material particulado e do procedimento de preparo do componente B.

Ensaio	Material particulado	Procedimento de preparo (30% umidade)
B1	Zeólito natural	
B2	Carvão ativado	Adição direta de água
B3	Zeólito sintético	
B4	Zeólito natural	
B5	Carvão ativado	Imersão em água + secagem
B6	Zeólito sintético	

Para o preparo dos vários tipos de componente B usados nos ensaios B1, B2 e B3, foram pesadas 3 porções de 2,5 g de cada tipo de material particulado, aos quais foi adicionada a quantidade de água necessária para se obter uma mistura com aproximadamente 30 % de água (m/m).

Já para os ensaios B4, B5 e B6, foram pesadas 3 porções de 1,5 g de cada tipo de material particulado, que foram imersos em volume suficiente de água, sob agitação manual por cerca de 1 minuto. A mistura foi então filtrada em papel de filtro qualitativo e colocada em estufa à temperatura de 60 °C até atingir-se 30% de água em relação à massa final do componente B (m/m).

Para os sachês produzidos neste estudo foi utilizada uma massa de 2,0 g de material total, sendo 1,25 g do componente A (produzido a partir do sachê que apresentou melhor desempenho na seção 4.4.3) e 0,75 g do componente B. As próximas etapas subseqüentes seguem o fluxograma da Figura 11.

Os sachês foram testados com frasco emborcado, conforme metodologia descrita na seção 4.4.1. e avaliou-se os resultados da capacidade e constante da taxa (Equação 18) de absorção de O₂.

4.4.5 Estudo para Avaliar a Influência da Proporção dos Componentes A e B no Sachê

O objetivo desta etapa foi variar as proporções dos componentes A e B e verificar a influência de cada componente na constante da taxa e capacidade de absorção de oxigênio pelo sachê.

Para elaboração destes ensaios, partir-se do melhor resultado observado nos testes descritos na seção 4.4.4, ou seja, a maior constante da taxa e capacidade de absorção de oxigênio e o menor tempo para atingir a capacidade mínima de 20 mL.

Então, variou-se a massa de cada componente A e B, como descrito na Tabela 10, com massa total de 1,5 g. Os absorvedores foram produzidos em duplicata para cada ensaio e testados com frasco emborcado, conforme metodologia da seção 4.4.1. e avaliou-se os resultados da capacidade e constante da taxa absorção de O₂ (Equação 18) pelos sachês.

Tabela 10. Ensaios realizados com diferentes proporções dos componentes A e B para confecção dos sachês absorvedores de O₂.

Ensaio	Componente A (g)	Componente B (g)
E1	1,0	0,5
E2	0,75	0,75
E3	0,5	1,0

4.4.6 Estudo da Influência da Percentagem de Umidade no Componente B

Este estudo teve como objetivo investigar a influência da percentagem de umidade do componente B no desempenho do sachê absorvedor de O₂. Para a confecção destes sachês, partiu-se da escolha da melhor proporção dos componentes A e B obtida no teste descrito na seção 4.4.5, levando-se em consideração, além do bom desempenho da capacidade e taxa de absorção de O₂, o menor custo da matéria – prima. Foram realizados sete ensaios em duplicata, variando-se apenas a percentagem de água no material particulado, como descrito na Tabela 11.

Tabela 11. Ensaios realizados com diferentes percentagens de água no material particulado do componente B.

Ensaio	Componente B
	% de água no MP
B _{U10}	10
B _{U20}	20
B _{U30}	30
B _{U40}	40
B _{U50}	50
B _{U60}	60
B _{U70}	70

Os sachês com massa total de 1,5 g foram preparados e testados com frasco emborcado, conforme metodologia do item 4.4.1, obtendo-se os resultados da capacidade e da constante da taxa (Equação 18) de absorção de O₂ pelos sachês.

4.4.7 Estudo para Avaliar o Efeito da Quantidade de Pó de Ferro

Para avaliar o efeito do pó de ferro, variou-se a massa do componente A e a massa do componente B que foi, para cada ensaio, preparado de modo a obter-se uma percentagem de umidade interna do sachê constante e igual a 25 % da massa total do sachê (1,5 g). Tal composição de umidade em relação à massa total do absorvedor foi escolhida a partir do resultado de percentagem de umidade no componente B, que apresentou a maior constante da taxa absorção de oxigênio, obtido no estudo da seção 4.4.6.

De acordo com as proporções dos componentes A e B apresentadas na Tabela 12 e da percentagem de umidade para o preparo de cada componente B, os sachês foram produzidos como descrito na metodologia da seção 4.2. Foram realizados testes em duplicata com frasco emborcado, conforme metodologia do item 4.4.1. Avaliou-se os resultados da capacidade e da constante da taxa (Equação 18) de absorção de O₂ pelos sachês.

Tabela 12. Ensaio para avaliar a melhor proporção dos componentes A e B, mantendo a umidade no componente B constante.

Ensaio	Componente A (g)	Componente B	
		Massa (g)	% umidade
E4	0,2	1,3	29
E5	0,4	1,1	34
E6	0,6	0,9	42
E7	0,8	0,7	54
E8	1,0	0,5	75

No **ANEXO II** é apresentado o fluxograma com todas as etapas do desenvolvimento do sachê absorvedor de oxigênio.

4.4.8 Estudo da Influência da Temperatura e da Umidade Relativa na Absorção de Oxigênio

O objetivo deste estudo foi verificar a influência da temperatura e umidade relativa na capacidade de absorção e na constante da taxa de absorção de oxigênio dos sachês comerciais (O-Buster e Oxyfree 504 A) e do desenvolvido em laboratório por cromatografia gasosa (conforme condições cromatográficas estabelecidas na seção 4.4.2). Utilizou-se um planejamento experimental fatorial 2^2 com ponto central.

As variáveis, temperatura e umidade relativa, foram escolhidas neste estudo, por serem dois importantes fatores extrínsecos que afetam de maneira significativa o desempenho do absorvedor á base de ferro e a vida-de-prateleira do produto embalado (seco ou úmido) e devem ser controladas de acordo com as características do alimento.

As variáveis foram fixadas como variáveis independentes e foram estudadas em três níveis codificados, como apresentado na Tabela 13. Os ensaios fatoriais incluem a combinação dos níveis (-1), (0) e (+1), resultando em cinco ensaios, porém para este estudo os ensaios foram realizados em duplicata, sendo realizados ao todo dez ensaios para cada tipo de sachê absorvedor de oxigênio.

As faixas de umidade relativas utilizadas neste estudo foram definidas no item 4.4.2.3, sendo dependentes da temperatura. As temperaturas de trabalho foram estabelecidas conforme os equipamentos disponibilizados pelo CETEA/ITAL, Campinas, SP. Foram utilizadas três câmeras para o controle das seguintes temperaturas: 4, 23 e 37°C.

Tabela 13. Níveis das variáveis independentes estudadas no planejamento fatorial 2^2 com ponto central.

Variável	Nível (-1)	Nível (0)	Nível (+1)
Temperatura (°C)	4	23	37
Umidade Relativa (%)	11	53	98

A matriz de planejamento experimental 2^2 com ponto central com os valores codificados, representando as condições de cada ensaio, está apresentada na Tabela 14.

Tabela 14. Matriz de planejamento fatorial 2^2 com ponto central para estudar o efeito das variáveis independentes sobre o desempenho da capacidade e a constante da taxa de absorção de oxigênio.

Ensaio	Variável 1	Variável 2
	Temperatura (°C)	Umidade relativa (%)
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+
5	0	0

As variáveis respostas (variáveis dependentes) foram definidas como a capacidade de absorção de oxigênio após 24 horas de ensaio e a constante da taxa de absorção de oxigênio. O tratamento dos dados estatísticos foi realizado com o software STASTISTICA, versão 7.0, para a determinação do efeito das variáveis e, se possível, para a proposição de um modelo matemático, representando a influência da temperatura e da umidade relativa nas variáveis respostas. Portanto, o modelo codificado a ser determinado segue a forma da Equação 19.

$$Y = \beta_0 + (\beta_1 \times T) + (\beta_2 \times UR) + (\beta_{12} \times T \times UR) \quad (19)$$

Onde a UR e T são as variáveis independentes e os coeficientes β_0 , β_1 , β_2 e β_{12} do modelo são os parâmetros (coeficientes da regressão) a serem estimados e Y é a variável resposta.

4.4.9 Estudo de Estabilidade dos Sachês Desenvolvidos

Os sachês desenvolvidos neste trabalho foram confeccionados a partir dos resultados de desempenho obtidos nas seções anteriores (4.4.3 a 4.4.7).

O estudo de estabilidade é um conjunto de testes que visa, de acordo com a Portaria nº 593 de 2000 (ANVISA), obter-se informações sobre a estabilidade do produto, definindo seu prazo de validade, período de utilização em embalagem e as condições de armazenamento específicas. Portanto, o objetivo deste estudo foi avaliar a estabilidade e verificar a reprodutibilidade dos resultados do sachê desenvolvido num período de 4 meses. Em cada mês foram realizados ensaios em triplicata usando a metodologia do frasco emborcado descrita na seção 4.4.1.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização Morfológica e Química das Partículas do Conteúdo Interno dos Sachês

Através das fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura com dispersão de energia de raios X (MEV - EDX), mostradas nas Figuras 17 e 18, pode-se observar duas regiões diferentes do conteúdo do sachê absorvedor de oxigênio O-Buster, onde percebe-se nitidamente a heterogeneidade do tamanho das partículas.

Nas Figuras 17 A e B são apresentadas imagens de partículas de cor mais clara presentes no conteúdo do sachê O-Buster, que possuem uma estrutura arredondada e com partículas menores aderidas na sua superfície. Através do espectro de EDX dessas partículas (Figura 19), constatou-se a maior presença dos elementos silício, alumínio e oxigênio em relação aos demais: sódio, potássio, carbono, cálcio e ferro, o que indica a presença da estrutura básica de um mineral “zeólito”.

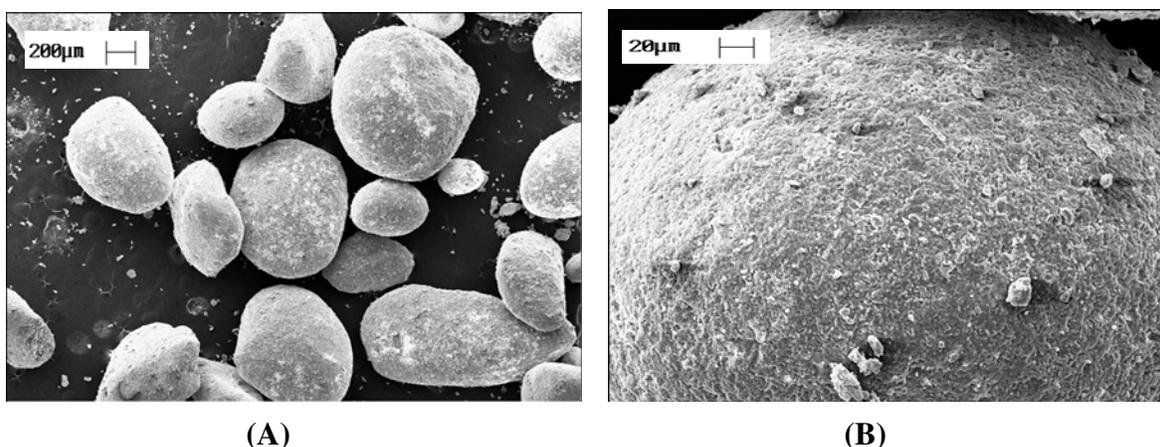


Figura 17. Fotomicrografias eletrônicas de varredura de partículas claras do conteúdo do sachê absorvedor de oxigênio O-Buster com aumento de: (A) 50 e (B) 500 vezes.

Nas Figuras 18 A e B são mostradas as imagens das partículas mais escuras do conteúdo do sachê O-Buster, que correspondem às regiões ricas em pó de ferro, o elemento químico considerado na literatura como o principal agente ativo responsável pela absorção de oxigênio. Pode-se confirmar no espectro de EDX (Figura 20) uma maior quantidade deste elemento em relação aos demais que também estão presentes, mas em menor proporção, tais como o sódio, potássio, cálcio e cloro.

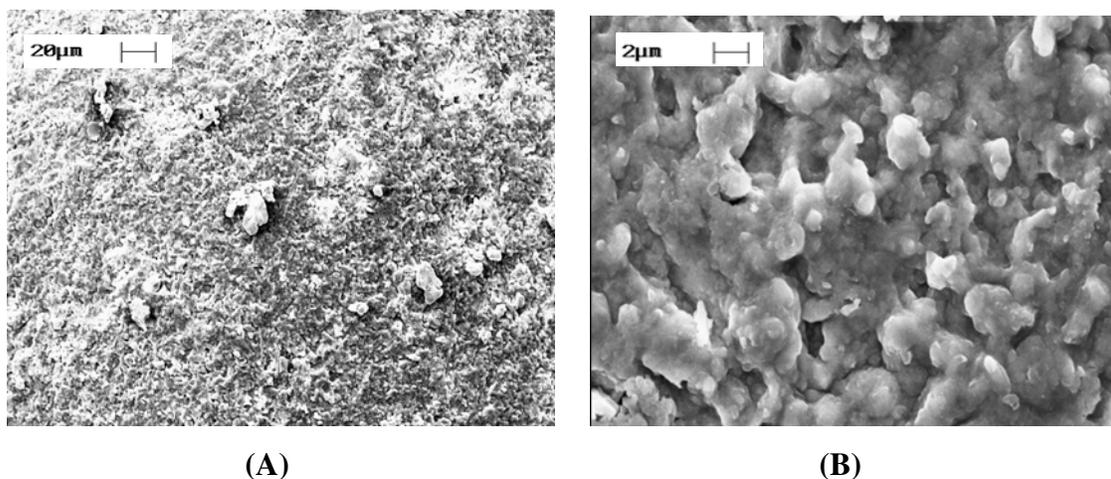


Figura 18. Fotomicrografias eletrônicas de varredura de partículas escuras do conteúdo do sachê absorvedor de oxigênio O-Buster com magnitude de: (A) 500 e (B) 5000 vezes.

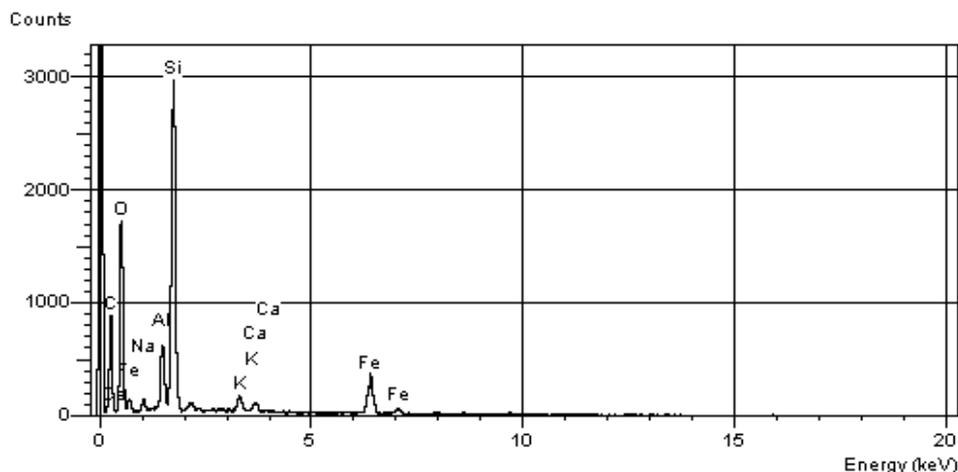


Figura 19. Espectro de EDX de partículas claras do sachê O-Buster.

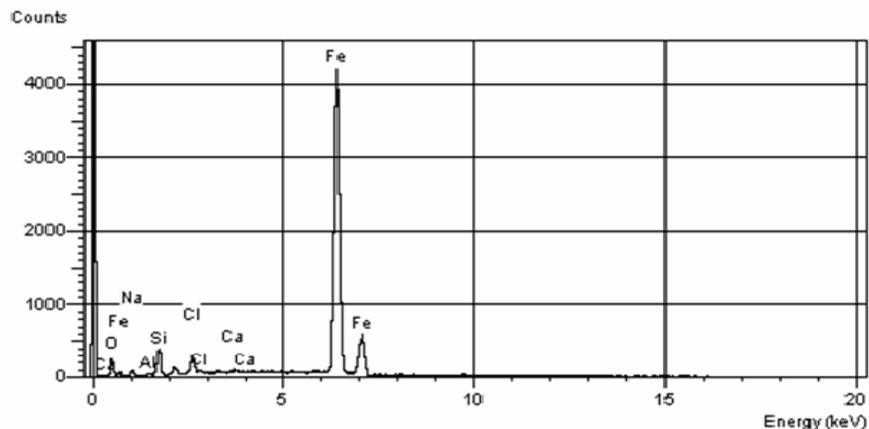


Figura 20. Espectro de EDX de partículas escuras do sachê O-Buster.

Nas Figuras 21 A e B são apresentadas também imagens de partículas claras e escuras do conteúdo do sachê da marca Oxyfree 504 A, sendo as últimas predominantes visualmente. As partículas apresentaram heterogeneidade no tamanho e a presença de cavidades irregulares na superfície, parecendo um aglomerado de partículas menores, como pode ser visualizado na Figura 21 B. Através do espectro de EDX (Figura 22) confirma-se uma maior presença dos elementos oxigênio, silício, ferro e carbono em relação aos demais, elementos que também foram identificados no sachê O-Buster, com a diferença de um maior teor de carbono na marca Oxyfree 504 A, indicando a presença de carvão ativado, outro tipo de material particulado muito utilizado na fabricação dos sachês comerciais.

