

15º Congresso Brasileiro de Polímeros
27 a 31 de outubro de 2019

EMBALAGEM ATIVA DE PEBD COM ANTIOXIDANTES PROVENIENTES DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS: AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE, MECÂNICA E ÓTICA.

Vanessa M. B. Ramos^{1*}, Ruth Marlene C. Santana²

1, 2 - PPG3M – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS * vanessa.machadoramos@gmail.com

Resumo: As embalagens ativas antioxidantes apresentam-se como uma nova tendência no setor de embalagens alimentícias, pois liberam ou absorvem substâncias para o alimento embalado ou para o meio ambiente, prolongando a *shelf life* do produto. O objetivo da pesquisa foi avaliar as propriedades de superfície, mecânicas e óticas de embalagens ativas de PEBD utilizando antioxidantes naturais provenientes do resíduo da indústria vitivinícola e cervejeira. Os antioxidantes usados (natural e sintético) em solução foram incorporados no filme pelo processo de *coating* e posterior secagem. Os filmes contendo recobrimento foram comparados com antioxidante sintético (ácido ascórbico). A presença dos grupos funcionais dos antioxidantes na superfície da amostra foi verificada pelas técnicas de FTIR e ângulo de contato. Os filmes com recobrimento apresentaram alongamento no escoamento inferior ao filme puro de PEBD. A propriedade ótica avaliada também foi influenciada pelo processo de *coating*. Os resultados deste estudo indicam que os filmes com antioxidantes naturais avaliados, apresentam propriedades semelhantes aos com antioxidante sintético.

Palavras-chave: Antioxidante Natural - Embalagem ativa – Resíduo agroindustrial – PEBD

Active LDPE packing with natural antioxidants from agro-industrial residues: Evaluation of surface, mechanical and optical properties

Abstract: Antioxidant active packaging is a new trend in the food packaging industry because it releases or absorbs substances into the packed food or into the environment, prolonging the shelf life of the product. The main of the research was to evaluate the surface, mechanical and optical properties of active LDPE packaging, using natural antioxidants from the winery and barley husks agroindustrial waste. The antioxidants used (natural and synthetic) in solution were incorporated into the film by the coating process and subsequent drying. The films containing coating were compared with synthetic antioxidant (ascorbic acid). The presence of antioxidant functional groups was verified by FTIR and contact angle technique. Films coated with natural and synthetic antioxidants presented lower elongation at yield than pure LDPE film. The coating process also influenced the optical properties. The results indicate that the use of natural antioxidant coatings from the winery and barley husks agroindustrial waste, presents similar properties to a synthetic antioxidant coating film.

Keywords: Natural Antioxidant – Active Packing – Agroindustrial waste - LDPE

Introdução

As novas tecnologias em embalagens têm como objetivo sua interação com o produto alimentício, no sentido de modificar ou manter parâmetros para melhorar a qualidade do produto embalado durante sua vida útil [1-2]. Entre as inovações nesta área encontram-se as embalagens ativas, que consistem na incorporação de componentes na embalagem, que liberam ou absorvem substâncias para o alimento embalado ou para o meio ambiente, prolongando sua *shelf life* [2]. Entre as embalagens ativas mais importantes estão os antioxidantes, que removem qualquer oxigênio residual presente na embalagem ou melhoram propriedades de barreira, agindo como uma

barreira ativa [1]. Sua utilização também permitem a produção de alimentos com menor adição de antioxidantes, ajudando a evitar alergias relacionadas à ingestão de conservantes [3].

