



Área: Engenharia de Alimentos

CARACTERIZAÇÃO DE ABSORVEDOR DE OXIGÊNIO COMPOSTO POR CARBONATO DE FERRO (FeCO₃)

Ana Luiza Lira^{a*}, Keli Cristina Cantelli^a, Clarice Steffens^a, Mercedes Concórdia Carrão-Panizzi^b, Francys Kley Vieira Moreira^c, Juliana Steffens^a, Jamile Zeni^a

^aDepartamento de Engenharia de Alimentos, URI - Campus de Erechim, Av. Sete de Setembro 1621, 99709-910 Erechim - RS, Brasil.

^bPesquisadora da Área de Genética e Melhoramento - Embrapa Trigo, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), Passo Fundo, RS, Brasil

^cDepartamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Rod. Washington Luis, km 235, São Carlos, SP, 13565-905, Brazil

*Email: analuizalira8@gmail.com

RESUMO – O objetivo deste estudo foi caracterizar absorvedor de oxigênio composto por carbonato de ferro (FeCO₃) sem e com exposição ao oxigênio durante 4 semanas em relação as propriedades do material cristalino e aos grupamentos funcionais. No sachê sem exposição verificou-se a presença de picos entre 27,84° a 68,42°. Para os sachês expostos por 4 semanas ao oxigênio observou-se o desaparecimento destes picos. A espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos sachês absorvedores de oxigênio sem exposição ao oxigênio apresentaram as bandas em 3373 cm⁻¹, 2364 cm⁻¹, 1637 cm⁻¹, 1542 cm⁻¹, 1405 cm⁻¹, 746 e 516 cm⁻¹. Após 4 semanas de exposição observou-se a presença das bandas 3365cm⁻¹, 1405 cm⁻¹, 1631 cm⁻¹ e 509 cm⁻¹. As diferenças das bandas encontradas entre os sachês absorvedores de oxigênio sem exposição ao ambiente e os expostos por 4 semanas ao ambiente ocorreram, pois, os sachês reagem com a umidade do ambiente e com o oxigênio. Palavras-chave: Absorção de oxigênio. Difração de raios-X. FTIR.

1 INTRODUÇÃO

Um dos fatores que contribui muito na deterioração de alimentos é a presença de oxigênio. A presença de altos níveis de oxigênio em embalagens de alimentos deve ser evitada, por tornar propício para o crescimento microbiano, podendo provocar alterações na cor e perda nutricional e também odores indesejáveis, assim, causando redução na vida útil do alimento (OZDEMIR; FLOROS, 2004). Uma forma de atenuar este problema, é o emprego de sachês absorvedores de oxigênio, que são capazes de diminuir 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.

A aplicação de absorvedores de oxigênio apresenta várias vantagens, sendo possível reduzir as reclamações por deterioração e aumentar a vida útil do alimento. Estes previnem o crescimento de microrganismos aeróbios, retarda reações de oxidação e de escurecimento, evita a perda de sabor dos nutrientes, além de reduzir a taxa de respiração e produção de etileno em hortaliças, legumes e frutas (SANTOS; YOSHIDA, 2011; IURA 2012).

Grande parte dos absorvedores de oxigênio disponíveis comercialmente são baseadas no princípio de oxidação do ferro e são encontrados na forma de pequenos sachês, contendo agentes redutores como óxido de ferro, componentes ferrosos ou platina, combinados com vários catalisadores. Os sachês, feitos de materiais permeáveis ao ar, são colocados no interior das embalagens onde reagem com vapor de água proveniente dos alimentos, formando agentes redutores metálicos ativos, que capturam o oxigênio no interior das embalagens convertendo-se em óxidos mais estáveis (VERMEIREN et al., 1999; CRUZ et al., 2008).

Os sachês absorvedores de oxigênio baseados em ferro são os mais aplicados, podem ser utilizados a uma grande variedade de produtos, incluindo alimentos com umidade alta, intermediária ou baixas, também podem ser usados em condições de armazenagem sob refrigeração e congelamento (OZDEMIR; FLOROS, 2004).