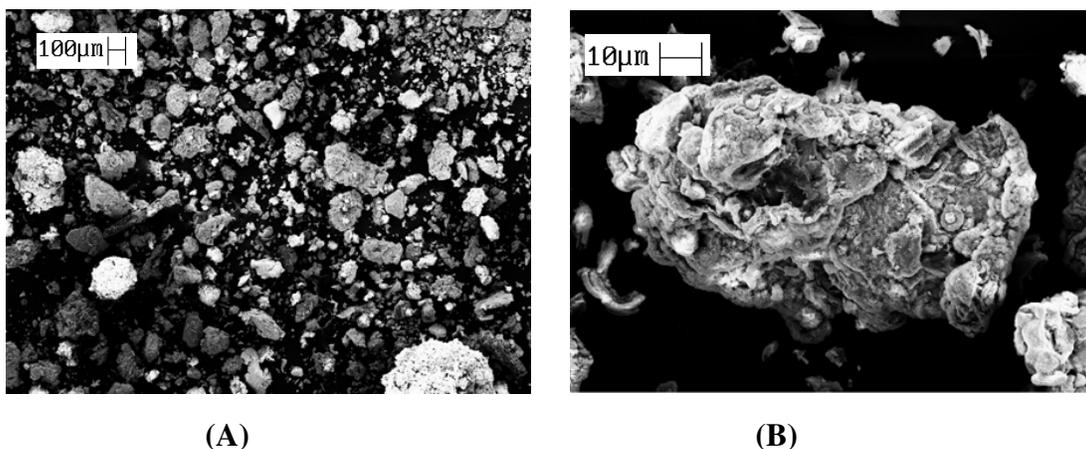


Figura 21. Fotomicrografias eletrônicas de varredura do conteúdo do sachê absorvedor de oxigênio Oxyfree 504 A com aumento de: (A) 100 e (B) 1000 vezes.

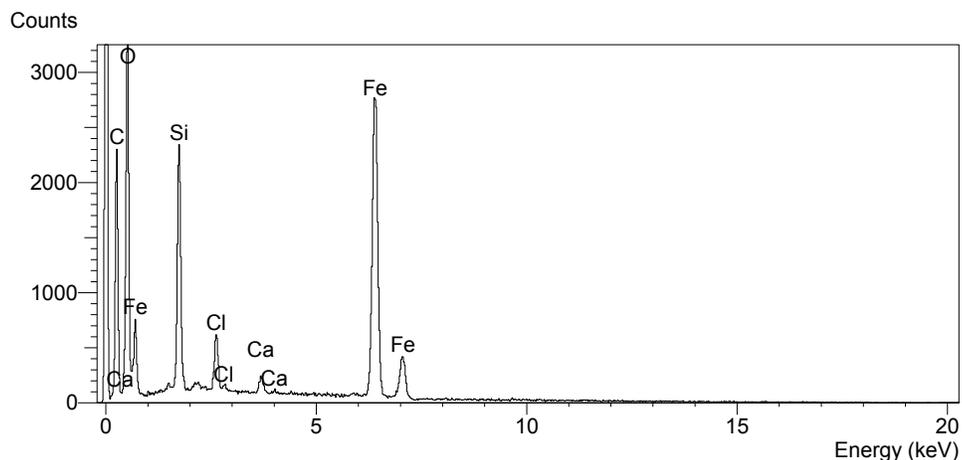


Figura 22. Espectro de EDX das partículas do sachê Oxyfree 504 A.

5.2 Identificação do Material Mineral Presente no Sachê O-Buster

Nas Figuras 23 e 24 são mostrados os difratogramas de raios-X da zeólito natural mordenita obtido da literatura (NAKAHIRA *et al.*, 2001) e das partículas claras do conteúdo do sachê O-Buster, respectivamente. Comparando os dois difratogramas, observou-se uma boa concordância entre os picos, o que indica que o material particulado utilizado no sachê comercial foi o zeólito natural mordenita, que possui a composição química $(Ca,Na_2,K_2)Al_2Si_{10}O_{24}.7H_2O$ de célula unitária ortorrômbica.

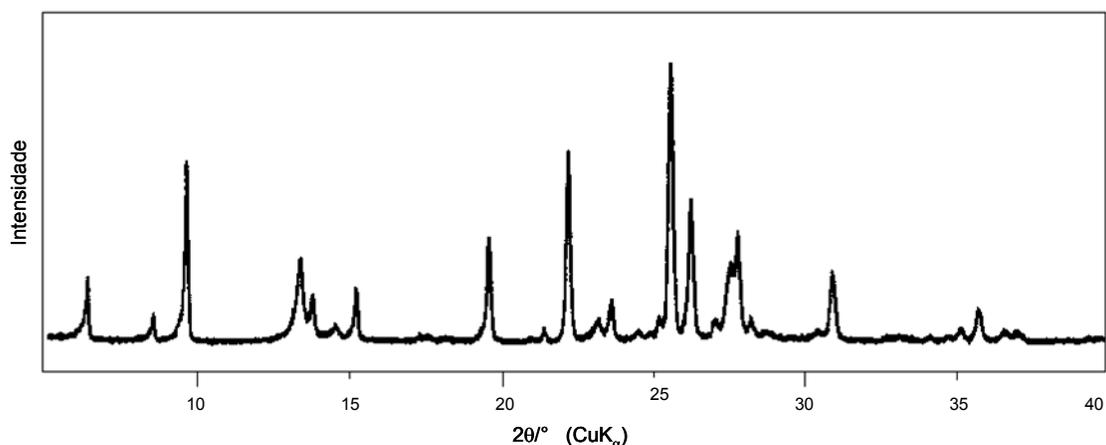


Figura 23. Difratograma de Raios-X da zeólito natural Mordenita (NAKAHIRA *et al.*, 2001).

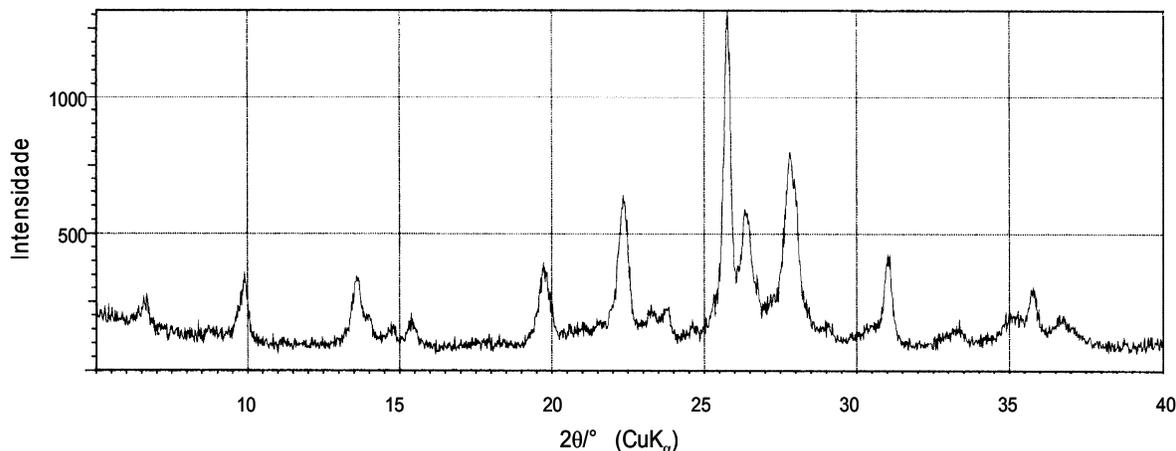


Figura 24. Difratoograma de Raios-X das partículas claras do conteúdo do sachê absorvedor de oxigênio da marca O-Buster.

No desenvolvimento do absorvedor o zeólito natural mordenita não foi utilizado, devido a sua não disponibilidade, tendo-se optado pelo zeólito natural clinoptilolita de composição química $(\text{Na,K,Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al,Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ de célula unitária monoclinica, que pertence à família da heulandita, junto com a laumontita e a mordenita (GUTIÉRREZ, 2007).

A Clinoptilolita também apresenta a característica desejada de adsorver compostos polares, isto é, em condições normais, as cavidades e as entradas das janelas dos zeólitos podem ser preenchidas com moléculas de água, formando esferas de hidratação em torno dos cátions. Na Figura 25 A e B são mostradas as estruturas dos zeólitos naturais: Mordenita (presente no sachê O-Buster) e a Clinoptilolita (uma das matérias-primas testadas para a confecção do absorvedor), respectivamente.

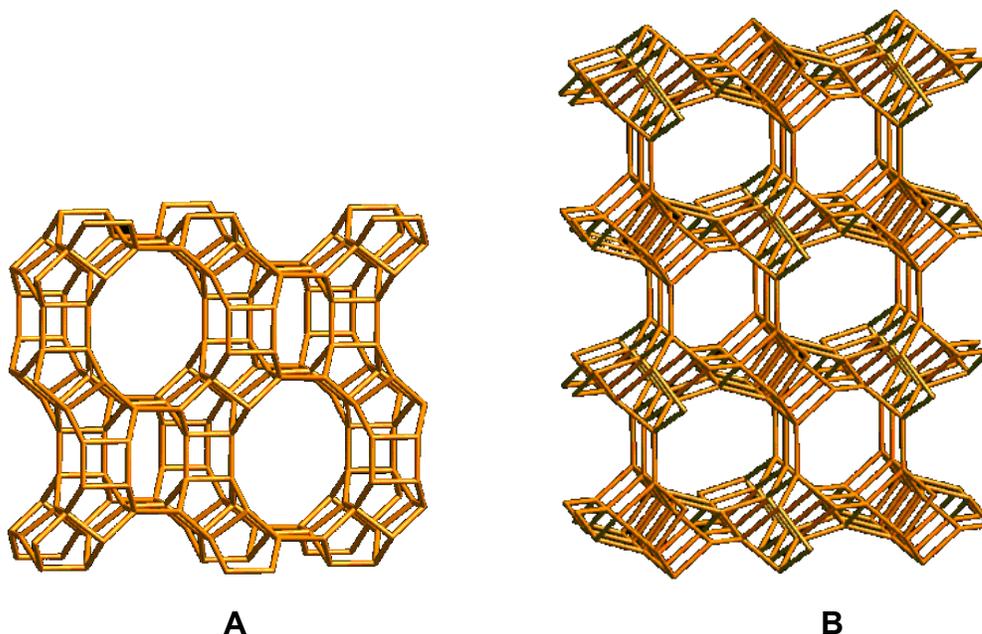


Figura 25. Estrutura dos poros do zeólito natural: (A) Mordenita e (B) Clinoptilolita (<http://www.iza-structure.org/databases/>).

5.3 Identificação dos Materiais do Filme Multicamada do Sachê

Na identificação dos materiais do filme do sachê Oxyfree 504 A foram determinados dois tipos de polímeros, o polietileno (PE) e o poli(tereftalato de etileno) (PET), representados pelas estruturas químicas conforme Figuras 26 e 27, respectivamente.

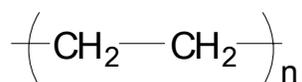


Figura 26. Estrutura química do polietileno - PE.

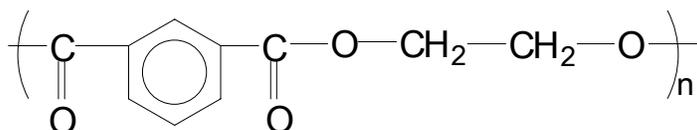


Figura 27. Estrutura química do poli(tereftalato de etileno) – PET.

Através do espectro de infravermelho do polietileno (Figura 28), filme presente na camada *interna* do sachê, pode-se confirmar a presença uma banda de saturação na região próxima a 3000 cm^{-1} que corresponde às bandas de estiramento dos átomos de hidrogênio das ligações carbono-hidrogênio (C—H) de um ou mais grupos alcanos. Os dois picos intensos nas regiões de aproximadamente 700 e 1400 cm^{-1} correspondem a grupos alquenos monossustituídos.

A Figura 29 mostra o espectro de infravermelho do poli(tereftalato de etileno) (PET), filme presente na camada *externa* do sachê, onde pode-se ver o pico de absorção da ligação carbono-hidrogênio (C—H) dos átomos de hidrogênio do anel aromático em 3000 cm^{-1} . Em aproximadamente 1750 cm^{-1} observou-se um pico intenso que corresponde ao estiramento da dupla ligação carbono-oxigênio (C=O) de um ou mais grupo éster. Os vários picos intensos nas faixas entre 700 a 1500 cm^{-1} mostram regiões características correspondentes aos grupos éster, álcoois, alcanos e aromáticos.

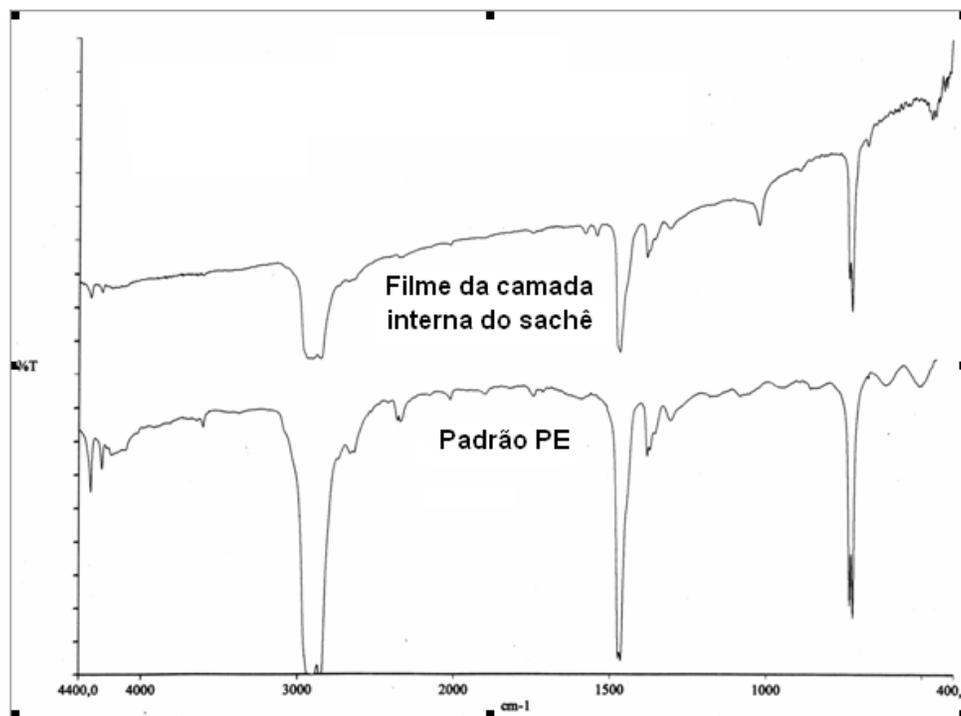


Figura 28. Espectro de infravermelho do polietileno (PE) obtido por leitura direta.

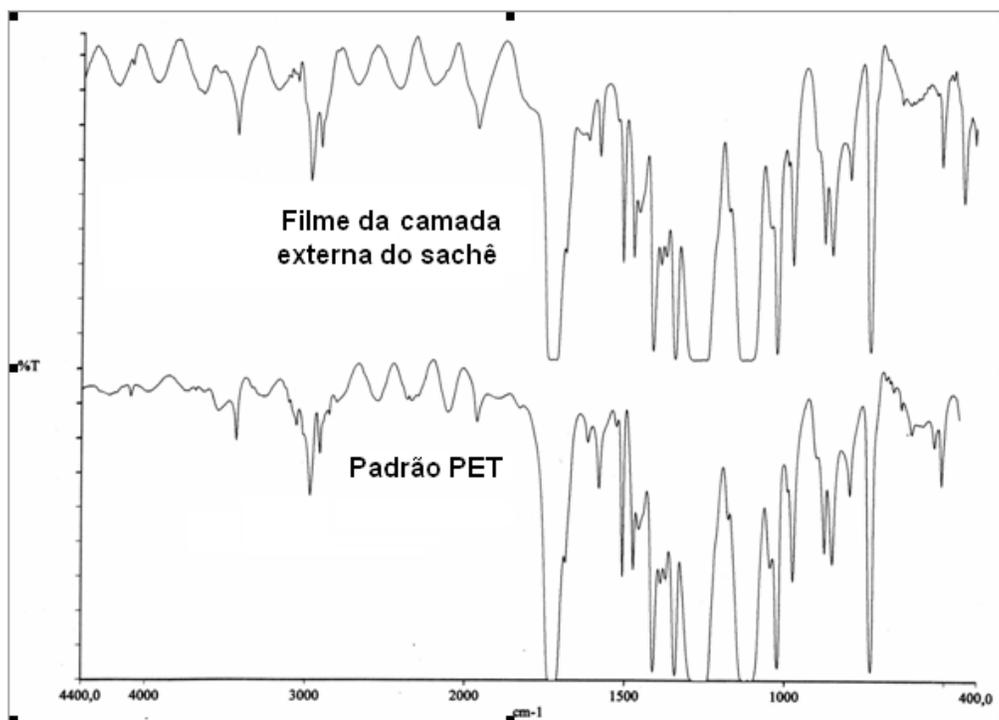


Figura 29. Espectro de infravermelho do poli (tereftalato de etileno) (PET) obtido por leitura direta.

5.4 Avaliação da Integridade do Filme Multicamada

Neste estudo foi possível verificar que ambos os lados (interno e externo) do filme multicamada possuem microfuros não coincidentes, já que observou-se a penetração da solução avermelhada de eritrosina através das camadas. Estes microfuros não coincidentes visam impedir a saída dos componentes do sachê para o alimento, bem como dificultar a permeação de umidade do interior do sachê para fora, especialmente no caso de alimento seco. Os microfuros facilitam ainda a passagem do oxigênio do espaço-livre da embalagem para o interior do sachê onde será absorvido.

5.5 Desenvolvimento do Sachê Absorvedor de Oxigênio

5.5.1 Determinação do Teor de Pureza do Pó de Ferro Reduzido

Através da análise no espectrofotômetro UV-Vis feita em duplicata, foi obtido o teor de pureza do pó de ferro reduzido de $99,28 \pm 1,55$ (com 95% de confiança). Isto confirmou a presença do ferro na sua forma elementar (Fe^0), estando este de acordo com a especificação do fabricante (pureza de 99,71 %). Pode-se afirmar, então, que foram boas as condições de armazenagem e manuseio deste material ativo no período de um ano de desenvolvimento do absorvedor.

5.5.2 Determinação da Área Superficial e do Tamanho de Partículas dos Materiais Particulados

Pelo método BET foi determinada a área superficial específica dos materiais particulados: Clinoptilolita (zeólito natural), óxido de alumínio (zeólito sintético) e carvão ativado, obtendo-se 75,90; 163,90 e 589,13 m^2/g , respectivamente. Observa-se que o carvão ativado apresenta uma área superficial maior, portanto uma maior disponibilidade de sítios ativos de adsorção.