Os antioxidantes sintéticos são os aditivos mais utilizados para prevenir e retardar o processo de oxidação. Entretanto os aditivos sintéticos têm despertado preocupações e restrições em seu uso por conta de seus efeitos toxicológicos, levando a um aumento no interesse em antioxidantes naturais [4]. O uso de resíduos agroindustriais como fonte de antioxidantes naturais tem despertado interesse econômico e ambiental, pois são ricos em compostos bioativos e antioxidantes. Os resíduos da produção de vinhos, como sementes e cascas da uva, são ricos em compostos fenólicos, responsáveis por sua alta atividade antioxidante. Os flavonóides são os compostos fenólicos mais abundantes em cascas de uva, enquanto as sementes de uva são ricas em flavan-3-ol [5-6]. Além dos resíduos provenientes da indústria vitivinícola, a casca de cevada é um produto residual obtido na indústria cervejeira, que contém polifenóis (flavonoides) presentes essencialmente na casca de cevada e lúpulo. Extratos de compostos fenólicos com alta atividade antioxidante podem ser obtidos destes resíduos através de um processo de extração e utilizados como forma de aditivos em filmes poliméricos para embalagens ativas [7-8].

Desta forma, observando o crescimento e potencial uso de resíduos agroindustriais como fonte de antioxidantes naturais em embalagens ativas, o objetivo desta pesquisa é avaliar as propriedades de superfície, mecânicas e óticas de embalagens ativas de PEBD utilizando antioxidantes naturais provenientes do resíduo da indústria vitivinícola e cervejeira.

Experimental

Para desenvolvimento das embalagens ativas foi utilizado um grade de PEBD para embalagens flexíveis e foram coletados dois tipos diferentes de resíduos da agroindústria para extração de antioxidantes naturais (AN) e um tipo de antioxidante sintético (AS) para fins comparativos. O resíduo vitivinícola foi fornecido por uma vinícola de pequeno porte de Bento Gonçalves-RS, na qual utilizam a uva Isabel, e o resíduo da indústria cervejeira foi fornecido por uma cervejaria artesanal de grande porte em Porto Alegre-RS. O antioxidante sintético utilizado foi o ácido ascórbico da Adicel Ind. e Com. Ltda. em sua forma pura, sem necessitar extração prévia para obtenção do extrato antioxidante.

Extração dos antioxidantes do resíduo vitivinícola

O resíduo vitivinícola (mistura de sementes e cascas) foi submetido à secagem em estufa, com circulação de ar a 60°C por 24h e posteriormente macerado. Para extração dos antioxidantes *flavonóis e flavan-3-ol*, foi utilizada uma solução de etanol 75% na proporção de 1 bagaço:5 solvente (m/v), sob agitação mecânica constante a temperatura ambiente e protegidos da luz por 48h. O extrato foi filtrado, com papel de filtro qualitativo, e o filtrado obtido foi concentrado em evaporador rotativo a 65°C. A metodologia foi adaptada de Selani et al. (2011) [5] e Palacios (2019) [9].

Extração dos antioxidantes do resíduo da casca de cevada

O resíduo da casca da cevada foi submetido à secagem em estufa, com circulação de ar forçada a 60°C por 24h. A quantidade de 40g do resíduo foi submetida a hidrólise com solução de H₂SO₄ 3% por 15 min a 130°C, na proporção 1 sólido:8 solvente (m/v). Os sólidos foram separados por filtração e deslignificados com uma solução de NaOH 6,5% por 60 minutos a 130°C, na proporção de 1 sólido:10 de líquido (m/L). A solução foi filtrada e os compostos fenólicos foram extraídos da fase líquida com acetato de etila, na razão de 1 extrato:3 solvente (v/v). O acetato de etila foi removido em evaporador rotativo à 85°C, de acordo com metodologia proposta por. Pereira et al. (2012) [8].

Extrusão de Filme e Processo de Coating

A amostra de PEBD, com índice de fluidez 2,7 g/10min - 190°C/2,16 kg e densidade 0,923 g/cm³ foi realizada a extrusão de um filme padrão de 140 µm, em uma extrusora AX Plásticos - Mini Extrusora AX DR 16:40. O filme padrão de PEBD foi submetido a um processo de recobrimento superficial (*coating*), utilizando metodologia adaptada de Pereira et al. (2011) [7]. Neste processo inicialmente a superfície do filme foi limpa com acetona e modificada superficialmente com um tratador corona de bancada Tantec – EST-Eletrical Surface Treatment para atingir uma tensão superficial do filme em 42 dyn/cm. Posteriormente o filme foi submerso durante 48h em 3 soluções diferentes, cada uma contendo 50mL do antioxidante extraído e 300mL de acetato de etila para evaporação. Após o processo de *coating*, as amostras foram secas em estufa à 30°C durante 24h.