Comercialmente, estão disponíveis em uma variedade de tamanhos capazes de absorver volumes compreendidos entre 20 e 2000mL de oxigênio no espaço-livres, reduzindo os níveis de O₂ a concentrações menores de 0,01% entre 1 e 4 dias, a temperatura ambiente. Existem absorvedores desenvolvidos especialmente para condições de estocagem sob temperaturas de congelamento ou refrigeração. Estes absorvedores são utilizados para aumentar a qualidade e a vida útil de alimentos com atividade de água superior a 0,85, como as carnes frescas, e reagem mais rapidamente, entre 2-3 dias (0-4°C) (SMITH et al., 1995).

Extremamente seguro e fácil de usar, os sachês absorvedores podem ser utilizados na conservação de diversos tipos de alimentos, tais como: cortes nobres, fatiados, produtos defumados, embutidos, alimentos cozidos, frutos do mar, massas, frutas secas e vegetais, rações animais, produtos farmacêuticos e vitaminas entre outros.

Os absorvedores de oxigênio ajudam a prolongar a vida útil dos alimentos, impedindo o crescimento de microrganismos e retardando as reações de oxidação. Portanto, os absorvedores de oxigênio são uma boa alternativa para



aplicação em embalagens de frutas e vegetais sensíveis ao oxigênio (CHARLES et al., 2006). Neste sentido este trabalho teve como objetivo caracterizar absorvedor de oxigênio composto por carbonato de ferro (FeCO_3) sem e com exposição ao oxigênio durante 4 semanas em relação as propriedades do material cristalino e aos grupamentos funcionais.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Sachê absorvedor de oxigênio

O sachê absorvedor de oxigênio comercial utilizado neste estudo foi adquirido da empresa PackFresh (EUA), e gentilmente cedido pelo departamento de engenharia de materiais da Universidade Federal de São Carlos. De acordo com o fabricante, o sachê absorvente de oxigênio contém na sua composição carbonato de ferro (FeCO_3), que é ativado com a umidade do ambiente e começa a absorver automaticamente o oxigênio residual dentro do espaço livre da embalagem, a capacidade de absorção é de 100 mL.

2.2. Caracterização do sachê

A caracterização do sachê foi realizada na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Difrração de raios-X: A difratometria de raios X (DRX) é uma técnica muito conhecida e utilizada na investigação das propriedades de um material cristalino (WIDJONARKO; EDWIN, 2016). As medidas de difração de raios-X foram realizadas no sachê com um difratômetro XRD 6000 (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan) operando com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) monocromatizada com um filtro de níquel. O ânodo de cobre foi excitado com uma tensão de 30 kV e corrente de 30 mA. A intensidade do feixe difratado foi coletada à temperatura ambiente na faixa de ângulos de Bragg de $5 - 80^\circ$ utilizando uma velocidade de varredura de 2° min^{-1} . As análises foram realizadas para o sachê absorvedor de oxigênio sem exposição ao ambiente e após 4 semanas de expostos ao ambiente, temperatura de aproximadamente 23°C sem controle de umidade relativa.

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR): Os espectros de FTIR foram obtidos com um espectrômetro VERTEX (Bruker, Alemanha) operando no modo refletância total atenuada (ATR). Os espectros foram obtidos na faixa de $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ usando acumulação espectral de 32 varreduras e resolução de 2 cm^{-1} . Foi realizada 1 repetição por amostra.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização do sachê absorvedor de oxigênio

3.1.1 DRX dos sachês absorvedores de oxigênio

Os resultados de DRX dos sachês absorvedores de oxigênio sem exposição ao ambiente e exposto por 4 semanas são apresentados na Figura 1.