Pela análise do Mastersize foi determinado o tamanho de partícula dos zeólitos, obtendo-se para ambos uma faixa de distribuição entre 1,0 – 100 μm , sendo o diâmetro médio da partícula para a zeólito natural de 20,8 μm , para o zeólito sintético de 24,8 μm . O tamanho de partícula fornecido pelo fabricante para o carvão ativado foi de 0,3 mm.

Nas patentes pesquisadas, a faixa da área superficial recomendada varia de 400 – 2000 m^2/g para o carvão ativado (YOSHIKAWA *et al.*, 1980, MCKEDY, 2002). Já para o tamanho de partícula do zeólito, carvão ativado, sílica gel, terra

diatomácea dentre outros tipos de material particulado, recomenda-se tamanho menor do que 100 mesh, que corresponde a 149 μm (YOSHIKAWA *et al.*, 1980; TAKAHASHI *et al.*, 1985).

Como pôde ser comprovado pelas análises realizadas os zeólitos utilizados para o desenvolvimento do absorvedor de O_2 atenderam à recomendação quanto ao tamanho de partícula, apresentando entretanto área superficial inferior à recomendada para o carvão ativado. Já o carvão ativado testado não atendeu à especificação de tamanho de partícula menor que 149 μm , mas apresentou área superficial dentro da faixa recomendada.

Vale ressaltar que a capacidade de adsorção dos materiais depende dentre outros fatores de sua área superficial específica disponível, do tamanho médio de partícula, pois quanto menor o tamanho da partícula, mais fácil é o acesso da espécie que se pretende adsorver à região interna da partícula, facilitando a difusão, da temperatura, bem como da afinidade do material pela espécie que se pretende adsorver, que no caso em estudo é a água.

5.5.3 Estudo dos Efeitos do Modo de Adição do Sal e do Uso do Material Alcalino no Preparo do Componente A

Nesta primeira etapa do desenvolvimento do sachê absorvedor de oxigênio foi realizado um planejamento fatorial 2^2 com duas variáveis e dois níveis estudados, para cada tipo de material particulado (zeólito natural, carvão ativado e zeólito sintético) utilizado no preparo do componente B (Tabela 7).

A Tabela 15 mostra os resultados obtidos para a capacidade de absorção de oxigênio pelo sachê ($V_{\text{O}_2\text{abs.}}$) para cada tipo de componente B, em 24 horas de análise, relacionando os efeitos das variáveis independentes (modo de adição de sal e do material alcalino no preparo do componente A) e da interação entre elas na variável resposta. Cada sachê foi preparado com uma massa total de 2 g, sendo 1,5 g do componente A e 0,5 g do componente B.

Tabela 15. Valores reais e codificados das variáveis independentes: modo de adição de sal (variável 1) e material alcalino - MA (variável 2) no preparo do componente A e resultado da variável resposta, capacidade de absorção de O₂ - V_{O₂abs} em 24 horas de análise, para cada tipo de componente B usado (massa total do sachê 2 g).

Ensaio	Componente B		Componente A		Variável resposta V _{O₂abs} (mL)	
	(MP com 30 % umidade)	Variável 1 - Sal		Variável 2 - MA		
		Codificado	Real	Codificado		Real
1	Zeólito natural	-	sólido	-	Sem	87,09
2		+	solução	-	Sem	97,03
3		-	Sólido	+	Com	84,59
4		+	solução	+	Com	79,62
1	Carvão ativado	-	sólido	-	Sem	84,59
2		+	solução	-	Sem	82,10
3		-	Sólido	+	Com	79,62
4		+	solução	+	Com	99,52
1	Zeólito sintético	-	sólido	-	Sem	97,03
2		+	solução	-	Sem	94,54
3		-	Sólido	+	Com	87,08
4		+	solução	+	Com	111,96

Após a obtenção da matriz do planejamento, foram calculados, através do programa STATISTICA, versão 7.0 para Windows, os valores dos efeitos e suas interações na variável resposta, apresentados na Tabela 16.

Tabela 16. Valores dos efeitos das variáveis independentes e suas interações na variável resposta, para cada tipo de material particulado utilizado no preparo do componente B.

Componente B	Efeito das variáveis na	
(MP com 30 % umidade)	V_{O2 abs.} (mL) após 24h.	
Zeólito natural	<i>Média</i>	87,08
	<i>(1) Sal</i>	2,48
	<i>(2) MA</i>	-9,95
	<i>1 e 2</i>	-7,46
Carvão ativado	<i>Média</i>	86,45
	<i>(1) Sal</i>	8,70
	<i>(2) MA</i>	6,22
	<i>1 e 2</i>	11,19
Zeólito sintético	<i>Média</i>	97,65
	<i>(1) Sal</i>	11,19
	<i>(2) MA</i>	3,73
	<i>1 e 2</i>	13,68

De acordo com a Tabela 16, observou-se que os efeitos e interações das variáveis apresentaram um resultado diferenciado para cada tipo de material particulado; isto se deve provavelmente a diferenças na morfologia das partículas, microestrutura e área superficial.

Para o zeólito natural observou-se que o efeito da mudança da adição do sal na forma de sólido para solução provocou um pequeno aumento na capacidade de absorção de O_2 . Já para o MA observou-se um efeito mais significativo e negativo, indicando que o volume O_2 absorvido diminuiu com adição do MA.

Para os outros dois tipos de material particulado foram observados comportamentos semelhantes entre si, sendo todos os efeitos significativos e positivos, indicando que o volume de O_2 absorvido aumentou com a adição de sal na forma de solução e com a utilização do MA, havendo ainda um elevado efeito positivo de interação entre estas variáveis.

Como pode ser visto na Tabela 16, uma maior capacidade de absorção média foi obtida para o absorvedor produzido com o zeólito sintético (97,65 mL), onde os efeitos da adição do sal na forma de solução, da utilização do MA e da interação entre estes dois fatores provocaram um aumento do volume de O_2 absorvido em 11,19; 3,73 e 13,68 mL, respectivamente.

A partir dos resultados obtidos neste planejamento experimental decidiu-se dar continuidade ao desenvolvimento do absorvedor, utilizando-se a adição do sal na forma de solução e o uso de material alcalino no pó de ferro no preparo do componente A.

5.5.4 Estudo da Influência do Tipo de Material Particulado e do Procedimento de Preparo do Componente B

Na Tabela 9 (seção 4.4.4) foram apresentados dois procedimentos diferentes de preparo do componente B para a confecção dos sachês: os ensaios B1, B2 e B3 com adição direta de 30 % de água (m/m) ao material particulado e os ensaios B4, B5 e B6, em que o material particulado foi imerso em água e seco em estufa até obter-se 30% de água (m/m).

A Tabela 17 mostra os resultados da constante da taxa de absorção de oxigênio (k), o tempo em horas para atingir-se a capacidade mínima de absorção

de O_2 do sachê (T_{cap}), definida neste estudo como 20 mL e a capacidade de absorção de oxigênio após 24 horas de análise (V_{O_2abs}), para os ensaios B1 a B6, que foram realizados em duplicata e cada sachê foi preparado com uma massa total de 2 g, sendo 1,25 g do componente A (definido na seção 5.5.3) e 0,75 g do componente B.

Pelos resultados apresentados na Tabela 17 e nas Figuras 30 e 31, observou-se que, em geral, os sachês preparados com os materiais particulados imersos em água apresentaram um aumento significativo na capacidade de absorção de O_2 após 24 horas (valores em negrito), principalmente para carvão ativado e zeólito sintético.

Este comportamento pode ser possivelmente explicado pela imersão em água do MP permitir uma maior absorção/adsorção da água no interior das partículas, visto que a secagem retira a umidade superficial das partículas, o que não ocorre com o procedimento de adição direta de água para o preparo do componente B, o que pode influenciar na liberação da água no processo de absorção do O_2 pelo sachê.

Observa-se ainda, a partir das Figuras 30 e 31, que utilizando-se o procedimento de imersão em água obtém-se uma inversão de desempenho em termos de capacidade de absorção para o absorvedor confeccionado com o zeólito sintético que passa a ter a maior capacidade de absorção de O_2 .

Como mostrado na Figura 31 - X, para os ensaios B4 a B6 (com imersão em água) observa-se que as curvas de capacidade de absorção de O_2 são mais acentuadas do que aquelas obtidas para os sachês preparados com adição direta de água ao MP, apresentadas na Figura 30 - X, referentes aos ensaios B1 a B3. A inclinação inicial destas curvas está associada à velocidade inicial de absorção e, conseqüentemente, à constante da taxa de absorção de O_2 (k). Para a determinação dos valores de k e T_{cap} pela equação 18 (seção 4.4.2.4) foram utilizados os dados experimentais obtidos nas primeiras 7 horas, mostrados nas Figuras 30 - Y e 31 - Y, com os coeficientes de correlação entre 0,98 - 1,00. Foi necessário considerar apenas estas primeiras horas para estes cálculos, porque houve uma grande influência dos dois últimos pontos na obtenção curva cinética.

Tabela 17. Resultados obtidos de constante da taxa de absorção de O₂ (k), tempo para atingir a capacidade mínima de absorção (Tcap) e capacidade de absorção de O₂ (V_{O₂abs}), após 24 horas de análise, para os sachês produzidos com o componente B (com 30 % umidade) preparado com diferentes tipos de material particulado e procedimentos de adição de água (massa total do sachê 2 g)

Ensaio	Componente B (com 30 % umidade)		k (h ⁻¹)*	Tcap (h)*	V _{O₂abs} (mL) 24 h
	MP	Procedimento de preparo			
B1	Zeólito natural		0,58 (± 0,02)	0,60 (± 0,05)	106 (± 2)
B2	Carvão ativado	Adição direta de água	0,7 (± 0,6)	1,1 (± 0,9)	96 (± 2)
B3	Zeólito sintético		<u>0,20 (± 0,02)</u>	<u>1,7 (± 0,0)</u>	<u>97 (± 0)</u>
B4	Zeólito natural		0,5 (± 0,1)	0,6 (± 0,1)	107 (± 4)
B5	Carvão ativado	Imersão em água + secagem	0,6 (± 0,4)	0,5 (± 0,2)	123 (± 5)
B6	Zeólito sintético		<u>0,39 (± 0,03)</u>	<u>0,56 (± 0,05)</u>	<u>127 (± 7)</u>

() Estimativas dos desvios padrões para as medidas em duplicata.

*Resultados obtidos com a curva cinética considerando 7 horas de análise.

Observou-se que quando foram consideradas às 24 horas de análise (Figuras 30 - X e 31 - X), as curvas estimadas não apresentavam um bom ajuste para os valores iniciais com os coeficientes de correlação entre 0,95 – 0,99, não permitindo as determinações da constante da taxa de absorção de oxigênio (k) e do tempo para atingir-se a capacidade mínima de absorção de O_2 (T_{cap}) corretamente.

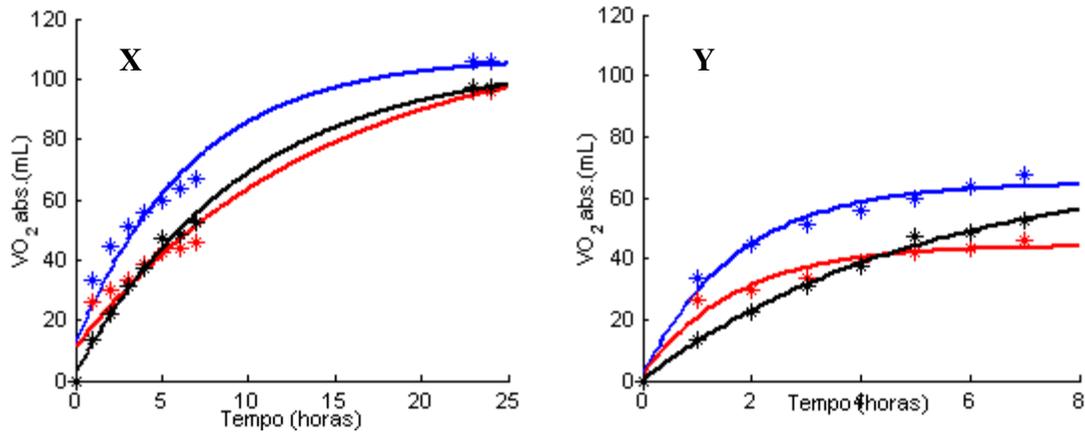


Figura 30. Gráfico comparativo entre os três absorvedores preparados com materiais particulados com a adição direta de água até 30 %, componentes B1(—), B2 (—) e B3 (—). (X) entre 0 e 24 horas e (Y) entre 0 e 7 horas.

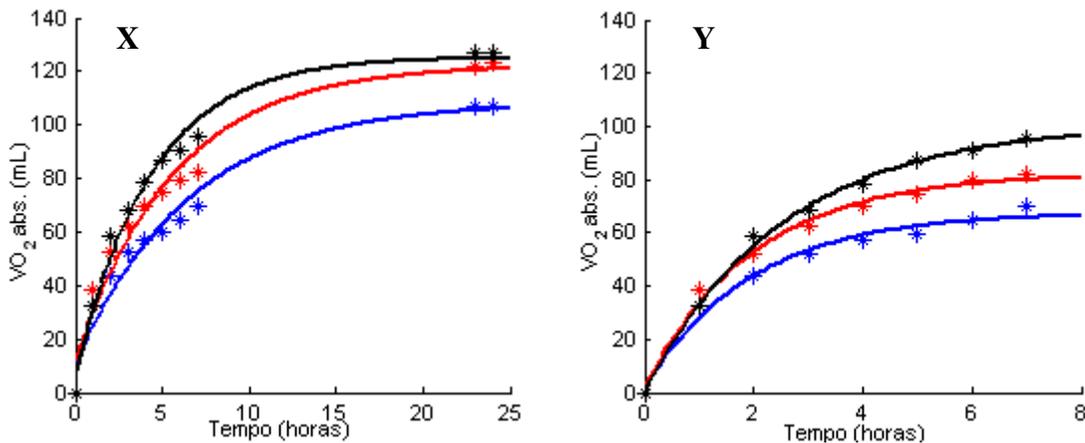


Figura 31. Gráfico comparativo entre os três absorvedores preparados com materiais particulados imersos em água e seco até obter 30 % de água, componentes B4 (—), B5 (—) e B6 (—). (X) entre 0 e 24 horas e (Y) entre 0 e 7 horas.

Como pode ser visto na Tabela 17 os absorvedores preparados com zeólito natural, com adição direta de água e imersão em água, apresentaram comportamentos semelhantes na capacidade de absorção de O₂ de 106 e 107 mL, respectivamente após 24 horas. Foi também observado que os resultados de k e Tcap são praticamente os mesmos, isto é, não houve uma diferença significativa com relação aos dois procedimentos de preparo para este tipo de MP.

Para os absorvedores preparados com o carvão ativado foi observado que a mudança no procedimento de umidificação do componente B provocou um aumento significativo na capacidade de absorção de O₂ de 96 mL para 123 mL (ensaios B2 e B5, respectivamente). Observaram-se ainda altos desvios-padrão nas medidas dos valores de k e o Tcap, que podem estar associados à heterogeneidade no tamanho das partículas, fator que provavelmente contribuiu para a falta de reprodutibilidade dos parâmetros associados à cinética de absorção destes sachês.

Já para os absorvedores preparados com zeólito sintético, cujos valores estão sublinhados na Tabela 17, observou-se que a mudança no procedimento de umidificação do componente B provocou um aumento 30% na capacidade de absorção de O₂, passando de 97 mL para 127 mL (ensaios B3 e B6, respectivamente).

Então, a partir dos resultados desta fase do estudo foi definido dar continuidade ao desenvolvimento do absorvedor utilizando-se zeólito sintético e sua umidificação por imersão em água, seguida de secagem em estufa até a obtenção de 30% de umidade (m/m) para o preparo do componente B.

5.5.5 Estudo para Avaliar a Influência da Proporção dos Componentes A e B no Sachê

Na Tabela 10 (seção 4.4.5) foram apresentadas as proporções dos componentes A e B a serem utilizadas para a confecção dos absorvedores com uma massa total de 1,5 g. Na realização destes ensaios foram utilizadas as melhores condições obtidas nos estudos anteriores, com relação à forma de preparo dos componentes A e B:

- **Componente A:** pó de ferro com a adição de 2 % (m/m) de sal adicionado na forma solução aquosa a 20 % e 2%(m/m) de material alcalino;
- **Componente B:** MP constituído de zeólito sintético com umidade de 30 % (m/m) obtida por imersão em água seguida de secagem.

Nesta etapa, a proporção dos componentes A e B foram variadas de forma a avaliar sua influência e obter a melhor proporção em termos de capacidade de absorção de O₂ e custo do sachê absorvedor.

Como pode ser visto na Tabela 18, um aumento de 50% na massa do componente A (0,5 g para 0,75 g) provocou um aumento de aproximadamente 38 % na capacidade de absorção de O₂ (de 52 para 72 mL). Este fato pode ser explicado pela maior proporção do componente A, que contém em sua composição o pó ferro reduzido, que é o agente ativo que reage com o O₂. A constante da taxa de absorção de O₂ pelo sachê também aumentou, já que um menor tempo foi necessário para atingir a capacidade mínima de 20 mL (redução de 47% de 4,3 para 2,3h), como pode ser melhor visualizado na Figura 32 Y.

Tabela 18. Resultados da constante da taxa de absorção de O₂ (k), tempo para atingir a capacidade mínima de absorção (Tcap) e capacidade de absorção de O₂ (V_{O₂abs.}) pelos absorvedores produzidos com diferentes proporções dos componentes A e B (massa total do sachê de 1,5 g).

Ensaio	Componentes		k (h ⁻¹)*	Tcap (h)*	V _{O₂abs} (mL) (24h)
	A (g)	B (g)			
E1	0,5	1,0	0,14 (± 0,04)	4,3 (± 0,8)	52 (±7)
E2	0,75	0,75	0,19 (± 0,03)	2,3 (± 0,2)	72 (±4)
E3	1,0	0,5	0,26 (± 0,03)	1,6 (± 0,2)	76 (±2)

() Estimativas dos desvios padrões para as medidas em duplicata .