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para a investigação da natureza das espécies de superfície das amostras com e sem recobrimento superficial. Foram coletados espectros no módulo ATR, sob fluxo de nitrogênio em um espectrofotômetro Thermo Scientific-Nicolet iS50 FTIR, utilizando seu respectivo acessório Is50 ATR. Os espectros foram coletados com 32 varreduras e com uma resolução de 2,0 cm⁻¹.

Ensaio de superfície, Ótica e Mecânica

As análises de ângulo de contato da superfície das amostras foram realizadas de acordo com a norma ASTM D5946, no equipamento da marca Tantec, modelo CAM-PLUS. Os corpos de prova foram climatizados por 40h, a temperatura de 23 ± 2°C, de acordo com a norma ASTM D618.

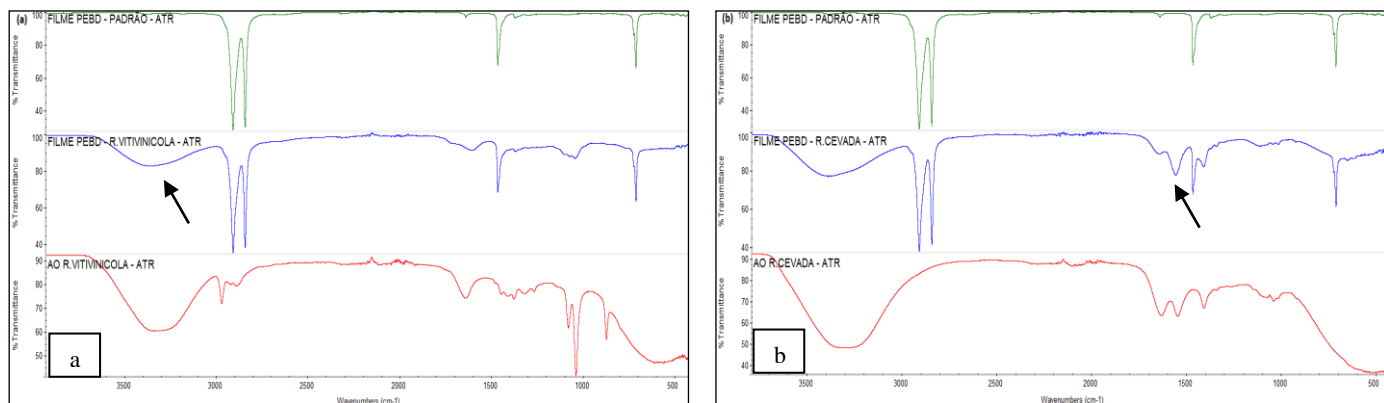
A propriedade ótica avaliada foi a determinação do brilho nas amostras foi realizada de acordo com a norma ASTM D-2457 utilizando o ângulo de 45°.

O ensaio de tração foi realizado nos filmes com o objetivo de avaliar se ocorreu alguma mudança no desempenho mecânico. O ensaio foi realizado no dinamômetro Instron, modelo 5900R de acordo com a norma ASTM D-882, com distância entre as garras de 50 mm e velocidade de ensaio de 500 mm/s.

Resultados e Discussão

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Na Fig.1 (a), (b) e (c) estão representados os espectros dos filmes antes e após o processo de *coating* com os extratos de antioxidantes naturais e sintéticos.



