

Minimizando o efeito do amarelecimento em embalagens para sal iodado

Andrê Gazineu
andre.gazineu@acad.pucrs.br
PUCRS

Resumo: Embalagens técnicas para sal iodado duplamente fortificado possuem propensão ao amarelecimento após o envase e durante o acondicionamento. O sal utilizado neste estudo, de origem chilena, é envasado na maior refinaria brasileira e distribuído para todo o Brasil. A embalagem fica amarela em um grau que afetaria a aceitação do consumidor. Portanto, havia a necessidade de uma investigação sobre a causa e o possível solução para essa descoloração. Os componentes do produto de sal fortificado, as condições de armazenamento, o tipo de resina e a presença de antioxidantes foram levados em consideração. Vários grades de resinas de polietilenos foram empregados neste estudo para entendimento do fenômeno. A análise colorimétrica fora realizada com o auxílio de um espectrofotômetro e as coordenadas CIELab foram mensuradas antes e depois dos ensaios. Para aceleração do fenômeno as amostras foram colocadas em estufa por 72h a 60°C. A partir deste estudo, comprovou-se que devido ao calor e à presença de um componente antioxidante sacrificial no filme da embalagem, o iodato de potássio foi reduzido a iodo elementar transformando as amostras de sal embaladas em uma cor amarela. Portanto, é recomendado que, na fabricação de alimentos que contenham iodato de potássio, o material de embalagem selecionado não contenha antioxidantes e que sejam evitadas resinas que aumentem a tensão de cisalhamento na extrusão.

Palavras Chave: Embalagens flexíveis - Amarelecimento - Sal iodado - Antioxidante -

1. INTRODUÇÃO

A fortificação ou enriquecimento de alimentos, conforme Marques et al. (2012) é um método empregado hoje em dia na tentativa de reforçar o valor nutritivo dos alimentos, favorecendo a manutenção ou recuperação da saúde no sentido de prevenção às carências nutricionais. Conforme a LEI Nº 6.150, DE 3 DE DEZEMBRO DE 1974 é proibido, em todo o Território Nacional, expor ou entregar ao consumo direto sal comum ou refinado, que não contenha iodo nos teores estabelecidos em Portaria do Ministério da Saúde e para cumprimento do disposto no artigo anterior as indústrias beneficiadoras do sal deverão adquirir, diretamente, o equipamento e o iodato de potássio necessários (FERREIRA e LANFER, 2007). As moléstias associadas as deficiências de sal podem ser encontradas em autores como Knobel e Medeiros-Neto, (2004).

O sal duplamente fortificado contendo iodato de potássio e fumarato ferroso foi desenvolvido pelo Food Engineering Group da Universidade de Toronto para combater as deficiências de ferro e iodo nos países em desenvolvimento (MCGEE et al., 2016). O sal iodado é fabricado pulverizando uma solução aquosa de iodato de potássio sobre o sal. Uma interação entre o iodato de potássio e o fumarato ferroso resulta na redução do iodato em iodo elementar (I₂) que subsequentemente sublima, e na oxidação do ferro reduzindo sua biodisponibilidade. Portanto, o fumarato ferroso é microencapsulado antes de ser misturado ao sal. As microcápsulas de fumarato ferroso são feitas aglomerando-se o pó de fumarato ferroso com semolina de durum e revestindo os aglomerados com dióxido de titânio (TiO₂) para mascarar a cor. As microcápsulas são ainda revestidas com estearina de soja para formar uma barreira física contra a umidade e o iodo. Por fim, o sal é selado a quente dentro das embalagens. O material de embalagem contém várias resinas de densidade e fluidez diferente, incluindo um filme de polímero de polietileno onde 75% da resina é polietileno de baixa densidade linear e 25% polietileno convencional (baixa). Infelizmente, durante esses testes, descobriu-se que as amostras de sal embalado ficavam inaceitavelmente amarelas.