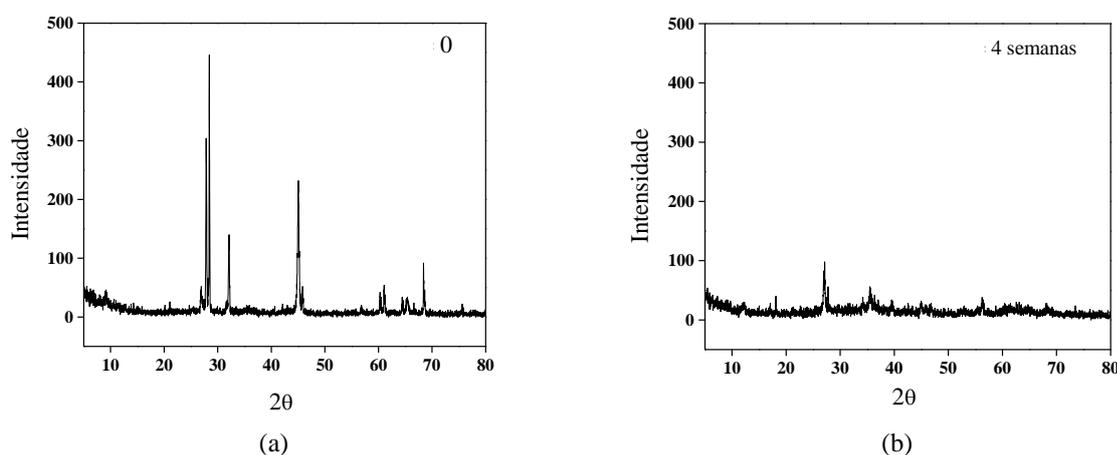


Figura 1 - Difrátograma de Raio X dos sachês absorvedores de oxigênio, (a) sem exposição e (b) com exposição por 4 semanas.

No sachê sem exposição ao ambiente (Figura 2.2a) verifica-se a presença dos picos em $27,84^\circ$; $28,42^\circ$; $38,12^\circ$; $45,04^\circ$ e $68,4^\circ$. Os picos em torno de $27,84^\circ$ e $28,42^\circ$ são um indicativo da presença de quartzo, uma vez que o sachê é composto por Fe e sílica. O pico em $45,04^\circ$ é característico da principal fase do carbonato de ferro (FeCO_3) e $68,4^\circ$ do óxido de ferro (Fe_2O_3).

Para os sachês expostos por 4 semanas ao ambiente (Figura 2.2b) não se observou os picos em $28,42^\circ$; $38,12^\circ$; $45,04^\circ$ e $68,4^\circ$ e redução em $27,12^\circ$, o desaparecimento dos picos está relacionada a formação do hidróxido de ferro, que é um composto amorfo (CERANTOLA et al., 2017).



O ferro metálico é o principal componente ativo dos absorvedores de oxigênio, além de eficaz, apresenta outras vantagens de ser barato, seguro, aprovado pela FDA (Food and Drug Administration), e oxida-se rapidamente em presença de oxigênio, consumindo-o (HERNANDEZ; GIACIN, 1998).

3.1.2 FTIR dos sachês absorvedores de oxigênio

Os resultados de FTIR dos sachês absorvedores de oxigênio estão apresentados na Figura 2. O FTIR dos sachês absorvedores de oxigênio sem exposição ao ambiente (Figura 2 a), apresentaram as bandas em 3373 cm^{-1} características dos íons hidroxila, 2364 cm^{-1} associada à vibração assimétrica da molécula de dióxido de carbono, 1637 cm^{-1} característico do grupo C=O complexado com o óxido de ferro, 1542 cm^{-1} associada com vibrações de CH₂, 1405 cm^{-1} referente aos íons nitratos, 746 e 516 cm^{-1} ligadas ao óxido de ferro (FERREIRA et al., 2007; RODRIGUES et al., 2016; GAIKWAD et al., 2017).