*Resultados obtidos com a curva cinética considerando 7 horas de análise.

Na Tabela 18 e na Figura 32 - X também observa-se que um aumento de 33% (0,75 g para 1,0 g), na proporção do componente A não apresentou,

entretanto, um efeito tão significativo no valor da capacidade de absorção de O_2 , que foi de 72 para 76 mL (ensaios de E2 e E3, respectivamente). Contudo, foi observado que o efeito no tempo para atingir a capacidade mínima, que foi reduzido em 30%, de 2,3 para 1,6 h, com conseqüente aumento de 37% na constante da taxa de absorção, que passou de 0,19 para 0,26 h^{-1} , continuou importante. Portanto, neste caso, o aumento da massa do componente A afetou mais a velocidade da reação que a capacidade de absorção de O_2 .

Tendo em vista a pequena diferença para a capacidade de absorção de O_2 obtida para os ensaios E2 e E3, foi então escolhida para a realização da próxima etapa a proporção 1:1 (ensaio E2), que apresentou boa capacidade de absorção, uma constante da taxa de absorção média e uma menor proporção do componente A, fator que para produção em larga escala pode contribuir para diminuir o custo de produção do sachê absorvedor.

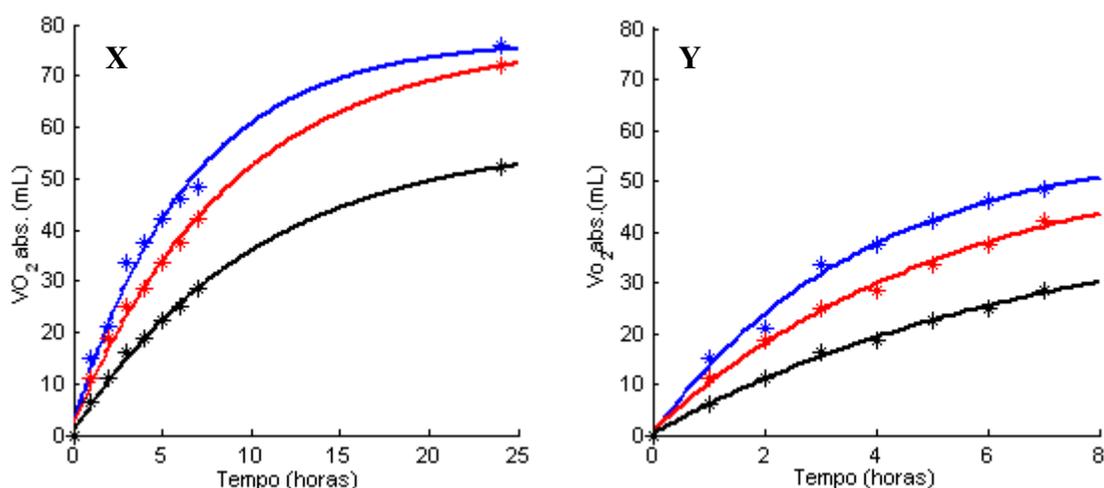


Figura 32. Gráfico comparativo entre os três absorvedores com proporções diferentes dos componentes A e B. Ensaio E1 (—), E2 (—) e E3(—). (X) entre 0 e 24 horas e (Y) entre 0 e 7 horas.

5.5.6 Estudo da Influência da Percentagem de Umidade no Componente B

Na Tabela 11 (seção 4.4.6) foram apresentadas as diferentes percentagens de umidade a serem utilizadas neste estudo, para o preparo do componente B. Foi empregada uma massa total do absorvedor de 1,5 g, sendo

0,75 g para cada um dos componentes A e B, proporção definida na seção 5.5.5.

Os resultados destes ensaios são apresentados na Tabela 19. Pode-se observar que o aumento da percentagem de umidade no preparo do componente B aumentou a capacidade de absorção e a constante da taxa de absorção de O₂, mas diminuiu o tempo para atingir a capacidade mínima de absorção.

Tabela 19. Resultados da constante da taxa de absorção de O₂ (k), tempo para atingir a capacidade mínima de absorção (Tcap) e capacidade de absorção de O₂ (V_{O₂abs.}) dos absorvedores com diferentes percentagens de umidade no componente B (massa total do sachê 1,5 g).

Ensaio	% de água no componente B	k (h ⁻¹)*	Tcap (h)*	V _{O₂abs} (mL) (24h)
B _{U10}	10	0,14 (± 0,07)	2,6 (± 0,7)	68 (± 9)
B _{U20}	20	0,13 (± 0,03)	2,7 (± 0,8)	71 (± 5)
B _{U30}	30	0,19 (± 0,03)	2,3 (± 0,2)	78 (± 2)
B _{U40}	40	0,19 (± 0,03)	2,0 (± 0,4)	82 (± 7)
B _{U50}	50	0,26 (± 0,06)	<u>1,2 (± 0,2)</u>	96 (± 9)
B _{U60}	60	0,21 (± 0,03)	<u>1,2 (± 0,1)</u>	107 (± 3)
B _{U70}	70	0,20 (± 0,02)	<u>1,2 (± 0,1)</u>	116 (± 9)

() Estimativas dos desvios padrões para as medidas em duplicata.

* Resultados obtidos com a curva cinética considerando 7 horas de análise.

Contudo, notou-se que a partir do ensaio com umidade a 30 % no componente B (B_{U30}) os valores do k são aproximadamente constantes e o tempo para atingir a capacidade mínima se estabiliza, exceto para o ensaio com umidade a 50 % (B_{U50}) cujos valores estão sublinhados na Tabela 19, que mostraram um significativo aumento na constante da taxa de absorção, indicando uma maior velocidade de reação nas primeiras horas de ensaio, característica igualmente desejável para o absorvedor, além de elevada capacidade de absorção de O₂.

Pela Figura 33 - X e Y observa-se nitidamente que os sachês preparados com 50, 60 e 70 % de água no componente B apresentaram curvas de capacidade de absorção de O₂ praticamente iguais nas 6 primeiras horas e que após este tempo diferem entre si, o que justifica os valores iguais de tempo para atingir a capacidade mínima de absorção e aproximadamente diferentes para V_{O₂abs.}

Nesta penúltima etapa de desenvolvimento do absorvedor, foi escolhida como melhor condição o sachê com 50 % de umidade no componente B (B_{U50}), cujos valores estão em negrito na Tabela 19, em que obteve-se a maior constante da taxa, a capacidade mínima foi atingida em menos de 2 horas e a capacidade de O₂ absorvido até 24 horas de análise excedeu cerca de 4,8 vezes a capacidade mínima.

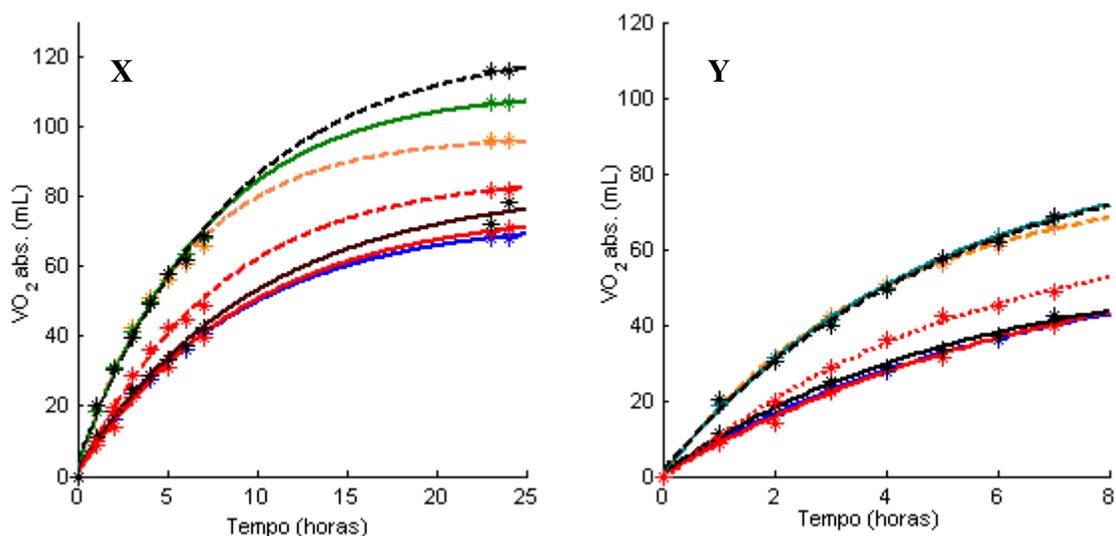


Figura 33. Gráfico comparativo entre os absorvedores com percentagens diferentes de umidade no preparo do componente B. Ensaio B_{U10} (—), B_{U20} (—), B_{U30} (—), B_{U40} (---), B_{U50} (---), B_{U60} (—) e B_{U70} (---). (X) entre 0 e 24 horas e (Y) entre 0 e 7 horas.

Verificou-se também uma boa reprodutibilidade no desempenho dos absorvedores confeccionados, bem como o alta capacidade de absorção de O₂, sendo que em todos os ensaios o Tcap, que se refere à capacidade mínima garantida pelo sachê, foi atingido em menos de 3 horas. Vale ressaltar que o

consumo do oxigênio nas primeiras horas pelo absorvedor é um fator importantíssimo para garantir ao alimento sensível ao O_2 a integridade e qualidade por mais tempo.

5.5.7 Estudo para Avaliar o Efeito da Quantidade de Pó de Ferro

Nesta última etapa do desenvolvimento avaliou-se o efeito da massa do pó de ferro no desempenho do sachê absorvedor, mantendo-se a umidade disponível no sachê constante. A partir dos resultados da seção 5.5.6 foi escolhida a percentagem de umidade de 50% para o componente B, correspondendo a 25% da massa total do absorvedor (1,5 g). Portanto, variou-se as massas dos componentes A e B de acordo com Tabela 20, ressaltando que a umidade do componente B variou de 29 a 75%, de modo a se obter a umidade final de todos os sachês igual a 25%.

Pelos valores obtidos na Tabela 20 pode-se observar que à medida que a proporção do componente A aumenta em relação ao componente B aumenta também a capacidade absorção de O_2 , o que também pode ser visualizado na Figura 34. Conseqüentemente, maior a constante da taxa de absorção e menor o tempo para atingir a capacidade mínima. Para o ensaio E4 para a obtenção dos cálculos de k e T_{cap} foi considerado o período de 24 horas de análise, porque não foi possível a obtenção do valor de T_{cap} até as primeiras 7 horas, devido à reação ser muito lenta nesta condição, como apresentado pela Figura 34 (linha azul).

Pela Tabela 20 e Figura 34, verificou-se que o ensaio E8 foi o que apresentou maior capacidade de absorção de O_2 após 24 horas de análise, correspondendo a cerca de 7 vezes a capacidade mínima, mas apresentou um desvio padrão alto, tanto para o k quanto para o T_{cap} , possivelmente devido a erros experimentais como: maior umidade no componente B (75%), que pode ser menos estável, preparo da amostra, pesagens ou mistura dos componentes A e B.

Foi observado para o ensaio E7 uma capacidade de absorção de O_2 considerável, de aproximadamente 6 vezes a capacidade mínima, e com uma proporção menor do componente A em relação ao ensaio E8. Vale ressaltar que,

nesta etapa, o mais importante para a escolha da melhor condição para o desenvolvimento do sachê é a obtenção de um absorvedor com mais ou menos 4 vezes o Tcap (20 mL) e um baixo custo na produção final.

Tabela 20. Resultados dos sachês absorvedores de O₂ com diferentes proporções dos componentes A e B e umidade constante e igual a 25% da massa total do sachê de 1,5 g.

Ensaio	Componentes		k (h ⁻¹)*	Tcap (h)*	V _{O₂abs} (mL) (24h)
	A (g)	B (g) (% Umidade)			
E4	0,2	1,3 (29 %)	0,06 (±0,01) ^a	11,57 (±1,64) ^a	30 (± 4)
E5	0,4	1,1 (34 %)	0,17 (±0,00)	3,91 (± 0,00)	57 (± 0)
E6	0,6	0,9 (42 %)	0,23 (± 0,02)	1,96 (± 0,05)	77 (± 4)
E7	0,8	0,7 (54 %)	0,28 (± 0,00)	0,96 (± 0,02)	112 (± 3)
E8	1,0	0,5 (75 %)	0,34 (± 0,12)	0,62 (± 0,19)	137 (± 4)

() Estimativas dos desvios padrões para as medidas em duplicata.

* Resultados obtidos com a curva cinética considerando 7 horas de análise.

a - Resultados obtidos com a curva cinética considerando 24 horas de análise

Foi incluído na Figura 34 o ensaio B_{U50}, realizado e escolhido na seção 5.5.6, com a proporção de 0,75 g para ambos os componente A e B (25% de umidade em relação à massa total). Observou-se que este absorvedor apresentou bons resultados, ficando abaixo apenas dos ensaios E7 e E8, conforme apresentado na Figura 34 (linha tracejada rosa). Portanto, as condições do ensaio B_{U50} foram as escolhidas para a produção final do sachê absorvedor, pois este apresentou cerca de 5 vezes a capacidade mínima (96 mL), sendo o suficiente para garantir a absorção de O₂ nas primeiras 24 horas a um custo razoável.

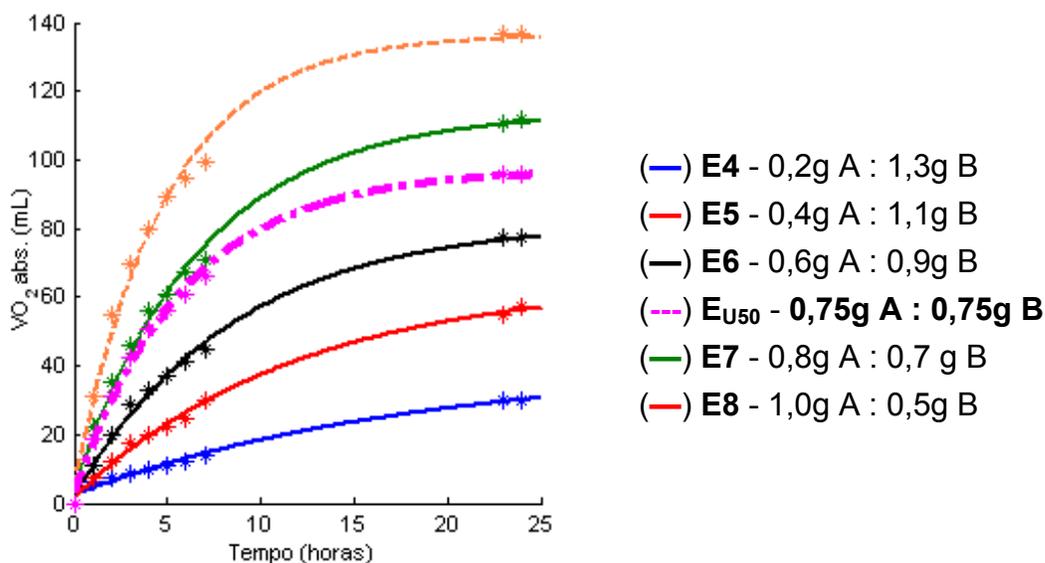


Figura 34. Gráfico comparativo entre os absorvedores com proporções diferentes dos componentes A e B, mantendo-se a percentagem de umidade interna do sachê constante e igual a 25% da massa total.

5.6 Avaliação dos Sachês, Comerciais e Desenvolvido, por Cromatografia Gasosa

5.6.1 Determinação da Umidade Relativa das Soluções Salinas

Na Tabela 21 são apresentados os resultados obtidos para a umidade relativa após atingir o equilíbrio das soluções salinas preparadas na célula de absorção a $22,4 \pm 0,9$ °C (medidas em quadruplicata). Verificou-se que os três tipos de soluções salinas utilizadas apresentaram os resultados conforme as faixas especificadas pela norma ASTM E 104 – 02, descritas na Tabela 6 (seção 4.4.2.3), possibilitando assim um controle eficiente da UR para o estudo do seu efeito no desempenho do sachê absorvedor de O₂.

Tabela 21. Resultados da umidade relativa após o equilíbrio das soluções salinas preparadas na célula de absorção (Decagon).

Soluções salinas	Umidade Relativa de Equilíbrio (%)
LiCl	11,0 (\pm 0,1)
Mg(NO ₃) ₂	53,2 (\pm 0,2)
K ₂ SO ₄	98,2 (\pm 0,1)

() *Estimativas dos desvios padrões para as medidas em quadruplicata.*

5.6.2 Teste de Hermeticidade da Célula de Absorção

Na Tabela 22 são apresentados os resultados do primeiro teste de hermeticidade realizado para apenas uma célula de absorção no período de 8 dias. Os valores foram medidos por cromatografia gasosa na determinação da quantidade de oxigênio dentro da célula de absorção de 600 mL, em percentagem (v/v) e em volume (mL) e pode-se observar que os valores oscilaram em uma faixa estreita, entre o menor e maior valor medido (4,2 – 4,5%) ou (25,20 – 27,00 mL), respectivamente. Verificou-se, então, que não foi obtido aumento significativo da concentração de oxigênio dentro da célula durante este período.

Tabela 22. Teste de hermeticidade de uma célula de absorção com volume de 600 mL, no período de 8 dias (5 medidas): valores medidos da concentração de O₂ em percentagem (v/v) e em volume (mL).

Tempo (dias)	Oxigênio (%)	Oxigênio (mL)
1	4,3	25,80
2	4,2	25,20
3	4,3	25,80
4	4,5	27,00
8	4,2	25,20

Para avaliar a hermeticidade da célula foi monitorada a percentagem de O_2 ou o volume de O_2 dentro da célula. Caso o sistema apresentasse uma tendência no aumento nessa concentração ou volume de O_2 no interior a célula ficaria comprovada a não hermeticidade do sistema. Na Tabela 23 são apresentadas as medidas de dispersão desta célula, com os parâmetros desvio padrão e coeficiente de variação.