A maioria dos relatórios de pesquisa sobre o amarelecimento de produtos alimentícios relacionados ao amarelecimento pós-colheita de frutas e vegetais verdes, incluindo brócolis, vegetais asiáticos (ou seja, mostarda chinesa, guirlanda de crisântemo, tatsoi, repolho chinês), limas e aspargos (CHEN et al 2001). Conforme Adams e Brown (2007) esse amarelecimento se deve à degradação enzimática da clorofila, que não está relacionada ao amarelecimento do sal fortificado. Segundo Bryant et al. (2013) tem havido algumas pesquisas sobre o amarelecimento do arroz, onde a origem é considerada um processo bioquímico que ocorre dentro do grão de arroz que é geneticamente controlado; no entanto, também existem conclusões conflitantes afirmando que é devido à presença de fungos ou mofo. Como não há processos bioquímicos geneticamente controlados e o crescimento de fungos e mofo é muito improvável no sal fortificado, os resultados do amarelecimento do arroz não são aplicáveis.

Pesquisas anteriores relativas ao amarelecimento de alimentos não parecem se aplicar ao sal fortificado; no entanto, a pesquisa da indústria têxtil é de maior relevância. Os requisitos de polímeros de embalagem para aplicações têxteis são menos rigorosos quando comparados, conforme Henman (1987), com embalagens de alimentos; no entanto, critérios semelhantes são aplicados quando se trata de descoloração. O amarelecimento dos materiais de embalagem na indústria têxtil é devido à degradação do polímero ou reações de aditivos. Os aditivos antioxidantes evitam sacrificialmente a oxidação (degradação) do polímero e são quimicamente transformados durante o processo. A degradação do polímero ocorre quando a oxidação pode ocorrer, frequentemente quando os antioxidantes não estão mais presentes em

quantidades suficientes. Este tipo de amarelecimento ocorre frequentemente quando há baixa mobilidade dos antioxidantes através do material (HENMAN, 1987). É comumente visto no cloreto de polivinila (PVC) como um amarelecimento proeminente; Antioxidantes fenólicos, como o hidroxitolueno butilado (BHT), são comumente usados para prevenir a degradação do polímero (HENMAN, 1987). No entanto, após a oxidação, esses antioxidantes formam produtos amarelos. No entanto, a maioria dos problemas relatados está relacionada ao armazenamento em sacos de polietileno ou polipropileno (MCGEE et al., 2016). Os agentes oxidantes citados na indústria têxtil incluem pigmentos de TiO_2 , resíduos de catalisador (espécies de titânio e alumínio que permanecem no polímero) e óxidos de nitrogênio no ar (geralmente de equipamentos a gás) (HENMAN, 1987). Para Bangee et al (1995) quanto ao amarelecimento dos próprios têxteis, pode ser devido a microrganismos, agentes de abrillantamento fluorescentes, migração de corantes de embalagens de papelão, bem como a influência da luz e do calor nas fibras, nenhum dos quais se aplica ao sal fortificado. Mais frequentemente, o amarelecimento surge quando os óxidos de nitrogênio reagem com antioxidantes fenólicos que estão presentes na maioria das bolsas de polipropileno e polietileno (MCGEE et al., 2016).

Verificou-se na literatura, que muitos plásticos de embalagem, incluindo PET, ficam amarelos após a oxidação. Assim, antioxidantes como o BHT são adicionados para garantir uma boa estabilidade de processamento de fusão de filmes de polímero. A maioria dos antioxidantes contém fenol, a oxidação desses compostos fenólicos resulta em descoloração amarela. Autores como Allen e Edge (1992) sinalizam que descoloração causada pelo BHT é frequentemente devido à produção de estilbenquinona. No sal duplamente fortificado, vários fatores podem levar à descoloração. O iodato de potássio, sendo um agente oxidante, pode ser reduzido a iodo elementar (I_2), que é de cor amarela / violeta. No entanto, I_2 pode facilmente sublimar a partir do sal iodado e se perder no material de embalagem ou na atmosfera.