Após 4 semanas de exposição ao ambiente (Figura 2 b), pode-se observar a presença das bandas características dos íons hidroxila (3365 cm^{-1}) e dos íons nitratos (1405 cm^{-1}). Já a banda em 1631 cm^{-1} , característica do grupo C=O indica a complexação com o óxido de ferro segundo Gonçalves et al. (2008) e Rodrigues et al. (2016). A banda 509 cm^{-1} refere-se ao silício (RIBEIRO, 2009). As diferenças das bandas encontradas entre os sachês absorvedores de oxigênio sem exposição ao ambiente e os expostos por 4 semanas ao ambiente ocorreram, pois, os sachês reagem com a umidade do ambiente e com o oxigênio (CRUZ et al., 2008).

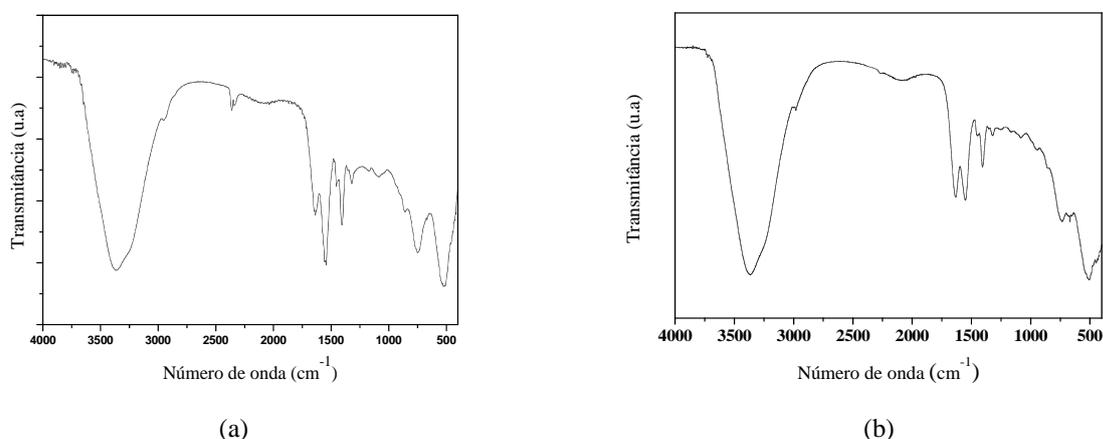


Figura 2- FTIR dos sachês absorvedores de oxigênio, (a) sem exposição e (b) exposto por 4 semanas ao ambiente.

As bandas encontradas no sachê após 4 semanas foram similares aos encontrados por Nassar et al. (2016) que realizou FTIR do FeCO₃ sintetizado. Os autores verificaram absorções vibracionais em 1392 , 1109 , 859 e 735 cm^{-1} , atribuindo à absorbância do carbonato de ferro puro e essas vibrações de estiramento são impressões digitais da simetria D_{3h}, que por sua vez é uma evidência para a presença de ânions carbonato nos produtos de carbonato de ferro. A banda 3140 cm^{-1} e 1660 cm^{-1} podem ser atribuídas ao alongamento e as vibrações de flexão, respectivamente, das moléculas de água adsorvidas interagindo com os ânions do carbonato (CO₃²⁻) das moléculas de carbonato de ferro (NASSAR; AHMED, 2012; NASSAR, 2013).

4 CONCLUSÃO

O absorvedor de oxigênio durante as 4 semanas de exposição demonstrou a oxidação do oxigênio, demonstrando sua eficácia. O absorvedor apresenta outras vantagens de ser barato, seguro, aprovado pela FDA (Food and Drug Administration), podendo ser aplicado em alimentos.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (Projeto Universal -471593/2012-5), FAPERGS, CAPES (Fonte de financiamento 001), URI Erechim pela infraestrutura e suporte financeiro.

6 REFERÊNCIAS

- CERANTOLA, V.; BYKOVA, E.; KUPENKO, I.; MERLINI, M.; ISMAILOVA, L.; MCCAMMON, C.; SVITLYK, V. Stability of iron-bearing carbonates in the deep Earth's interior. **Nature communications**, v.8, p.15960, 2017.
- CHARLES, F.; SANCHEZ, J.; GONTARD, N. Absorption kinetics of oxygen and carbon dioxide scavengers as part of active modified atmosphere packaging. **Journal of Food Engineering**, v.72, n.1, p.1-7, 2006.