Tabela 23. Parâmetros estatísticos dos resultados obtidos do volume de oxigênio (mL) no interior da célula, para o teste de hermeticidade no período de 8 dias: \bar{X} - média dos valores medidos, σ - desvio padrão e CV - coeficiente de Variação.

Medidas estatísticas	Valores
\bar{X}	25,80 (mL)
σ	0,73
CV	2,85 %

Através dos resultados obtidos na Tabela 23 observa-se que os valores do desvio e do coeficiente de variação ($CV < 10$) foram baixos, isto é, pouca variabilidade (2,85 %) em torno da média, podendo comprovar a hermeticidade do sistema.

Após a obtenção dos bons resultados no teste de hermeticidade foram submetidas ao teste mais 9 células de absorção também no período de 8 dias, e foram determinados os resultados das medidas de dispersão, conforme apresentado pela Tabela 24. Observa-se que os valores das médias são diferentes entre as células, pois a concentração de O_2 residual é diferente entre elas. Os dados apresentados de desvios padrão e coeficientes de variação comprovaram a hermeticidade para todas as células, sendo que verificou-se apenas para as células 9 e 10 um CV um pouco maior que 10 %. Os resultados

foram considerados satisfatórios, dado a ocorrência de pequenas variações nas condições experimentais.

Tabela 24. Parâmetros estatísticos dos resultados obtidos do volume de O₂ (mL) no interior de 10 células, para o teste de hermeticidade no período de 8 dias: \bar{x} - média dos valores medidos, σ – desvio padrão e CV – coeficiente de variação.

Célula	\bar{x} (mL)	σ (mL)	CV (%)
1	25,80	0,73	2,85
2	27,36	1,56	5,72
3	19,56	1,38	7,06
4	28,20	2,28	8,10
5	20,88	0,50	2,40
6	32,28	3,01	9,33
7	8,28	0,78	9,45
8	5,88	0,50	8,54
9	14,04	1,56	11,14
10	16,32	1,77	10,84

5.6.3 Estudo da Influência da Temperatura e Umidade Relativa na Capacidade de Absorção de Oxigênio por Cromatografia Gasosa

Nesta etapa do estudo foram avaliadas a influência das variáveis temperatura e umidade relativa e suas interações na capacidade de absorção de O₂ (variável resposta), para os três tipos de absorvedores. Para isso, foi utilizado um planejamento fatorial 2² com ponto central para os sachês O-Buster, Oxyfree 504 A e o desenvolvido, conforme proposto na Tabela 13 (4.4.8)

Na Tabela 25 são apresentados os resultados da capacidade de absorção de O₂ (V_{O₂abs.}), considerando apenas 24 horas de ensaio, obtidos por cromatografia gasosa em porcentagem e transformados através da Equação 17 (seção 4.4.2.4) em volume.

Tabela 25. Valores reais e codificados das variáveis independentes: Temperatura (T °C) e Umidade relativa (UR %) e valores da variável resposta capacidade de absorção de O₂ (V_{O₂ abs.}), após 24 horas de ensaio.

Sachê (CM*)	Variável – T (°C)		Variável – UR (%)		V _{O₂abs.} (mL) 24 h.
	Reais	Codificado	Reais	Codificado	
O-Buster (20 mL)	4	-	11	-	28,7 (± 2,7)
	37	+	11	-	40,4 (± 1,5)
	4	-	98	+	45,7 (± 7,7)
	37	+	98	+	95,0 (± 0,3)
	23	0	53	0	45,6 (± 8,3)
Oxyfree 504 A (30 mL)	4	-	11	-	8,7 (± 0,0)
	37	+	11	-	16,6 (± 4,2)
	4	-	98	+	69,5 (± 7,4)
	37	+	98	+	99,0 (± 0,0)
	23	0	53	0	45,7 (± 0,4)
Desenvolvido (20 mL)	4	-	11	-	13,7 (± 0,0)
	37	+	11	-	20,3 (± 1,5)
	4	-	98	+	26,4 (± 3,8)
	37	+	98	+	100,6 (± 6,1)
	23	0	53	0	85,5 (± 2,3)

*Capacidade mínima de absorção.

() Estimativas dos desvios padrões para as medidas em duplicata.

A partir dos resultados obtidos pelo planejamento fatorial (Tabela 25), foi realizado um tratamento estatístico dos dados através do software STATISTICA, versão 7.0 para Windows, onde foi determinada a superfície de resposta para cada absorvedor, expressa pelas equações (20, 21 e 22), em termos das variáveis

codificadas para O-Buster, Oxyfree e desenvolvido, respectivamente. A qualidade do ajuste dessas superfícies foi avaliada pela análise de variância (ANOVA), e em seguida, estimados os efeitos de cada variável e de suas interações.

Para os absorvedores comerciais O-Buster e Oxyfree, foi possível obter superfícies de resposta que representassem os experimentos através do modelo linear contendo apenas 4 parâmetros, sendo estes a média, os dois termos lineares (T e UR) e o termo de interação, dadas respectivamente pelas equações 20 e 21.

Já a superfície de resposta obtida para o absorvedor desenvolvido, utilizando-se apenas os termos lineares de interação, explicou apenas 74,75 % da variação, apresentado deste modo falta de ajuste. Portanto, para obter uma superfície de resposta que explicasse satisfatoriamente os dados, foi introduzido um termo quadrático (Q) que apresenta tanto a informação de T quanto UR, conforme apresentado pela Equação 22.

$$V_{O_2\text{abs(O-Buster)}} [\text{mL}] = 51,07 + (15,28 \times T) + (17,90 \times \text{UR}) + 9,41 (T \times \text{UR}) \quad (20)$$

$$V_{O_2\text{abs(Oxyfree)}} [\text{mL}] = 47,91 + (9,34 \times T) + (35,8 \times \text{UR}) + 5,39 (T \times \text{UR}) \quad (21)$$

$$V_{O_2\text{abs(Desenvolvido)}} [\text{mL}] = 85,49 + (20,21 \times T) + (23,25 \times \text{UR}) + 16,92 (T \times \text{UR}) + 45,26 (Q) \quad (22)$$

A partir da avaliação da qualidade do ajuste do modelo é possível estimar através das equações os valores da capacidade de absorção de oxigênio para cada tipo de sachê absorvedor, nos intervalos de níveis das variáveis estudadas.

Para avaliar a qualidade do ajuste dos modelos foi utilizada a análise de variância (ANOVA) e testes de significância no nível de confiança de 95 %, apresentados nas Tabelas 26, 27 e 28. Para esta avaliação foram considerados os valores das somas quadráticas, médias quadráticas e testes F de significância a partir destes parâmetros.

Pela análise de variância verificou-se uma alta significância nos modelos propostos com percentagens de variação explicada de 95,99; 99,25 e 99,55%, e com uma máxima variação explicável de 97,40, 99,36 e 99,55%, para os sachês O-Buster, o Oxyfree 504 A e o desenvolvido, respectivamente. Para o sachê desenvolvido a máxima variação explicável foi igual à explicada, porque utilizando neste estudo o termo quadrático, os resíduos do modelo representam apenas o erro puro, dessa forma o modelo tem um ajuste “perfeito” e impossibilita a determinação da falta de ajuste.

Tabela 26. Análise de Variância (ANOVA) da capacidade de absorção de O₂ pelo sachê O-Buster.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática	F_{calculado}	F_{Tabelado}
Regressão	5137,68	3	1712,56	47,92	5,14
Resíduos	214,42	6	35,74		
F. ajuste	75,35	1	75,45	2,71	6,61
Erro puro	139,07	5	27,81		
Total	5352,11	9			

% de variação explicada: 95,99 %

% máxima de variação explicável: 97,40 %

Tabela 27. Análise de Variância (ANOVA) da capacidade de absorção de O₂ pelo sachê Oxyfree 504 A.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática	F _{calculado}	F _{Tabelado}
Regressão	11181,40	3	3727,13	264,71	5,14
Resíduos	84,46	6	14,08		
F. ajuste	12,25	1	12,25	0,85	6,61
Erro puro	72,21	5	14,44		
Total	11265,86	9			

% de variação explicada: 99,25 %

% máxima de variação explicável: 99,36 %

Tabela 28. Análise de Variância (ANOVA) da capacidade de absorção de O₂ pelo sachê desenvolvido.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática	F _{calculado}	F _{Tabelado}
Regressão	13153,17	4	3288,29	277,02	5,14
Resíduos	59,35	5	11,87		
Total	13212,52	9			

% de variação explicada: 99,55 %

% máxima de variação explicável: 99,55 %

Para avaliar a significância estatística da regressão e a presença de falta de ajuste nos modelos foi utilizado o teste F, onde o F_{calculado} foi determinado pelo valor da razão (Média Quadrática da regressão/ Média Quadrática do resíduo) e a (Média Quadrática da falta de ajuste/Média Quadrática do erro puro), respectivamente, e comparados com o F_{tabelado}, conforme descrito em BARROS NETO *et al.* (2003).

Através do teste F para a regressão foi confirmada a significância dos modelos, onde para os três casos o F_{calculado} foi sempre maior que ao menos 10

vezes o valor de F_{tabelado} , conforme mostrado nas Tabelas 26, 27 e 28, levando à conclusão que os modelos são altamente significativos para um grau de confiança de 95 %. No teste F relacionando a falta de ajuste ao erro puro (resíduos), observou-se que para dois sachês comerciais o $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$, demonstrando que não há falta de ajuste no modelo linear.

A partir da confirmação do bom ajuste dos modelos as superfícies de respostas para cada tipo de sachê em função das variáveis: temperatura e umidade relativa podem ser seguramente interpretadas.

Através do software STATISTICA, foram determinados também os valores dos efeitos das variáveis independentes sobre a variável resposta e foram obtidos a partir do erro puro.

Nas Tabelas 29, 30 e 31 são considerados os dados estatísticos: σ - erro padrão, t (teste t - mede o tamanho do efeito em relação do erro padrão, quanto maior seu valor, maior a significância da variável, é determinado pela diferença entre o nº de ensaio pelo nº de parâmetros), p – [probabilidade de significância baseado no t calculado ($p < 0,05$)], L.C. limite de confiança com 95%.

Tabela 29. Valores dos efeitos das variáveis sobre a capacidade de absorção de O_2 do sachê O-Buster, obtidos através do erro puro (27,81).

Fator	Efeitos	σ	t(6)	p	L.C.(- 95%)	L.C.(+ 95%)
Média	51,07	1,67	30,62	0,00	46,78	55,36
(1) T (°C)	30,56	3,73	8,19	0,00	20,97	40,15
(2) UR (%)	35,79	3,73	9,60	0,00	26,20	45,38
(1) e (2)	18,82	3,73	5,05	0,00	9,23	28,40

Tabela 30. Valores dos efeitos das variáveis sobre a capacidade de absorção de O₂ do sachê Oxyfree, obtidos através do erro puro (14,44).

Fator	Efeitos	σ	t(6)	p	L.C.(- 95%)	L.C.(+ 95%)
Média	47,91	1,20	39,87	0,00	44,82	51,00
(1) T (°C)	18,68	2,69	6,95	0,00	11,77	25,58
(2) UR (%)	71,60	2,69	26,64	0,00	64,69	78,50
(1) e (2)	10,78	2,69	4,01	0,01	3,87	17,68

Tabela 31. Valores dos efeitos das variáveis sobre a capacidade de absorção de O₂ do sachê Desenvolvido, obtidos através do erro puro (11,87).

Fator	Efeitos	σ	t(5)	p	L.C.(- 95%)	L.C.(+ 95%)
Média	85,49	2,44	35,09	0,00	79,22	91,75
(1) T °C (L)	40,41	2,44	16,59	0,00	34,14	46,67
Termo (Q)	-90,51	5,45	-16,61	0,00	-104,51	-76,50
(2) UR % (L)	46,49	2,44	19,08	0,00	40,23	52,75
(1) e (2)	33,83	2,44	13,89	0,00	27,57	40,09

Pelos resultados apresentados dos efeitos para os três tipos de absorvedor, verificou-se que todas as variáveis são estatisticamente significativas, porque apresentaram um desvio padrão σ relativamente baixo (cerca de 3,3; 2,5 e 2,8 % em relação a média, para o O-Buster, Oxyfree 504 A e desenvolvido, respectivamente). Através do valor do p (probabilidade de significância) confirma-se a significância de todos os efeitos, pois em todos os casos os valores de p foram menores que 0,05 (5%), estando dentro do limite de confiança de 95% determinado neste estudo.

As Figuras de 35, 36 e 37 apresentam os gráficos de Pareto (ou gráficos de barras) para os três tipos de sachê, onde pode-se visualizar melhor a contribuição de cada variável na capacidade de absorção de oxigênio em cada caso. Observou-se que os efeitos da UR, T e da sua interação foram significativos para todos os 3 absorvedores, apresentando ainda sinais sempre positivos, o que

demonstra que os sachês possuem maior eficiência quando esses parâmetros têm valores altos.

Pode-se observar ainda que a UR apresenta um efeito preponderante em relação a T e ao efeito de interação, isto é, a sua contribuição no aumento da capacidade de absorção de oxigênio é maior, sendo mais significativo para o sachê Oxyfree 504 A, apresentando uma contribuição de 26,6 mL contra 9,6 e 19,1 mL para os sachês O-Buster e o desenvolvido, respectivamente. Verificou-se também que para estes dois últimos absorvedores, o efeito da T e UR foram similares.

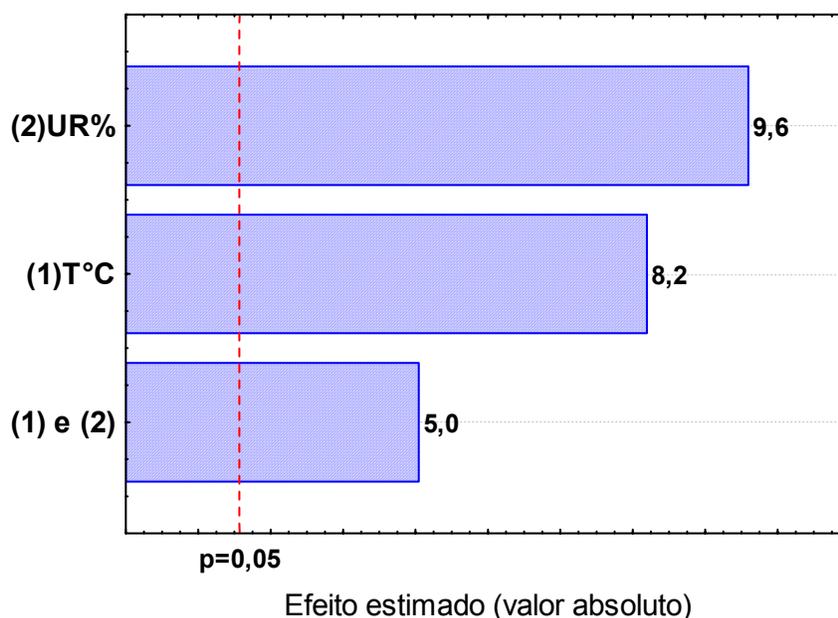


Figura 35. Gráfico de barras para os efeitos obtidos de cada variável: Temperatura e umidade relativa e de sua interação, na capacidade de absorção de O₂ pelo sachê O-Buster.

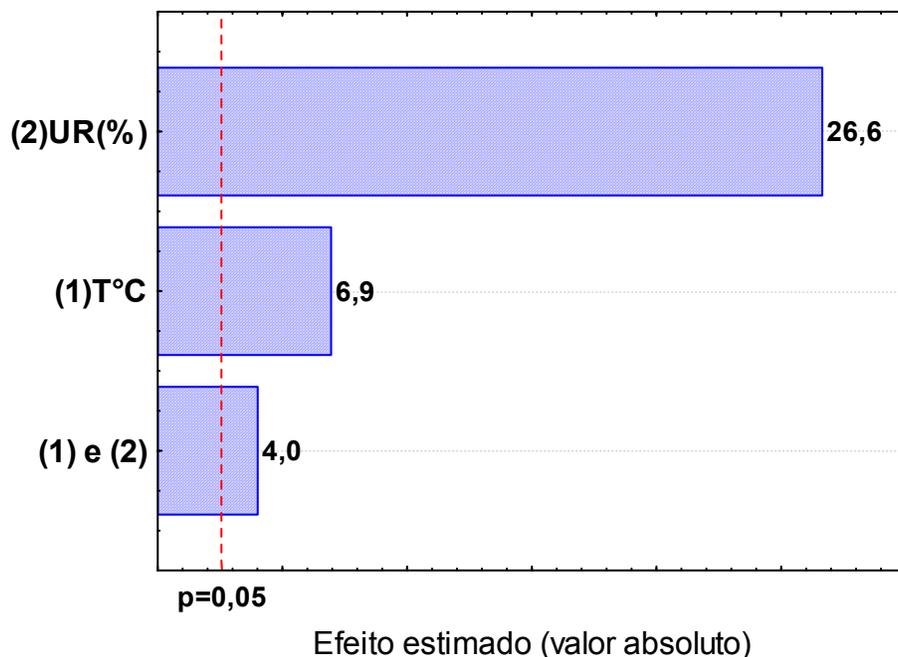


Figura 36. Gráfico de barras para os efeitos obtidos de cada variável: Temperatura e umidade relativa e de sua interação, na capacidade de absorção de O₂ pelo sachê Oxyfree 504 A.