O fenômeno de amarelecimento em embalagens não é completamente compreendido pela literatura ou pelo mercado. Entende-se que compreender a causa deste fenômeno é fundamental para a garantia da qualidade da embalagem, pois afeta atributos estéticos e passa a sensação de “envelhecimento” ao produto na gôndola.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

O sal de origem chilena é envasado pela maior refinaria do mercado brasileiro e distribuído comercialmente para todas as regiões do Brasil. A embalagem empregada neste teste é um filme mono coextrusado de polietileno extrusado e impresso em flexografia. As resinas utilizadas neste ensaio são de uma petroquímica nacional e outra internacional para as resinas lineares e apenas da petroquímica nacional para a resina de baixa densidade convencional. Foram testados seis grades de extrusão variando o percentual de polietileno de baixa de densidade e de polietileno linear. Por fim, para verificar a hipótese do antioxidante como causa do amarelecimento fora testado um aditivo super antioxidante.

2.2 ANÁLISE ÓPTICA

O filme plástico fora analisado com um espectrodensitômetro exact advanced. Utilizou-se as coordenadas do espaço colorimétrico CIELab para analisar de maneira quantitativa a hipótese de que a tonalidade do filme é alterada após o envase. Todas as amostras foram mensuradas em D50 e M0. Dentro do sistema CIELab a coordenada “b” indica o desvio para o amarelo.

Quanto mais o “b” for positivo, mais o tom amarelo é evidente. A figura 1 ilustra o filme técnico ensaiado ampliado 1000x em microscópio digital com lente polarizada.

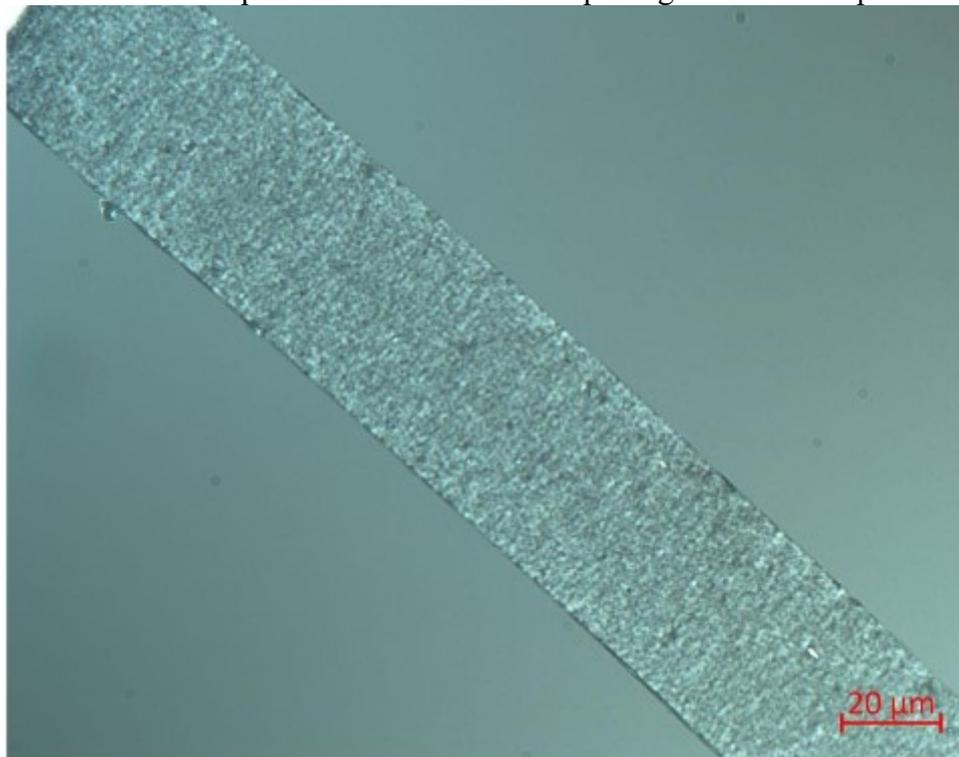


Figura 1: Amostra do filme técnico com amarelecimento após ensaio em estufa

Fonte: Autor (2021)

2.3 TESTE EM ESTUFA

O teste para aceleração do fenômeno fora realizada em uma estufa laboratorial na temperatura de 60°C por 72h em uma umidade relativa de 50%. As amostras foram formatadas em uma seladora e envasadas com 1kg de sal.