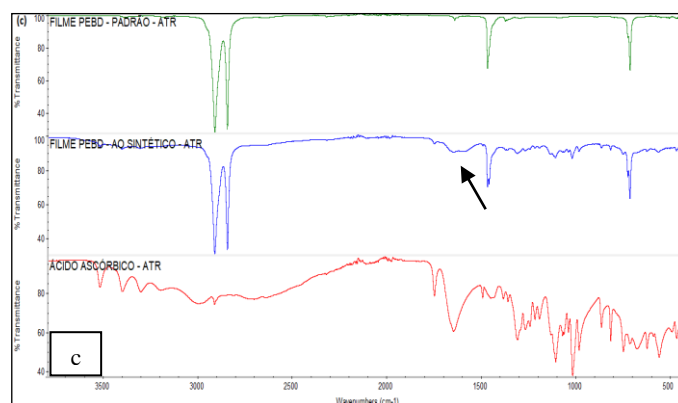


Figura 1. Espectros de FTIR do: (a) AO resíduo vitivinícola e Filmes de PEBD padrão e com *coating*, (b) AO resíduo casca de cevada e Filmes de PEBD padrão e com *coating* e (c) AO sintético ácido ascórbico e Filmes de PEBD padrão e com *coating*.

O espectro FTIR para o filme padrão de PEBD, apresentou uma banda em 2925cm^{-1} e 2843cm^{-1} , relacionados as vibrações assimétricas e simétricas de ($-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$). Os espectros dos filmes com *coating* do extrato do resíduo vitivinícola e resíduo da cevada apresentam a banda na região a 3500 cm^{-1} , atribuída ao estiramento (OH) presente na água utilizada na preparação dos extratos. O Filme PEBD+AO Resíduo Vitivinícola apresentou bandas em 1050cm^{-1} , atribuídas a ligação (C-OH) de álcool primário, podendo estar associada a resquícios de etanol do processo de evaporação. O Filme PEBD+AO Resíduo Casca de Cevada, apresentou uma banda em 1600cm^{-1} , atribuídas a ligação (C=C), representando vibrações de grupos aromáticos presente nos flavonóides, composto antioxidante presente na casca da cevada. O Filme PEBD+AO Sintético, apresentou uma banda pronunciada em 1645cm^{-1} , atribuídas a ligação (C=C) presente na estrutura do ácido ascórbico e em 1750cm^{-1} , referente a ligação C=O de ésteres, grupo funcional também presente na sua estrutura. A sobreposição dos espectros, demonstra que tanto os extratos de antioxidantes naturais como o sintético, ficaram retidos na superfície dos filmes.

Na Tabela 2 são apresentados os resultados dos ensaios de Ângulo de Contato, Brilho 45° e e na Tabela 3 os de Tração na Direção da Máquina (DM) e Direção Transversal (DT).

Tabela 2I. Resultados de Ângulo de Contato e Brilho 45° das amostras avaliadas.

Amostra	Ângulo de Contato ($^\circ$)	Brilho 45° (%)
Filme PEBD	$92,1 \pm 3,4$	$54,9 \pm 1,6$
Filme PEBD + AO Sintético Ácido Ascórbico	$89,1 \pm 6,1$	$34,9 \pm 2,6$
Filme PEBD + AO Resíduo Vitivinícola	$76,2 \pm 10,1$	$36,1 \pm 0,9$
Filme PEBD + AO Resíduo de Casca de Cevada	$53,5 \pm 13,9$	$32,7 \pm 0,9$

Os resultados da Tabela 2 apresentam uma diminuição da tensão superficial nos filmes que foram tratados com *coating* de antioxidantes naturais. O resultado de ângulo de contato assim como os espectros de FTIR, demonstram que a superfície dos filmes com antioxidantes do Resíduo Vitivinícola e da Casca de Cevada apresentam grupos funcionais polares, encontrados na estrutura química dos flavonoides.

A amostra de Filme PEBD apresentou Brilho 45° superior as amostras com recobrimento e as amostras Filme PEBD+AO Sintético Ácido Ascórbico e Filme PEBD+AO Resíduo Vitivinícola apresentaram resultados de Brilho 45° superiores quando comparadas a amostra Filme PEBD+AO Resíduo Casca de Cevada, o que foi evidenciado também visualmente. De acordo com Koontz (2016) [11], a estabilidade oxidativa de um produto alimentício embalado pode ser afetada por sua interação com o ambiente externo, incluindo a luz UV. A diminuição do Brilho nas amostras com recobrimento, pode representar uma diminuição da passagem de luz UV para o alimento, aumentando sua estabilidade oxidativa e *shelf-life* do produto.