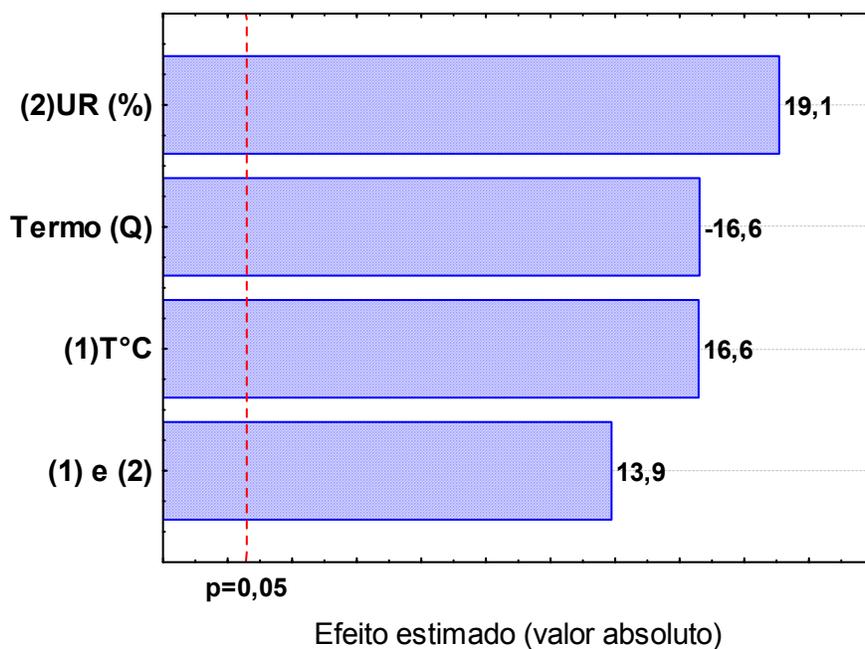


Figura 37. Gráfico de barras para os efeitos obtidos de cada variável: Temperatura e umidade relativa e de sua interação, na capacidade de absorção de O₂ pelo sachê desenvolvido. (Q) parâmetro quadrático.

Os gráficos de barras apresentados nas Figuras 35, 36 e 37 mostram que cada sachê apresentou um comportamento diferenciado em relação aos efeitos da T e UR. Alguns dos fatores que podem explicar esses comportamentos são as diferenças nas formulações, nas matérias-primas utilizadas, tais como zeólito, carvão ativado, entre outros componentes que auxiliam na aceleração das reações químicas envolvidas. Pode-se observar também que o desempenho do absorvedor O-Buster (Figura 35) sofre influência semelhante das duas variáveis: T e UR, enquanto os demais têm o desempenho mais influenciado pela UR. Observa-se ainda que o absorvedor O-Buster é o único que atinge a capacidade mínima mesmo nas condições mais baixas de T e UR.

Nas Figuras 38, 39 e 40, em que são apresentadas as superfícies de resposta obtidas, pode-se verificar um máximo na capacidade de absorção de O₂ pelos absorvedores quando as duas variáveis estão em níveis máximos, 37 °C e 98%, representada pela área vermelho-marrom intensa. Contudo, esta combinação de T e UR altas não é indicada para produtos alimentícios, porque aceleram a velocidade de degradação microbiológica, enzimática e química dos alimentos. Neste estudo, estas condições foram aplicadas para se ter uma dimensão do quanto estas condições influenciariam na capacidade de absorção de O₂ e na constante da taxa de absorção de O₂ dos sachês.

Na Figura 39 observou-se que o sachê Oxyfree 504 A é mais dependente da UR, porque a região vermelha se espalha até baixas temperaturas, quando está em alta umidade, o que não acontece com O-Buster (Figura 38) que apresenta uma capacidade de absorção maior em condições da faixa de T entre 25 e 37 °C e com uma umidade alta de aproximadamente 80 % até 98 %.

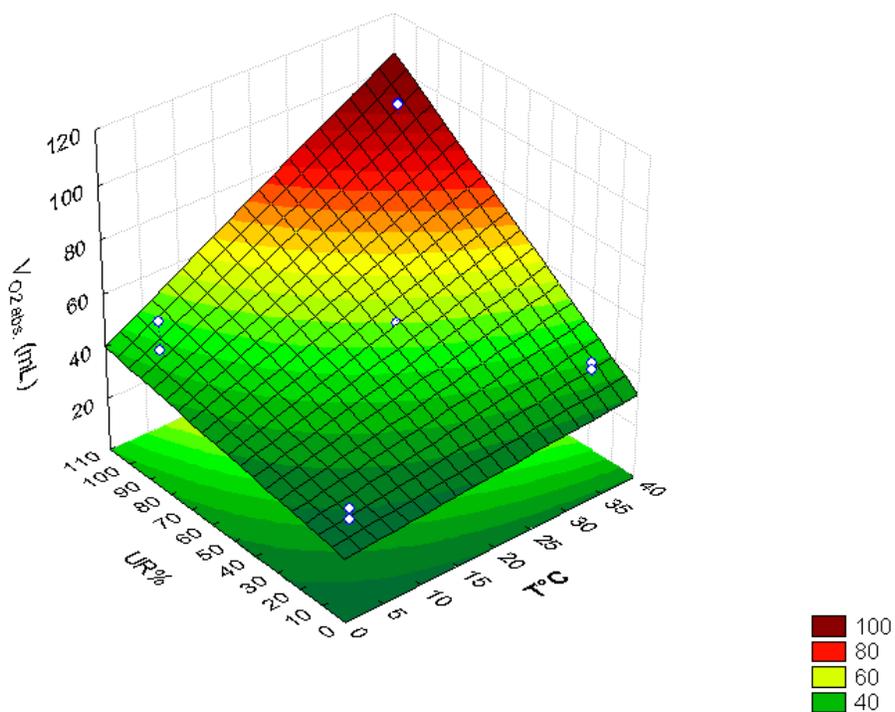


Figura 38. Superfície de resposta da capacidade de absorção de O₂ pelo sachê O-Buster em 24 horas de análise.

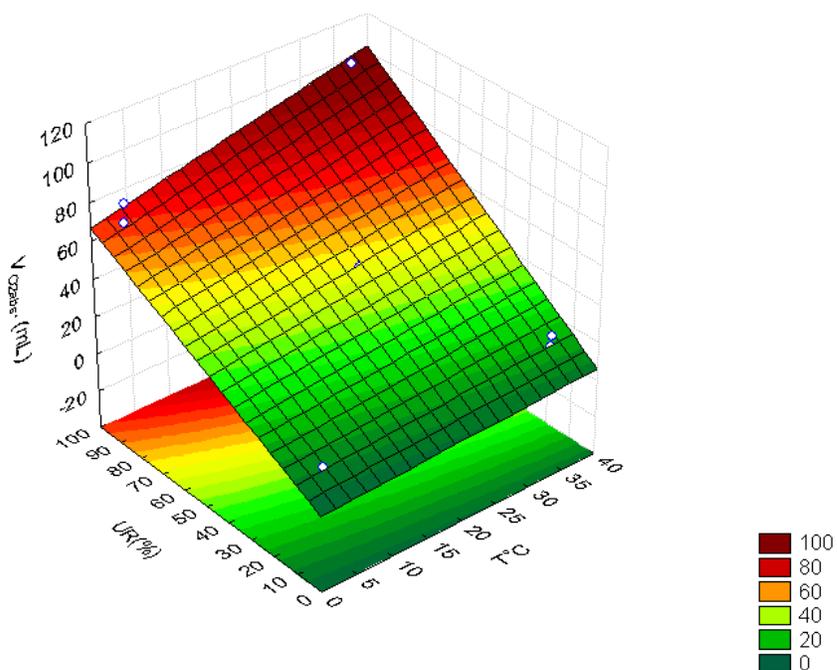


Figura 39. Superfície de resposta da capacidade de absorção de O₂ pelo sachê Oxyfree 504 A em 24 horas de análise.

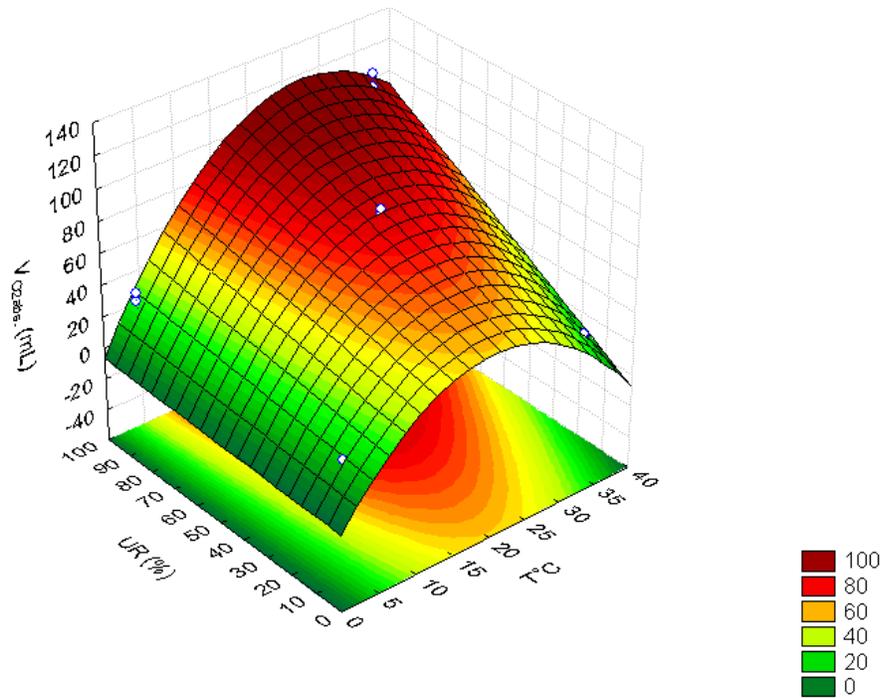


Figura 40. Superfície de resposta da capacidade de absorção de O_2 pelo sachê desenvolvido em 24 horas de análise.

Já na Figura 40 referente ao absorvedor desenvolvido na FEQ, observa-se um valor de máximo deslocado para a parte central da superfície (área vermelho intenso), o que indica a maior eficiência deste sachê em T e UR de 23°C e 53%, sendo superior nestas condições aos produtos comerciais. Portanto, este sachê é indicado para alimentos com uma faixa mais ampla de atividade da água (a_w) - umidade de 50% até 98%, como por exemplo, para o produto de exportação “*Jerked beef*”, que apresenta atividade de água variando de 0,50 a 0,80 e que é armazenado em temperatura ambiente. Portanto, pode-se dizer que o objetivo do estudo foi alcançado desenvolvendo-se um sachê mais versátil comparado aos dois sachês comerciais estudados.

5.6.4 Estudo da Influência da Temperatura e Umidade Relativa na Constante da Taxa de Absorção de Oxigênio por Cromatografia Gasosa

Na Tabela 32 é apresentada a mesma matriz de planejamento utilizada na seção 5.6.3, com os valores reais e codificados das variáveis independentes (temperatura e umidade relativa), mas com os resultados da **constante da taxa de absorção de O₂ (k)** (variável resposta), sendo estes calculados pela Equação 18 (seção 4.4.2.4), para cada tipo de sachê absorvedor, considerando apenas 24 horas de ensaio.

Tabela 32. Valores reais e codificados das variáveis: Temperatura (T °C) e Umidade relativa (UR %) e valores da variável resposta **constante da taxa de absorção de oxigênio (k)** pelos absorvedores após 24 horas de ensaio.

Sachê (CM*)	Variável – T (°C)		Variável – UR (%)		k (h ⁻¹) 24 h
	Reais	Codificado	Reais	Codificado	
O-Buster (20 mL)	4	-	11	-	0,15 (± 0,05)
	37	+	11	-	0,92 (± 0,09)
	4	-	98	+	0,07 (± 0,00)
	37	+	98	+	0,34 (± 0,01)
	23	0	53	0	0,48 (± 0,04)
Oxyfree 504 A (30 mL)	4	-	11	-	0,50 (±0,09)
	37	+	11	-	1,50 (± 0,01)
	4	-	98	+	0,03 (± 0,00)
	37	+	98	+	0,47 (± 0,00)
	23	0	53	0	0,16 (± 0,06)
Desenvolvido (20 mL)	4	-	11	-	0,05 (± 0,00)
	37	+	11	-	0,09 (± 0,00)
	4	-	98	+	0,03 (± 0,01)
	37	+	98	+	0,07 (± 0,05)
	23	0	53	0	0,10 (± 0,04)

*Capacidade mínima de absorção.

() Estimativas dos desvios padrões para as medidas em duplicata.

A partir dos resultados obtidos da constante da taxa foi realizada uma análise estatística dos dados através do programa STATISTICA, construindo um modelo para cada sachê de forma semelhante ao descrito na seção anterior. As Tabelas 33, 34 e 35 mostram os resultados da análise de variância (ANOVA) para a variável resposta: constante da taxa de absorção para o sachê O-Buster, Oxyfree 504 A e desenvolvido, respectivamente, com intervalo de confiança de 95 %.

Tabela 33. Análise de Variância (ANOVA) da constante da taxa para o sachê O-Buster.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática	F_{calculado}	F_{Tabelado}
Regressão	0,88	3	0,293	97,67	5,14
Resíduos	0,02	6	0,003		
F. ajuste	0,002	1	0,002	0,50	6,61
Erro puro	0,02	5	0,004		
Total	0,90	9			

% de variação explicada: 97,97 %
 % máxima de variação explicável: 98,20 %

Tabela 34. Análise de variância (ANOVA) da constante da taxa para o sachê Oxyfree 504 A.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática	F_{calculado}	F_{Tabelado}
Regressão	2,17	3	0,723	9,04	5,14
Resíduos	0,48	6	0,080		
F. ajuste	0,46	1	0,465	232,50	6,61
Erro puro	0,01	5	0,002		
Total	2,65	9			

% de variação explicada: 81,98 %
 % máxima de variação explicável: 91,51 %

Tabela 35. Análise de variância (ANOVA) da constante da taxa para o sachê desenvolvido.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática	$F_{\text{calculado}}$	F_{Tabelado}
Regressão	0,005	3	0,0016	1,6	5,14
Resíduos	0,006	6	0,001		
F. ajuste	0,002	1	0,002	2,50	6,61
Erro puro	0,004	5	0,0008		
Total	0,011	9			

% de variação explicada: 42,0 %

% máxima de variação explicável: 59,9 %

Pelos resultados obtidos pela ANOVA, para avaliar a constante da taxa de absorção, para cada tipo de sachê, observou-se que o modelo linear foi adequado apenas para o O-Buster, pois para este absorvedor, o modelo apresentou uma percentagem de variação explicada e explicável de 97,97 % e 98,20%, respectivamente. Já para os sachês Oxyfree 504 A e desenvolvido na FEQ, a ANOVA revelou que os modelos não apresentaram resultados satisfatórios, com percentagens de variação explicada de 81,98 e 42,0% e máxima explicável de 91,51 e 59,9 %, respectivamente.

Através do teste F para avaliar a significância do modelo, observou-se que para os sachês O-Buster e Oxyfree 504 A estes foram significativos no nível de confiança de 95 %. Nos dois casos, obteve-se um $F_{\text{calculado}}$ maior do que o valor do F_{tabelado} , conforme apresentado nas Tabelas 33 e 34, respectivamente. Contudo, foi observado que para o O-Buster obteve-se um valor de 97,67 para o $F_{\text{calculado}}$, cerca de 19 vezes maior que o F_{tabelado} (5,14), levando a conclusão que o modelo é altamente significativo, enquanto que para o Oxyfree 504 A obteve-se um valor pequeno para o $F_{\text{calculado}}$ (9,04). Já para o sachê desenvolvido na FEQ observou-se que o $F_{\text{calculado}}$ é duas vezes menor que o F_{tabelado} , mostrando a não significância do modelo adotado, conforme mostrada pela Tabela 35.

Através do teste F relacionando à falta de ajuste e ao erro puro (resíduos) observou-se pela Tabela 33 que o O-Buster apresentou um valor de 0,67 para o $F_{\text{calculado}}$ cerca de 10 vezes menor do que F_{tabelado} (6,61), confirmando então que não há falta de ajuste no modelo adotado. Para o Oxyfree 504 A (Tabela 34) pode-se observar condição inversa, onde o $F_{\text{calculado}}$ foi muito maior que o F_{tabelado} , confirmando a falta de ajuste do modelo linear para este tipo de sachê. Já para o sachê desenvolvido este teste F mostrou que o modelo não é significativo.

Pelo software STATISTICA foram determinados também os valores dos efeitos das variáveis independentes na variável resposta (constante da taxa de absorção de O_2) e a verificação de quais são estatisticamente significativas a partir da estimativa do erro puro. Nas Tabelas 36, 37 e 38 são mostrados os valores dos efeitos considerando os dados estatísticos: σ - erro padrão; t – (teste t, mede o tamanho do efeito em relação do erro padrão, quanto maior seu valor, maior a significância da variável); p – [probabilidade de significância baseado no t calculado ($p < 0,05$)] e L.C. limite de confiança com 95%.

Tabela 36. Valores dos efeitos das variáveis sobre a constante da taxa do sachê O-Buster, obtidos através do erro puro (0,003).

Fator	Efeitos	σ	t(6)	p	L.C.(- 95%)	L.C.(+ 95%)
Média	0,376	0,018	20,90	0,00	0,33	0,42
(1) T (°C)	0,519	0,040	12,96	0,00	0,42	0,62
(2) UR (%)	-0,323	0,040	-8,04	0,00	-0,43	-0,22
(1) e (2)	-0,252	0,040	-6,28	0,00	-0,36	-0,15

Tabela 37. Valores dos efeitos das variáveis sobre a constante da taxa do sachê Oxyfree, obtidos através do erro puro (0,003).

Fator	Efeitos	σ	t(6)	p	L.C.(- 95%)	L.C.(+ 95%)
Média	0,5199	0,0162	32,17	0,00	0,48	0,56
(1) T (°C)	0,6824	0,0360	18,93	0,00	0,59	0,78
(2) UR (%)	-0,7376	0,0361	-20,42	0,00	-0,83	-0,64
(1) e (2)	-0,2738	0,0361	-7,58	0,00	-0,37	-0,18

Tabela 38. Valores dos efeitos das variáveis sobre a constante da taxa do sachê desenvolvido, obtidos através do erro puro (0,0009).

Fator	Efeitos	σ	t(6)	p	L.C.(- 95%)	L.C.(+ 95%)
Média	0,0683	0,0094	7,232	0,001	0,044	0,093
(1) T (°C)	0,0446	0,0210	2,120	0,087	-0,009	0,099
(2) UR (%)	-0,0179	0,0211	-0,853	0,433	-0,072	0,036
(1) e (2)	0,0024	0,0211	0,115	0,913	-0,052	0,057

Pelos resultados apresentados nas Tabelas 36, 37 e 38 pode-se confirmar que apenas os sachês comerciais (O-Buster e Oxyfree 504 A) apresentaram uma variação estatisticamente significativa da constante da taxa de absorção. Através do valor do p (probabilidade de significância) confirma-se a significância de todos os efeitos para estes dois sachês comerciais, pois em todos os casos os valores de p foram menores que 0,05 (5%).