2.4 QUANTIDADE DE IODO

O índice de iodo fora mensurado conforme as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz, Métodos Físicos e Químicos para Análise de Alimentos, 1º ed, digital 2008. O objetivo fora garantir que a quantidade de iodo está conforme a legislação brasileira.

2,5. INVESTIGAÇÃO DE INTERAÇÃO DE IODATO E MATERIAL DE EMBALAGEM

O material de embalagem foi aquecido até o ponto de fusão na presença e ausência de iodato de potássio. Além disso, o material de embalagem foi aquecido a 130°C, temperatura que não causou fusão, na presença ou ausência de iodato de potássio. Para verificar possíveis diferenças entre a presença de iodato realizou-se ensaios de FTIR nos filmes antes do contato com o sal e após a realização dos ensaios de estufa. Os testes foram realizados no laboratório de polímeros CETEPO com base no método ASTM E1252: 1998. Conforme é possível visualizar na Figura 2, embalagens contendo sal apresentam amarelecimento após serem envasadas e estocadas.



Figura 2: Embalagem contendo sal amarelado no estoque

Fonte: Autor (2021)

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados encontrados indicaram que diferentes resinas possuem resultados distintos quanto ao fenômeno do amarelecimento. As resinas lineares, que possuem antioxidantes em seu grade apresentaram desvio para o amarelo. A resina convencional sem a presença de antioxidante não apresentou amarelecimento. O filme contendo o aditivo super antioxidante apresentou o maior amarelecimento.

3.1. OBSERVAÇÕES SOBRE O AMARELECIMENTO

A tabela 1 evidencia os resultados das coordenadas CIELab em função dos grades extrusados. Foi possível correlacionar a propensão ao amarelecimento frente ao tipo de resina e o percentual utilizado. A resina convencional sem a adição de aditivos antioxidantes não apresentou amarelecimento.

Tabela 1: Coordenadas colorimétricas amostras antes da estufa

GRADE	L	A	B
Exceed + EB 853 + antioxidante	89,4	2,24	-8,1
Exceed 1018 + antioxidante	91,7	2,36	-8,46
Exceed 1018 + EB 853	90,7	2,3	-8,38
Exceed 1018	88	2,23	-8,21
70% EB + 30% 2012	91,3	2,46	-8,7

50% EB + 50% 2012	91,6	2,47	-8,71
30% EB + 70% 2012	91,4	2,39	-8,58

Fonte: Autor (2021)

Após a realização dos ensaios de estufa a variação da tonalidade pode ser observada na Tabela 2.

Tabela 2: Coordenadas colorimétricas amostras após a estufa

GRADE	L	A	B
Exceed + EB 853 + antioxidante	89,85	2,25	-2,47
Exceed 1018 + antioxidante	90,35	2,21	-1,83
Exceed 1018 + EB 853	90,56	2,29	-4,2
Exceed 1018	90,46	2,21	-4,02
70% EB + 30% 2012	91,32	2,2	-8,1
50% EB + 50% 2012	91,45	2,25	-8,27
30% EB + 70% 2012	91,71	2,25	-8,15

Fonte: Autor (2021)

3.2. OBSERVAÇÕES SOBRE O INFRAVERMELHO DE SUPERFÍCIE

A espectroscopia no infravermelho foi utilizada para verificar qualitativamente se existem diferenças significativas entre as amostras. Conforme é possível observar na Figura 3 não é possível comprovar diferenças significativas na sobreposição das curvas de FTIR.