Tabela 3II. Resultados do ensaio de tração no ponto de escoamento das amostras avaliadas.

Amostra	σ DM (MPa)	ϵ DM (mm)	σ DT (MPa)	ϵ DT (mm)
Filme PEBD	9,6 ± 1,3	24,9 ± 2,0	10,3 ± 0,7	20,4 ± 0,9
Filme PEBD + AO Sintético Ácido Ascórbico	9,9 ± 0,9	25,2 ± 0,9	11,2 ± 0,3	17,6 ± 0,1
Filme PEBD + AO Resíduo Vitivinícola	10,3 ± 0,5	25,5 ± 1,3	10,2 ± 0,9	14,4 ± 1,8
Filme PEBD + AO Resíduo de Casca de Cevada	10,7 ± 1,7	24,2 ± 3,4	9,1 ± 0,5	14,7 ± 1,0

σ = Tensão de Escoamento; ϵ = Alongamento no Escoamento

Conforme os resultados da Tabela 3, é possível afirmar através da análise estatística que as amostras não apresentaram diferenças significativas nas propriedades de Tensão de Escoamento e Alongamento no Escoamento na direção da máquina (DM), comportamento já previsto por Matche et.al (2011) [10]. Na direção transversal DT, o resultado de alongamento no escoamento para a amostra de Filme PEBD foi superior as amostras de Filme PEBD+AO, devido ao fato do filme não ter sofrido tratamento superficial, recobrimento com utilização de solventes e exposição a temperatura durante 24h em estufa. O Filme PEBD+AO Sintético Ácido Ascórbico apresentou Alongamento no Escoamento (DT), ligeiramente superior aos demais filmes com antioxidantes naturais.

Conclusões

A análise superficial de FTIR-ATR demonstrou que o *coating* de extratos com antioxidantes naturais e sintético aderiu a superfície do Filme de PEBD, através das bandas encontradas nos espectros, resultado que também foi comprovado pela análise de Ângulo de Contato. A propriedade mecânica de Tração não apresentou diferenças significativas nos resultados na direção da máquina (DM), porém na direção transversal (DT) foi evidente que os tratamentos aos quais os filmes com *coating* foram submetidos afetaram a propriedade mecânica de tração do alongamento no escoamento. A propriedade ótica de Brilho 45° também sofreu alterações nos filmes com *coating*. Os resultados apresentados demonstram que recobrimentos com extratos de antioxidantes provenientes de resíduos agroindustriais possuem propriedades promissoras para serem utilizados em embalagens ativas e possuem vantagens com relação a utilização de um antioxidante de origem sintética.

Agradecimentos

À UFRGS e a Braskem pelo fornecimento da estrutura para realização dos experimentos e ao corpo docente do PPGEM-UFRGS pelas discussões científicas.

Referências

1. S. Yildirim, et al. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2018, 17, p. 165-199.
2. J. S. Ribeiro, et al. *Meat science*, 2018.
3. A. S. Silva, et al. *Food Additives & Contaminants: Part A*. 2014, 31, p. 374-395.
4. C. O. De Souza; P. V. Santos; J. I. Druzian. *Food Quality, Safety and Technology*. 2013, p. 179-188.
5. M. M. SELANI, et al. *Meat science*. 2011, 88, p. 397-403.
6. C. B. Cataneo, et al. *Semina: Ciências Agrárias*. 2008, 29, p. 93-102.
7. D.A. Pereira de Abreu et al. *Innovative food science & emerging technologies*. 2011, 12, p. 50-55.
8. D.A. Pereira de Abreu; V. K. Rodriguez; J. M. Cruz. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. 2012, 13, p. 134-141.
9. M. J. J. Palacios. *Antioxidants*. 2019, 8, 45.
10. R. S. Matche; R. K. Sreekumar; B. Raj. *Journal of Applied Polymer Science*. 2011, 122, n. 1, p. 55-63.
11. J. L. Koontz. *Oxidative Stability and Shelf Life of Foods Containing Oils and Fats*. 2016. p. 479-517.