Para o sachê desenvolvido foi observado que apenas para a média dos resultados, cujo valor está em negrito, observa-se que o $p < 0,05$ considerado estatisticamente significativo, demonstrando que a constante da taxa de absorção não varia de forma significativa em função da temperatura ou da umidade relativa, ao contrário do que ocorreu para os outros sachês.

Para visualizar melhor a contribuição de cada variável estudada na constante da taxa de absorção de O_2 para cada tipo de absorvedor, são

apresentados nas Figuras 41, 42 e 43 os efeitos das variáveis através dos gráficos de Pareto (ou gráficos de barras).

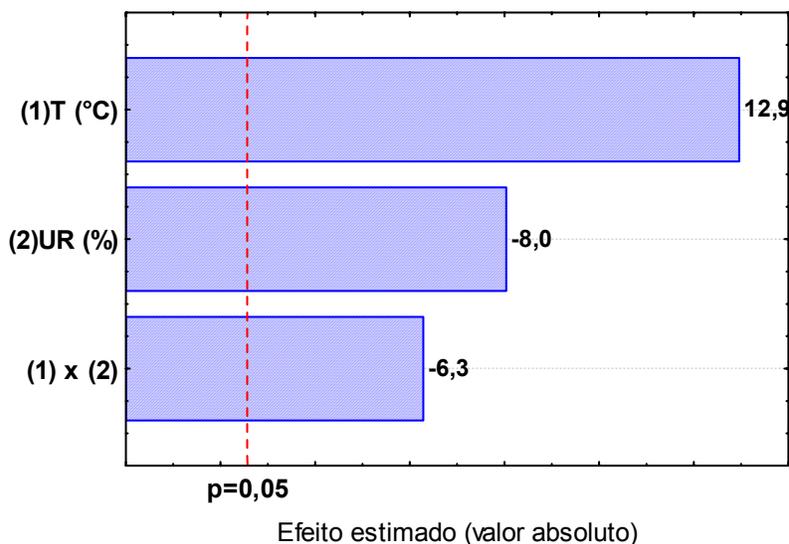


Figura 41. Gráfico de barras para os efeitos obtidos de cada variável: Temperatura e umidade relativa e de sua interação, na constante da taxa de absorção de O₂ pelo sachê O-Buster.

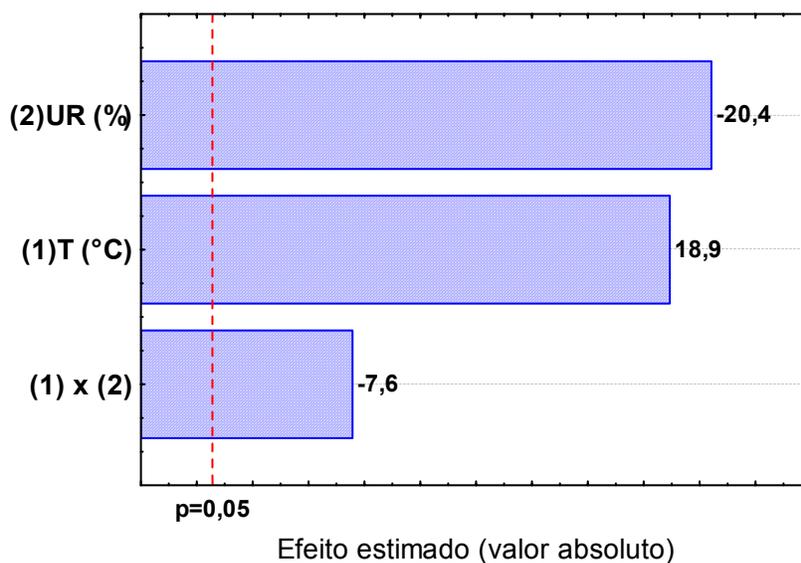


Figura 42. Gráfico de barras para os efeitos obtidos de cada variável: Temperatura e umidade relativa e de sua interação, na constante da taxa de absorção de O₂ pelo sachê Oxyfree 504 A.

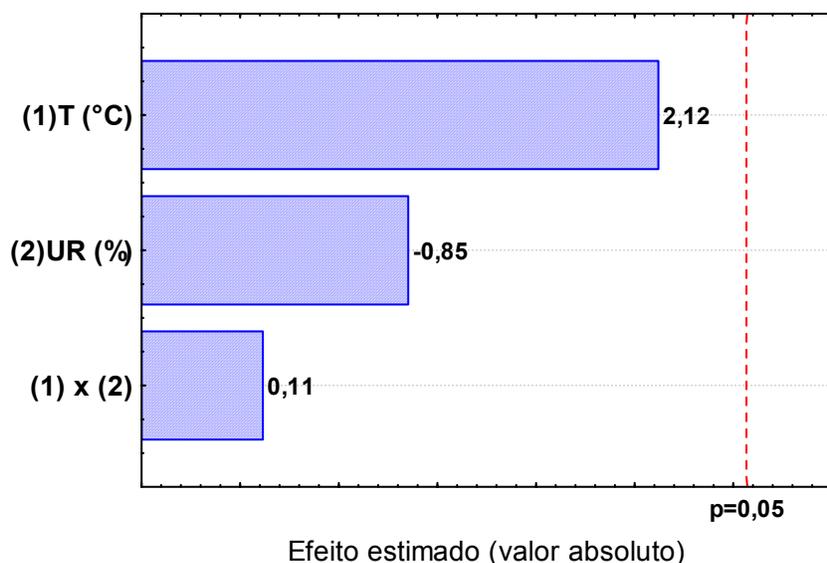


Figura 43. Gráfico de barras para os efeitos obtidos de cada variável: Temperatura e umidade relativa e de sua interação, na constante da taxa de absorção de O₂ pelo sachê Desenvolvido.

Observa-se pelas Figuras 41, 42 e 43 que os efeitos da T, UR e da interação entre elas foram significativos somente para os sachês comerciais O-Buster e o Oxyfree 504 A.

Observa-se na Figura 41 que a T apresenta uma influência significativa em relação à umidade relativa e o efeito de interação, isto é, a sua contribuição no aumento na constante da taxa de absorção de oxigênio é maior. Foi observado que ao se aumentar a temperatura de 4 para 37°C ocorreu um efeito positivo de 12,9, enquanto que para a UR e o efeito de interação (T x UR) a contribuição é negativa e com valores em módulo 8,0 e 6,3, respectivamente. Isto significa que um aumento na UR de 11% para 98% (Tabela 32) diminui a constante da taxa de absorção, sendo o mesmo observado para a interação entre as variáveis. Na Figura 42 pode-se observar que a UR e a T tiveram contribuições próximas em módulo (20,4 e 18,9, respectivamente), sendo o efeito da temperatura positivo.

As Figuras 44 A, B e C apresentam os gráficos que mostram o aumento da absorção de O₂ pelos sachês O-Buster, Oxyfree 504 A e desenvolvido, respectivamente, relacionando a capacidade de absorção de O₂ (V_{O₂abs.}) em

função do tempo durante 50 h de análise na maior parte dos ensaios. Através destes gráficos pode-se observar a variação dos dois parâmetros avaliados (capacidade de absorção e a constante da taxa de absorção de O₂), os quais são importantíssimos para garantir a eficiência e a qualidade do sachê ao produto embalado.

Pode-se observar pelas Figuras 44 A, B e C que o aumento da T de 4 para 37°C é significativo para a capacidade de absorção para os três tipos de sachê, enquanto que a mudança na UR (%) de 11 para 98% influenciou a constante da taxa de absorção de O₂ (dado pelo aumento da inclinação da curva nas primeiras horas de ensaio) apenas para os sachês comerciais.

É interessante notar que foi observado que na condição de T e UR de 23°C e 53% (linha verde) o sachê desenvolvido apresentou um comportamento diferenciado em relação aos sachês comerciais, apresentando uma maior capacidade de absorção de O₂ nesta condição. Contudo, o sachê desenvolvido apresentou uma constante da taxa de absorção de O₂ (ou seja, velocidade de absorção) inferior aos sachês comerciais nessa condição, mas que foi suficiente para atingir a capacidade mínima de 20 mL nas três primeiras horas, que está relacionada ao consumo rápido do oxigênio residual, prolongando a vida-de-prateleira do produto embalado (Figura 44 C).

Este resultado foi muito importante, pois demonstra que o absorvedor desenvolvido na FEQ apresenta uma maior capacidade e uma boa taxa de absorção em temperaturas próximas da ambiente (~25°C) e para alimentos com atividade da água (a_w) intermediária, condições estas que estão associadas á estocagem convencional destes alimentos, ao contrário das condições de alta temperatura e umidade relativa, para as quais os sachês comerciais apresentam melhores resultados. Como exemplo de aplicação do sachê desenvolvido, pode-se citar o produto comercial “*Jerked beef*”, cuja categoria era o objetivo principal do desenvolvimento do sachê absorvedor nesta dissertação.

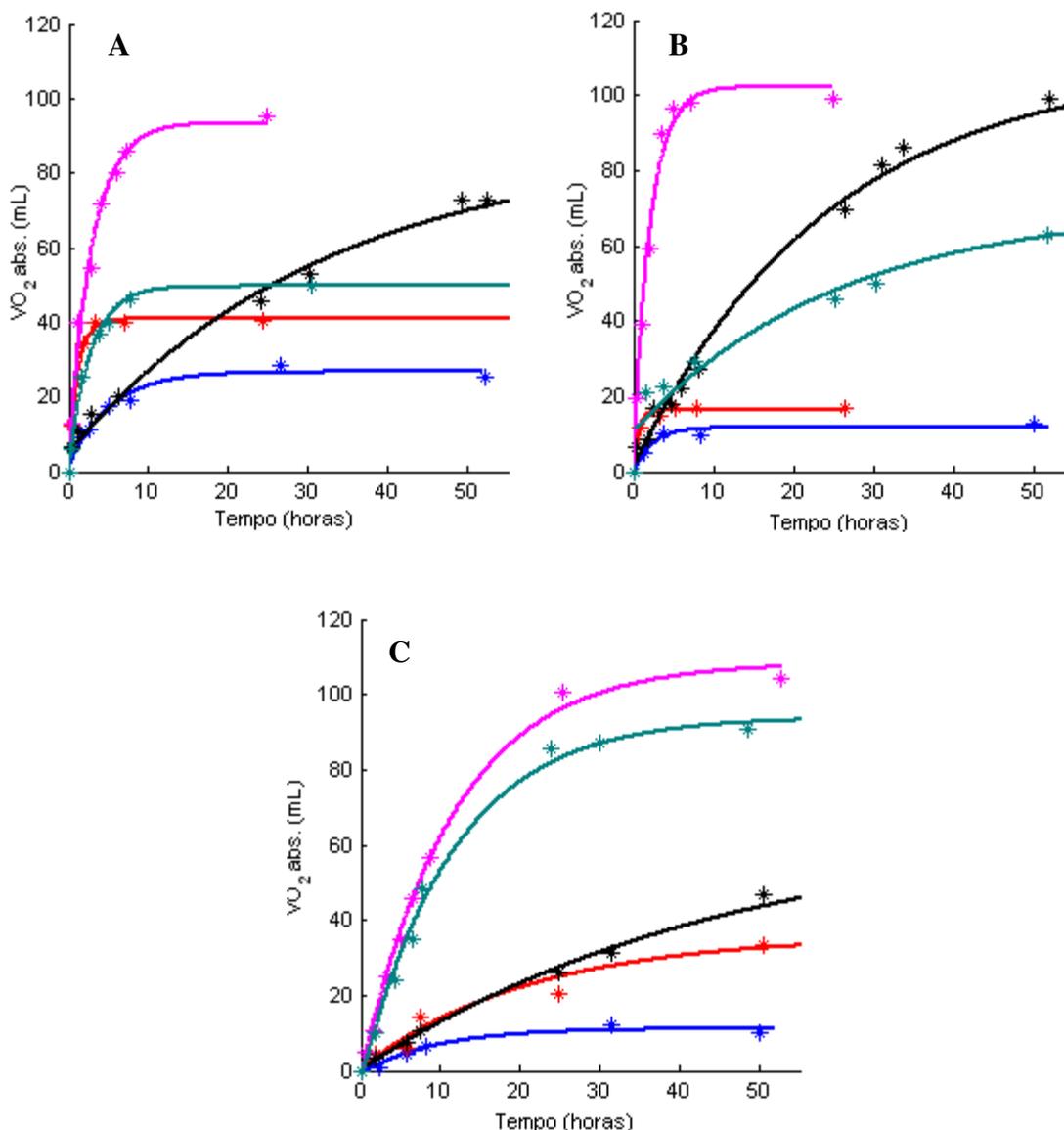


Figura 44. Gráfico dos sachês (A) O-Buster, (B) Oxyfree 504 A e (C) desenvolvido em laboratório. Nas 5 condições de T (°C) e UR (%): (—) 4°C e 11%, (—) 37°C e 11 %, (—) 4°C e 98%, (—) 37°C e 98% e (—) 23° C e 53%.

5.7 Estudo de Estabilidade dos Sachê Desenvolvidos

Na Tabela 39 são apresentados os resultados para o estudo de estabilidade dos sachês desenvolvidos que foram avaliados com o **ensaio do frasco emborcado** (seção 4.4.1). Observa-se que todos os sachês analisados

durante o período de 4 meses apresentaram, em média, uma capacidade de absorção de O₂ de 122 mL com desvio padrão de 6,4 mL, sendo sempre acima de 110 mL. Esse resultado demonstra que os sachês produzidos, embalados sob vácuo em embalagem laminada com folha de alumínio e estocados por 4 meses mantiveram sua eficiência, atestando uma boa estabilidade do sachê desenvolvido. Para os ensaios do 2º e 3º mês foi observado um desvio padrão médio um pouco maior, em torno 10 %, que deve estar associado a variações na produção dos sachês em bancada, a qual poderá ser consideravelmente reduzida na produção em escala industrial.

Comparando os valores obtidos para o absorvedor desenvolvido com o obtido para o sachê comercial da marca O-Buster, cujo valor está em negrito na Tabela 39 (118 ± 2 mL), observa-se que atingiu-se aproximadamente a mesma capacidade em 48 horas de análise. Portanto, pode-se concluir que o sachê desenvolvido apresentou uma boa estabilidade no período avaliado, mantendo capacidade de absorção de O₂ comparável à do sachê comercial O-Buster, projetado para uma capacidade mínima de absorção de 20 mL.

Tabela 39. Resultados de capacidade de absorção de O₂ após 48h de ensaio, obtidos no testes de estabilidade do absorvedor desenvolvido, durante 4 meses.

Mês	V_{O2abs} (mL) (48 h)
1º	119 (± 2)
2º	111 (± 8)
3º	138 (± 9)
4º	122 (± 4)
O-Buster	118 (± 2)

() *Estimativas dos desvios padrões para medidas em triplicata.*

6 CONCLUSÕES

Os ensaios de caracterização dos sachês comerciais O-Buster e Oxyfree 504 A e a análise das patentes sobre o tema foram importante ponto de partida para a realização dos estudos preliminares para o desenvolvimento de um absorvedor sachê.

Nos estudos iniciais a utilização de uma técnica mais simples, denominada técnica do frasco emborcado em água, permitiu a avaliação do desempenho dos sachês em desenvolvimento a $T = 25^{\circ}\text{C}$ e $\text{UR} = 100\%$, a um baixo custo e sem exigência de equipamento sofisticado, o que leva à recomendação de seu uso em estudos preliminares. Por meio dos estudos cinéticos realizados foram medidas a capacidade de absorção de O_2 num período de 24 h e calculados a constante da taxa de absorção de O_2 e o tempo para se atingir a capacidade mínima (20 mL) de absorção de O_2 pelo sachê.

A partir dos resultados das várias etapas realizadas para o desenvolvimento do sachê absorvedor de O_2 pôde-se otimizar as condições de confecção do sachê, ou seja, foram definidos os componentes, os procedimentos de preparo de cada componente, suas proporções mais adequadas e a porcentagem de umidade no sachê.

Pôde-se concluir através dos resultados do estudo da influência da temperatura e da umidade relativa no desempenho dos absorvedores (desenvolvido e comerciais), conduzido por meio de Cromatografia Gasosa, técnica mais cara e precisa, que a umidade relativa foi para todos a variável de maior influência na capacidade de absorção de O_2 e que a temperatura foi o fator mais significativo para a constante da taxa de absorção de O_2 , para o sachê O-Buster.

Através das superfícies de resposta foi possível determinar as condições de temperatura e umidade relativa para as quais os absorvedores apresentaram melhor desempenho quanto à capacidade de absorção de O_2 : 37°C e $98\% \text{ UR}$ para os absorvedores comerciais e para o sachê desenvolvido foi observado um comportamento diferenciado, pois na condição de 23°C e $53\% \text{ UR}$ obteve-se uma

maior capacidade de absorção de O₂ (85,5 mL), muito superior às obtidas nestas condições para os sachês O-Buster e Oxyfree 504 A (45,6 e 45,7 mL, respectivamente).

Comparando o ajuste das curvas cinéticas obtidas pelas análises com frascos emborcados em água e por cromatografia gasosa (CG), pode-se concluir que não foi observada diferença no ajuste das curvas, pois todas apresentaram altos coeficientes de correlação que variaram entre 0,95 – 0,99. Portanto, pode-se concluir que ambas as técnicas apresentaram uma boa precisão e exatidão nos resultados que permitiram avaliar tanto a capacidade quanto a constante da taxa de absorção de O₂, o que leva à indicação da técnica de frascos emborcados em água ou em soluções salinas, realizada em câmaras com controle de temperatura, por ser muito mais simples, de menor custo e rápida, como uma alternativa à técnica de Cromatografia Gasosa pelo menos em estudos preliminares com absorvedores de oxigênio.

O estudo de estabilidade realizado durante 4 meses mostrou que os sachês mantiveram a sua eficiência na absorção de oxigênio no período considerado.