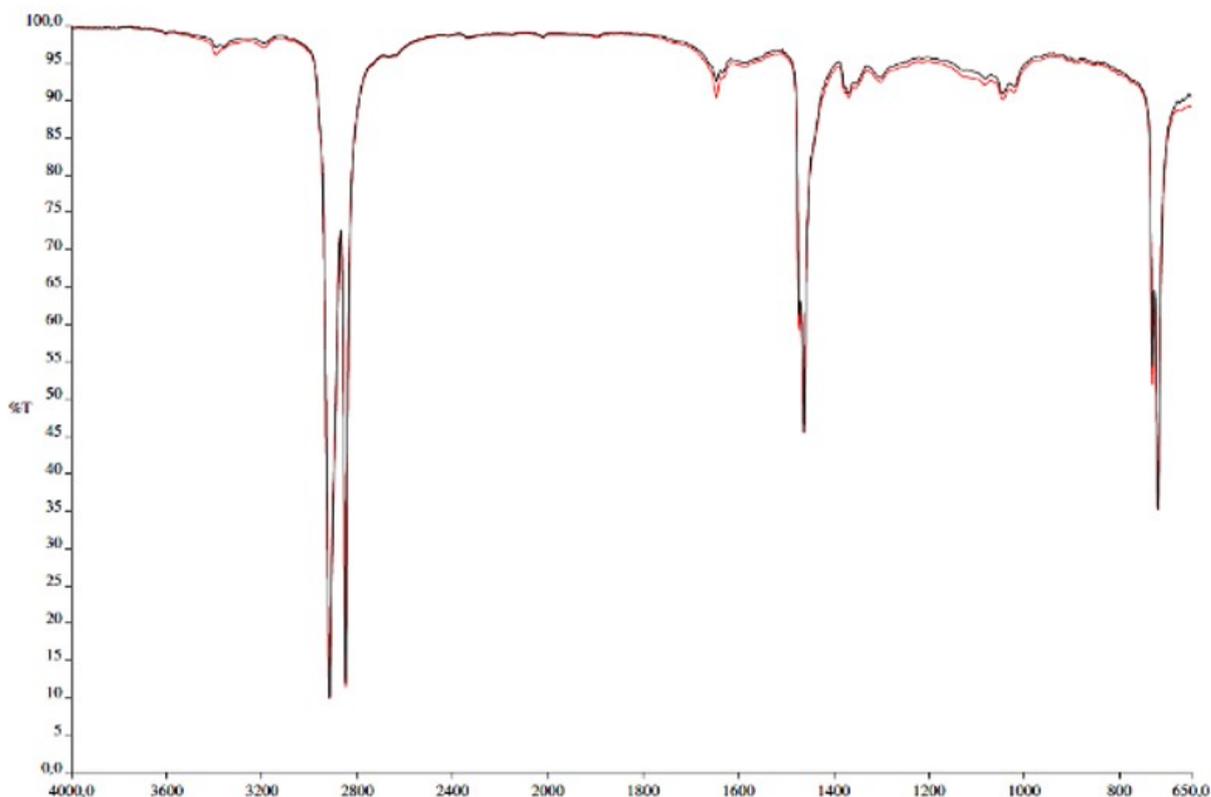


Figura 3: Ensaio de FTIR amostras antes do ensaio em estufa vs após

Fonte: Autor (2021)

3.3. OBSERVAÇÕES SOBRE A OXIDAÇÃO

Para investigar em profundidade o mecanismo por trás da descoloração, testes foram feitos com iodato de potássio na presença de filme de embalagem. O percentual do iodo aplicado nos sais comercialmente distribuídos apresentaram variação. As amostras de filmes técnicos em contato com iodato de potássio apresentam uma taxa mais rápida de oxidação com mais desenvolvimento de desvio para o amarelo. Isso explicaria o amarelecimento nas regiões adjacentes à solda após o sal embalado. Outro fator relevante é a pressão de massa e tensão de cisalhamento que diferentes resinas enfrentam durante a extrusão. Filmes com maior grau de dificuldade no processo de extrusão consomem antioxidantes e possuem maior propensão ao amarelecimento. O teste confirmou que na presença de iodato de potássio a oxidação do material de embalagem é acelerada tal qual na presença do aditivo super antioxidante.