- CRUZ, R. S.; SOARES, N. F. F.; GERALDINE, R. M. Avaliação do volume de oxigênio absorvido por sachê absorvedor de oxigênio em diferentes temperaturas e umidades relativas. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 32, n. 5, p. 1538-1542, 2008.
- FERREIRA, H. S.; OLIVEIRA, S. J.; RANGEL, M. D. C.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A.; MARTINS, L.; GARCIA FIERRO, J. L.; MARCHETTI, S. G. Redução catalítica seletiva de óxidos de nitrogênio sobre hematita contendo cobre. **Química Nova**, v.30, n.3, p. 611615, 2007.
- GAIKWAD, K. K.; SINGH, S.; LEE, Y. S. A pyrogallol-coated modified LDPE film as an oxygen scavenging film for active packaging materials. **Progress in Organic Coatings**, v.111, p.186-195, 2017.
- GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C.. Nióbia magnética como adsorvente de contaminantes orgânicos em meio aquoso: efeito da temperatura e do pH. **Química Nova**, v. 31, n. 3, p. 518-522, 2008.
- HERNANDEZ, R. J.; GIACIN, J. R. Factors affecting permeation, sorption, and migration processes in package-product system. **Food storage stability**. CRC Press LLC, v. 10, p. 269-324, 1998.
- IURA, P. S. C. E. Embalagens ativas para alimentos. Trabalho de conclusão de curso. Lorena: Escola de Engenharia de Lorena, Universidade São Paulo, 2012.
- NASSAR, M. I., AHMED, I. S Template-free hydrothermal derived cobalt oxide nanopowders: synthesis, characterization, and removal of organic dyes, Mater. **Res. Bull.**, v.47, p.2638–2645, 2012.
- NASSAR, M. I. Size-controlled synthesis of CoCO₃ and Co₃O₄ nanoparticles by freesurfactant hydrothermal method. Mater. Lett, v.94, p.112–115, 2013.
- NASSAR, M. Y., AHMED, I. S., MOHAMED, T. Y., KHATAB, M. A controlled, templatefree, and hydrothermal synthesis route to sphere-like a-Fe₂O₃ nanostructures for textile dye removal. **Royal Society of Chemistry**, v. 6, p.20001–20013, 2016.
- OZDEMIR, M.; FLOROS, J. D. Active food Packaging Technologies. **Food Science and Nutrition**, n. 44, p. 185-193, 2004.
- RIBEIRO, M. Estudo das propriedades estruturais e ópticas em materiais nanoestruturados a base de silício. Tese de doutorado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 150 p. 2009.
- RODRIGUES, M. S.; SOUZA, R. R.; ANDRADE, M. L. Síntese e caracterização de catalisadores de óxido de ferro dopado com manganês pelos métodos de combustão e coprecipitação. **Seminário Estudantil de Produção Acadêmica**, v. 15, 2016.
- SANTOS, A. M. P.; YOSHIDA, M. P. Embalagem. Recife: EDUFRPE, 2011.
- SMITH, J.P.; HOSHINO, J.; ABE, Y. Interactive packaging involving sachêt technology. Active food packaging. Glasgow: Chapman e Hall, c. 6, p.143-173, 1995.
- VERMEIREN L.; DEVLIEGHERE F.; VAN BEEST M.; KRUIJIF N.; DEBEVERE, J. Developments in the active packaging of foods. **Trends in Food Science and Technology**, v.10, p.77-86, 1999.
- WIDJONARKO, N.; EDWIN, N. Introduction to Advanced X-ray Diffraction Techniques for Polymeric Thin Films. Coatings, v. 6, n. 4, p. 54, 1 nov. 2016.