O objetivo do trabalho foi alcançado porque o sachê desenvolvido se mostrou adequado para alimentos com atividade de água entorno de 0,5 a 0,80 e que são conservados em temperatura ambiente, condições que são próximas àquelas utilizadas para carnes do tipo “*Jerked beef*”, produto alvo do absorvedor a ser desenvolvido nesta dissertação, e que os sachês comerciais testados parecem não atender adequadamente.

A viabilidade da aplicação comercial do produto desenvolvido depende ainda de um estudo técnico-econômico para avaliação detalhada de custos, tendo-se claro que se terá que competir em escala mundial, pois as empresas nacionais usuárias de sachês absorvedores de oxigênio são exportadoras e realizam operações *draw-back* em que são isentas de qualquer imposto na importação destes materiais, o que significa que somente custos muito baixos de produção podem viabilizar a nacionalização.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo com a mesma composição do sachê definido neste trabalho, avaliando a influência da Temperatura e Umidade Relativa, em condições próximas ao ponto otimizado apresentado pela superfície de resposta mas agora através de um planejamento fatorial composto.
- Avaliação prática da aplicação do sachê absorvedor de oxigênio em produtos alimentícios estocados em temperatura ambiente e com atividade de água (a_w) de 0,5 a 0,8.
- Realização de estudo com sachê absorvedores de O_2 produzidos com a utilização de diferentes filmes permeáveis ao gás oxigênio, avaliar o efeito da difusão do oxigênio no desempenho do sachê.
- Realização de um estudo de estabilidade por um período maior de tempo para determinação da validade do sachê e comparar com o sachê comercial que geralmente possui um prazo de validade de 1 ano e meio.
- Realização de um estudo para avaliar a geração de gás hidrogênio (H_2) e geração/consumo de dióxido de carbono (CO_2) pelo sachê absorvedor de oxigênio ao longo do ensaio.
- Realizar a preparação do sachê em atmosfera normal e verificar o comprometimento da atividade do mesmo em comparação aos produzidos em atmosfera inerte.
- Realização de estudo técnico-econômico para avaliação detalhada de custos.

8 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABE, Y.; KONDOH, Y. Oxygen absorbers. In: BRODY, A. L. ***Controlled/Modified atmosphere/vacuum packaging of food***. Estados Unidos, Food e Nutrition Press, Inc. Cap.9, p.149 -158, 1989.

ALVES, R.M.V. ***Absorvedores de oxigênio***. CETEA/Informativo: Campinas, v.4, n.2, p.6-7, 1992.

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

BONATO, P.S. Cromatografia Gasosa. In: COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L.; BONITO, P.S. ***Fundamentos de Cromatografia***. Campinas, SP, Editora da Unicamp, Cap.8, p.203 -270, 2006.

BOBBIO P.A.; BOBBIO, F. ***Química do Processamento de alimentos***. Campinas, SP, Unicamp, Fundação Cargill, 232p, 1984.

BRAATHEN, P. C. Combustão de uma vela para medir o teor de oxigênio do ar. ***Química Nova na Escola***, n.12, p.43-45, 2000.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução RE nº 1, de 29 de julho de 2005. Aprovado pela Portaria nº 593, de 25 de agosto de 2000. ***Autorizar ad referendum, Publicação do guia para a realização de estudos de estabilidade***. Diário Oficial da União; Poder Executivo. Disponível em: <<http://e->

legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=18109&word>, acesso em 11 mar. 2008.

BRASIL. Ministério da Agricultura e do Abastecimento. Portaria nº574, de 08/12/1998. Regulamento Técnico de identidade e Qualidade de carne bovina salgada curada dessecada ou Jerked Beef. Instrução Normativa nº22, de 31/07/2000.

BRODY, A.L. What's the hottest food packaging technology today? ***Food Technology***, v.55, n.1, p.82-84, 2001a.

BRODY, A.L.; STRUPINSKY, E.R.; KLINE, L.R. ***Active Packaging for Food applications***. Boca Raton: CRC Press LLC, 2001b, 218 p.

CABRAL, A.C.D., MADI, L.F.C., SOLER, R.M., ORTIZ, S.A. ***Embalagens de produtos alimentares***. Fundação de estudos agrários Luiz de Queiros – FEALQ, 1983.

CASTRO, A. G, POUZADA, A. S. ***Embalagens para indústria alimentar***. Lisboa: Instituto Piaget, Portugal, 2003, 609p.

CHARLES, F.; SANCHES, J. GONTARD, N. Absorption kinetics of oxygen and carbon dioxide scavengers as part of active modified atmosphere packaging. ***Journal of Food Engineering***, v.72, p.1-7, 2006.

CHING, T.Y.; GOODRICH, J.; CAI, A.; YANG, H. "Tasteless oxygen scavenging polymers" a new platform Technology for food packaging based on controlled oxidation. Oxygen absorbers 2001 and Beyond Conf. Proceedings, 2000.

Disponível em: < http://www.cpchem.com/enu/docs_osp/Tastelessdoc.pdf>, acesso em 20 de Jan. 2007.

CRUZ, R.S.; SOARES, N.F.F.; ANDRADE, N.J. Efficiency of oxygen-absorbing sachets in different relative humidities na temperatures. ***Ciências e Agrotecnologia***, v.31, n.6, p.1800-1804, 2007.

CULLEN, J.S.; VAYLEN; N.E. Oxygen-absorbing package, composition and method of formulation thereof. US pat. 4,992,410, 12, Fev. 1991.

CUTTER, C.N. Microbial control by packaging: a review. ***Critical Reviews in Food Science and Nutrition***, v.42, n.2, p.151-161, 2002.

Database of zeolite structures. Disponível em: <<http://www.iza-structure.org/databases/>>, acesso em 15 Abril 2007.

DELDUCA; G. R.; DEYO; A.E.; LUTHRA; V.K.; WU; W.P. **Oxygen scavenger accelerator**. US pat. 6,508,955. 21, Jan. 2003.

DELDUCA; G. R.; DEYO; A.E.; LUTHRA; V.K.; WU; W. P. **Methods of using an oxygen scavenger**. US pat. 6,926,846. 9, Agos. 2005.

Didai tecnologia Ltda. Sachês absorvedores de oxigênio. Disponível em: <<http://www.didai.com.br>>, acesso em 10 Jan. 2007.

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

FOOD CHEMICALS CODEX. Food and Nutrition Board. Institute of Medicine. National Academy of Science. Washington, D.C. 1996.

GARCIA, E.E.C; PADULA, M.; SARANTÓPOULOS, C.I.G.L. **Embalagens Plásticas: Propriedade de barreira**. Campinas: CETEA/ITAL, 1989, 44p.

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, 1999.

GORDON, L.R. **Food packaging principles and practice**. 2 ed. Boca Raton, FL: CRC PRESS, 1993.

GUERREIRO, L. Atmosfera modificada. Dossiê Técnico: Rede de Tecnologia do Rio de Janeiro - 2006. Disponível em: < <http://www.sbrt.ibict.br.>>, acesso em 2 Fev. 2007.

GRATTAN, D. W.; GILBERG, M. Ageless oxygen absorber: Chemical and Physical Properties. **Studies in Conservation**, v.39, n.3, p. 210-214, 1994.

GUTIÉRREZ, M.T.O. Zeolitas - Características y Propiedades. Disponível em: <[http://www.ua.es/grupo/lma/web%20cyted/publicaciones/cyted%20librotallerV/II.1%20Teresa%20Olguin\(PDF\).pdf](http://www.ua.es/grupo/lma/web%20cyted/publicaciones/cyted%20librotallerV/II.1%20Teresa%20Olguin(PDF).pdf)>, acesso em 20 Abril 2007.

HANLON, J. F. **Handbook of Package Engineering** – Ed. Mc Graw-Hill Book Company- New York, 4 ed., 1972.

HERNANDEZ, R. J.; GIACIN, J. R. Factors affecting permeation, sorption, and migration processes in package-product system. In: TAUB, I.A.; SINGH, R.P. **Food storage stability**. CRC Press LLC, Estados Unidos, Cap. 10, p. 269-324, 1998.

HERNANDEZ, R.J.; SELKE, S.E.M.; CULTER, J.D. **Plastics Packaging: Properties, processing, applications and regulations**. Munich: Hanser, Cap. 14, p.313-350, 2000.

HONG, S. I.; PARK, W. S. Use of color indicators as an active packaging system for evaluating kimchi fermentation. **Journal of Food Engineering**, n.46, p.67-72, 2000.

KERRY, J. P.; O'GRADY, M. N.; HOGAN, S. A. Past, current and potential utilisation of active and intelligent packaging systems for meat and muscle-based products: A review. **Meat Science**, v.1, n.74, p.113-130, 2006.

KRUIJF, N.; VAN BEEST, M.; RIJK, R.; SIPILÄINEN-MALM, T.; LOSADAS, P.P.; DE MEULENAER, B. Active and intelligent packaging: applications and regulatory aspects. **Food Additives and Contaminants**, v.19, Supplement, p.144-162, 2002.

LABUZA, T.P.; BREENE, W.M. Applications of "active packaging" for improvement of shelf-life and nutritional quality of fresh and extended shelf-life foods. **Journal Food Processing & Preservation**. v.13, p.1-69, 1989.

MCKEDY; G.E. **Oxygen absorber**. US pat. 5,262,375. 16, Nov. 1993.

MCKEDY; G.E. **Oxygen absorber**. US pat. 6,248,690. 19, Jul. 2001.

MCKEDY; G.E. **Oxygen absorber**. US pat. 6,436,872. 20, Agos. 2002.

MILTZ, J.; PERRY, M. Evolution of the performance of iron-based oxygen scavengers, with comments on their optimal applications. **Packaging Technology and Science**, v.18, n.1, p.21-27, 2005.

MOURA, R. A., BANZATO, J. M. **Embalagem: acondicionamento, unitização & containerização**. São Paulo: Instituto de Movimentação de materiais do Brasil, 1990, 354p.

NAKAHIRA, A.; NISHIMURA, S.; ARITANI, H.; YAMAMOTO, T.; UEDA, S. Synthesis of Fe-substituted Al-mordenites by hydrothermal method. **Journal of Materials Science**, n.36, p.1885-1889, 2001.

NOGUEIRA, F.C.C. **Caracterização de filme ativo polimérico com absorvedor de oxigênio para uso em embalagem**. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2005. Dissertação (Mestrado)

NETO, B.B; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas, SP, Editora da Unicamp, 2003.

OLIVEIRA, L. M. Embalagens ativas e inteligentes para produtos cárneos. CETEA/Informativo, Campinas, V.28, n.329, p.54-64, 2004.

OTSUKA, S.; MORIYA, T.; KOMATSU, T.; KATADA, A. US pat. 4,579,223. Abr. 1, 1986.

OZDEMIR, M.; FLOROS, J. D. Active food Packaging Technologies. ***Food Science and Nutrition***, n. 44, p. 185-193, 2004.

POPPI, R. Apóstila: Módulo 2 – Espectrometria Molecular. Química analítica III, 1º Semestre de 2008. Departamento de Química Analítica (IQ) UNICAMP.

ROONEY, M.L. ***Overview of active food packaging***. In: ROONEY, M.L. Active food packaging. (Ed.) London: Blackie Academic & Professional, Cap.1, p.1-37, 1995.

SANTOS, F. M. C., PERES L, SARANTÓPOULOS, C.I.G.L. ***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.; ALVES, R.V.; OLIVEIRA, L.M.; GOMES, T.C. ***Embalagens com Atmosfera Modificada***. Campinas: CETEA/ITAL, 1996.

SARANTÓPOULOS, C.I.G.L.; FERNANDES, T. CETEA-Informativo, ***Embalagens ativas: Uma nova geração de embalagens para frutas e hortaliças***.Campinas, v.13, n.3, p.4-6, 2001.

SARANTÓPOULOS, C.I.G.L.; OLIVERIA, 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. 297p.

SARANTÓPOULOS, C.I.G.L. Curso de embalagens plásticas flexíveis propriedade e qualidade: Barreira a gases. Campinas: CETEA/ITAL, 2007.

SELMAN, J.D. Time-temperature indicators. In: ROONEY, M.L. **Active food packaging**. Glasgow: Chapman & Hall, Cap.10, p. 215-237, 1995.

SILVEIRA, M.F.A. **Filme antimicrobiano incorporado com ácido sórbico na conservação na massa de pastel**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2005. Tese (Doutorado).

SUPPAKUL, P.; MILTZ, J.; SONNEVELD, K.; BIGGER, S.W. Active Packaging Technologies with an Emphasis on Antimicrobial Packaging and its Applications. **Journal of Food Science**, v.68, n.2, p. 408-420, 2003.

SMITH, J. P.; RAMASWAMY, H. S.; SIMPSON, B. Developments in food packaging technology. Part II: Storage aspects. **Trends in Food Science & Technology**, v.1, n.5, p.111-118, 1990.

SMITH, J.P.; HOSHINO, J.; ABE, Y. Interactive packaging involving sachet technology. In: ROONEY, M.L. **Active food packaging**. Glasgow: Chapman & Hall, Cap. 6, p.143-173, 1995.

SKOOK, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de análise instrumental**. Porto Alegre, RS, Bookman, 2002.

TAKAHASHI, H.; KOMATSU, T.; INOUE, Y. **Oxygen absorbent**. US pat. 4,524,015. 18, Jun. 1985.

TEWARY, G.; JAYAS, D.S.; JEREMIAH, L.E.; HOLLEY, R.A. Absorption kinetics of oxygen scavengers. *International Journal of Food Science and Technology*, v.37, p.209-217, 2002.

TREVISAN, M. G.; POPPI, R. J. Química analítica de processos. *Química Nova*, São Paulo, v.29, n.5, p.1065-1071, 2006.

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

VERMEIREN, L.; HEIRLINGS, I.; DEVLIEGHIERE, F.; DEBEVERE, J. *Oxygen, ethylene and scavengers*. In: AHVENAINEN, R. Novel Food Packaging Technique. Boca Raton, FL: CRC PRESS, Cap.3, p.22-49, 2003.

VERMEIREN, L., DEVLIEGHIERE, F.; VAN BESST, M.; KRUIJF, N.; DEBEVERE, J. Developments in the active packaging of food. *Trends in Food Science & Technology*, v.10, p.77-86, 1999.

YAM, K.L.; TAKHISTOV, P.T.; MILTZ, J. Intelligent Packaging: Concepts and Applications. *Journal Food Science*, v.70, n.1, p.R1-R10, 2005.

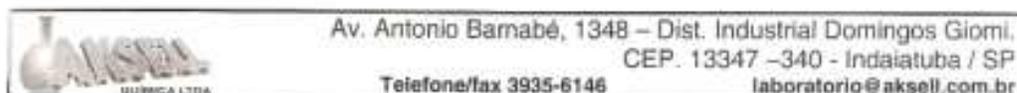
WAKAMATSU; S.; KOMATSU; T.; INOUE; Y.; HARIMA; Y. **Oxygen absorbent packet**. US pat. 4,667,814. 26, Maio 1987.

YOSHIKAWA, Y.; AMEMIYA, A.; KOMATSU, T.; INOUE, Y.; YUYAMA, M. **Oxygen absorbent**. US pat. 4127503. 2,8, Nov. 1978.

Referências Bibliográficas

YOSHIKAWA; Y., NAWATA; T., AMEMIYA; A., KOMATSU; T., INOUE; Y., YUYAMA; M., **Oxygen absorbent**, 1980. US pat. 4,192,773. 11, Mar. 1980.

ANEXO I - CERTIFICADO DE PUREZA E PROCEDÊNCIA DE ALGUNS DOS COMPONENTES DO SACHÊ ABSORVEDOR DE O₂ DESENVOLVIDO EM LABORATÓRIO



CERTIFICADO DE ANÁLISE

FERRO REDUZIDO # 325 FCC
PA.FER.02

Fórmula Molecular: Fe	Peso Molecular: 55,85
Lote: 10	Cliente: Lilian Rodrigues
Data de Fabricação: 15/12/2006	Data de Validade: 15/06/2007

Testes analíticos	Especificações	unid.	Resultados
Identificação	Ferro	-	Positiva
Teor de Pureza	Mín. 96,0	%	99,71
Insolúveis em ácidos (H ₂ SO ₄)	Máx. 1,25	%	0,31
Granulometria (Mesh 325)	Retém máx. 5	%	2,11
Chumbo (Pb)	Máx. 10	ppm	< 10
Arsênio (As)	Máx. 8	ppm	< 8
Mercúrio (Hg)	Máx. 5	ppm	< 5
Aspecto:	<i>Pó cinza, fino e isento de partículas estranhas.</i>		<i>Corresponde</i>

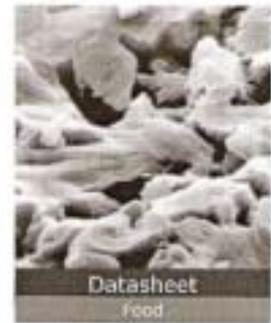

Laboratório CQ



NORIT Datasheet

Electronic Version

NORIT PK 0,25-1



NORIT PK 0,25-1 is a granular activated carbon suitable for the purification of potable alcohol. NORIT PK 0,25-1 is produced by steam activation.

NORIT PK 0,25-1 meets the requirements of the US Food Chemicals Codex (5th edition, 2004).

SPECIFICATIONS

Iodine number	min. 600	-
Particle size > 1.00 mm	max. 10	mass-%
Particle size < 0.250 mm	max. 5	mass-%

GENERAL CHARACTERISTICS

Iodine number	700	-
Methylene blue adsorption	11	g/100 g
Total surface area (B.E.T.)	775	m ² /g
Apparent density	325	kg/m ³
Density backwashed and drained	290	kg/m ³
Effective size D ₁₀	0,3	mm
Uniformity coefficient	1,9	-
Ash content	15	mass-%
pH	alkaline	-
Moisture (as packed)	2	mass-%

Document No.

PK251

Product / Application

Granular activated carbon

Version

20 October 2006

NORIT Nederland B.V.

Nijverheidsweg-Noord 72
P.O. Box 105
3800 AC Amersfoort
The Netherlands

T: +31 (0)33 4648911
F: +31 (0)33 4617429
I: www.norit-ac.com
E: sales@norit.com



ANEXO II – MATERIAIS E MÉTODOS: FLUXOGRAMA DAS ETAPAS PARA O DESENVOLVIMENTO DO SACHÊ