É crucial registrar que o amarelecimento ocorre mais acentuadamente nas regiões onde ocorreu o contato térmico. A embalagem é submetida ao calor na linha de produção do sal, pois parte da embalagem é derretida para formar a solda. As condições de armazenamento também influenciam no amarelecimento. Quanto maior a exposição contínua ao calor, maior a aceleração e intensidade do desvio para o amarelo. Por fim, as embalagens que apresentaram o

menor amarelecimento foram os grades que possuíam a resina convencional sem a adição de antioxidantes conforme a figura 4.



Figura 4: Embalagens sem a adição de antioxidantes não apresentam amarelecimento

Fonte: Autor (2021)

4. CONCLUSÃO

A descoloração das embalagens de sal duplamente fortificado com iodo observada em amostras comerciais produzidas e armazenadas em estoque é um fenômeno pouco entendido no meio acadêmico ou no mercado. A descoloração foi provavelmente devido a uma interação entre o iodato de potássio (um agente oxidante) e antioxidantes no material de embalagem. O amarelecimento da embalagem de sal ocorre quando as embalagens que contêm sal são aquecidas e armazenadas em temperatura ambiente. As embalagens são expostas a altas temperaturas ao serem seladas na linha de fabricação. O derretimento local na presença de iodato de potássio causa a rápida oxidação do material de embalagem e o desenvolvimento da cor. Isso explica o amarelecimento proeminente das regiões adjacentes à solda da embalagem envasada. Além disso, o amarelecimento do material de embalagem provavelmente ocorreu devido à oxidação de antioxidantes adicionados ao polímero de embalagem. O amarelecimento na presença de iodato de potássio e calor ocorre devido à presença de antioxidantes na resina. Portanto, é recomendado que, para a fabricação de alimentos que contenham iodato, o material de embalagem não contenha quaisquer antioxidantes facilmente acessíveis como conservantes ou plastificantes. Também é importante utilizar resinas que não

possuam dificuldade no processo de extrusão para não aumentar a temperatura de pressão e massa e tensão de cisalhamento (o que aumenta o consumo de antioxidantes).

5. REFERÊNCIAS

ADAMS, J. B.; BROWN, H. M. Discoloration in raw and processed fruits and vegetables. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v. 47, n. 3, p. 319-333, 2007.

BANGEE, O. D. et al. Antioxidant-induced yellowing of textiles. *Polymer degradation and stability*, v. 50, n. 3, p. 313-317, 1995.

BRYANT, ROLFE J.; YEATER, KATHLEEN M.; BELEFANT-MILLER, HELEN. The effect of induced yellowing on the physicochemical properties of specialty rice. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 93, n. 2, p. 271-275, 2013.

CHEN, LONG-FANG O. et al. Transformation of broccoli (*Brassica oleracea* var. *italica*) with isopentenyltransferase gene via *Agrobacterium tumefaciens* for post-harvest yellowing retardation. *Molecular Breeding*, v. 7, n. 3, p. 243-257, 2001.

FERREIRA, ANDRÉA BENEDITA; LANFER-MARQUEZ, URSULA MARIA. Legislação brasileira referente à rotulagem nutricional de alimentos. *Revista de Nutrição*, v. 20, p. 83-93, 2007.

HENMAN, T. J. The role of packaging additives in yellowing. *Textile Progress*, v. 15, n. 4, p. 25-36, 1987.

KNOBEL, MEYER; MEDEIROS-NETO, GERALDO. Moléstias associadas à carência crônica de iodo. *Arquivos Brasileiros de Endocrinologia & Metabologia*, v. 48, p. 53-61, 2004.

MARQUES, MARINA FONSECA; MARQUES, MILLENE MÁRCIA; XAVIER, ELIANE RODRIGUES. Fortificação de alimentos: uma alternativa para suprir as necessidades de micronutrientes no mundo contemporâneo. *HU Revista*, v. 38, n. 1 e 2, 2012.

MCGEE, Elisa JT et al. Investigation of discoloration of packaged fortified salt under conditions relevant to product packaging and storage. *Food and Nutrition Sciences*, v. 7, n. 13, p. 1221, 2016.