

## **Incorporação de carotenoides de sementes de urucum na produção de papel**

### ***Kraft***

Polliana D'Angelo Rios<sup>1</sup>, Gabriella da Silva França<sup>1</sup>, Alessandro Oliveira Rios<sup>2</sup>, Natalia Durigon Melo<sup>1</sup>, Helena Cristina Vieira<sup>3</sup>, Rodrigo Schmitz<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia Florestal, Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), Lages, SC <sup>2</sup>Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos (ICTA), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS <sup>3</sup>Departamento de Ciência Florestal, Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE), Recife, PE – [polliana.rios@udesc.br](mailto:polliana.rios@udesc.br)

**Resumo:** O Brasil se destaca como maior produtor de celulose do mundo, com grande parte de sua produção destinada ao mercado externo. Nesse contexto, embalagens têm evoluído entre as inovações, embalagens ativas que prolongam a vida útil dos produtos, especialmente alimentícios, são notáveis. Carotenoides, como os extraídos do urucum, são populares por suas propriedades antioxidantes e coloração natural. Este estudo objetivou extrair, encapsular e incorporar carotenoides de urucum em polpa celulósica *Kraft*, visando produzir um papel com qualidade e propriedades antioxidantes para uso em embalagens ativas. Foram analisadas no papel a estabilidade de cor, termogravimetria e as propriedades mecânicas. Foi possível encapsular o carotenoide de urucum e incorporá-lo no papel. A degradação das cores dos carotenoides foi intensificada à medida que houve um aumento da presença de luz e calor. A adição de carotenoides pode influenciar na estabilidade térmica e na resistência do papel, reduzindo sua tração e seu alongamento.

**Palavras-chave:** Qualidade do papel; atividade antioxidante; *Bixa orellana* L

## **Paper Production with the Incorporation of Carotenoids from Annatto Seeds**

### **Incorporation of Carotenoids from Annatto Seeds in Kraft Paper Production**

**Abstract:** Brazil stands out as the largest producer of cellulose in the world, with a significant portion of its production destined for the international market. In this context, packaging has evolved with innovations, notably active packaging that extends the shelf life of products, especially food items. Carotenoids, such as those extracted from annatto, are popular for their antioxidant properties and natural coloring. This study aimed to extract, encapsulate, and incorporate carotenoids from annatto into Kraft pulp, with the goal of producing paper with quality and antioxidant properties for use in active packaging. The paper was analyzed for color stability, thermogravimetry, and mechanical properties. It was possible to encapsulate the annatto carotenoid and incorporate it into the paper. The degradation of carotenoid colors was intensified with increased exposure to light and heat. The addition of carotenoids may influence thermal stability and paper strength, reducing its tensile strength and elongation.

**Keywords:** Paper quality; antioxidant activity; *Bixa orellana* L

## 1. INTRODUÇÃO

O cenário da indústria de celulose e papel no Brasil tem se tornado cada vez mais promissor, com o Brasil no ranking do maior produtor de celulose mundial. Dentre as possibilidades de inovações no setor das embalagens, destacam-se os investimentos realizados em embalagens ativas, que prometem prolongar o tempo de vida do produto alimentício na prateleira. A associação de embalagens biodegradáveis com compostos ativos traz ao consumidor o compromisso com o meio ambiente e a garantia de qualidade do produto por ele adquirido (Queiroz, 2017).

Nesse contexto, os carotenoides são importantes componente ativos e orgânicos e se destacam entre os corantes naturais mais usados no mundo, conferindo além da coloração vermelho-amarelada, propriedades antioxidantes ao produto a eles associados (Rodriguez-Amaya, 2001). Muito utilizado para colorir alimentos, a *Bixa orellana* é uma das principais fontes naturais de carotenoides. Comumente chamada de urucum, sendo o corante natural mais utilizado na indústria brasileira, atingindo a porcentagem de 90% dos corantes naturais mais utilizados no Brasil e 70% no mundo (Mercadante, 2001).

Considerando a expressiva quantidade de polpa celulósica produzida no Brasil, a incorporação de extrato de urucum durante a formação do papel pode ser uma alternativa viável. Portanto o presente trabalho teve como objetivo extrair, encapsular e incorporar o carotenoide de urucum na polpa celulósica *Kraft* com a finalidade de formar um papel que possa ser matéria prima para embalagens ativas.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Seleção do material e delineamento experimental

O material utilizado no experimento foram sementes de urucum obtidas em comércio local e a polpa celulósica *Kraft* comercial de *Pinus* spp., com número Kappa variando entre 55,9 e 56, alvura de 23,10%, índice de rasgo 13,58mN.m<sup>2</sup>/g, carga alcalina de 723, fator H de 1030, com álcali aplicado de 18,0 e álcali efetivo de 109,7. O delineamento experimental utilizado no trabalho encontra-se na Tabela 1.

Tabela 1. Tipo de tratamento do papel com carotenóide.

Tratamento	Papel	Carotenoide
SC12	Polpa Kraft + Amido gelatinizado	12 g
SC14		14 g
SC16		16 g
CC12	Polpa Kraft + carotenoide de urucum encapsulado	12 g
CC14		14 g
CC16		16 g

## 2.2 Obtenção e incorporação do carotenoide de urucum encapsulado no papel

Para a adição do carotenoide encapsulado de urucum a polpa celulósica foi previamente hidratada com água destilada e levada a ao agitador mecânico de hélice buscando evitar a formação de grumos. Foram adicionados amidos gelatinizados com e sem (testemunhas) carotenoide em diferentes concentrações (12g, 14g e 16g). Após a formação da massa, essa foi depositada em peneira de 35 mesh sob vácuo, seca e prensada a 12kgf durante 23 minutos.

## 2.3 Análise de estabilidade de cor, análise termogravimétrica e propriedades mecânicas

A estabilidade de coloração das amostras foi avaliada ao longo de 18 dias, onde os papéis foram mantidos em diferentes condições de luminosidade e temperatura: 25 °C e 40 °C, na presença e na ausência de luz. Foi utilizada como fonte luminosa uma câmara BDO. A análise foi realizada com o uso de colorímetro modelo CR-400 (Konica Minolta, Japão) segundo os parâmetros ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) de acordo com sistema CIELab.

A análise termogravimétrica foi realizada por meio de um analisador Modelo TGA-50, Shimadzu, Japão), com taxa de aquecimento de 10 °C/min, de 25 °C até 600 °C. Pequenas quantidades de amostras (4-5 mg) foram submetidas a diferentes taxas de aquecimento, em que a perda de massa foi avaliada em função da temperatura.

As propriedades mecânicas dos papéis foram avaliadas quanto a sua resistência à tração e porcentagem de alongação, conforme a metodologia ASTM D882-99 - Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. Já a espessura foi determinada com o uso de um micrômetro digital MDC-25 (Mitutoyo, Japão). As análises foram

realizadas em texturômetro TA-XT2 (Stable Micro Systems, Surrey, RU), a 25 °C, com separação inicial das garras de 50 mm e velocidade de 0,8 mm/s.

## **2.4 Análise estatística**

A normalidade da distribuição dos dados foi realizada pelo teste de Kolmogorov-Smirnov e a homogeneidade das variâncias pelo teste de Bartlett. Quando necessário, foi realizada a transformação box-cox para atingir a normalidade. Para análises de resistência a tração e alongamento considerou-se um DIC, onde os resultados para comparação foram submetidos a uma ANOVA (teste F) e aplicado um teste de Tukey a 95% de probabilidade.

## **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **3.1 Estabilidade de cor**

De acordo com a Tabela 2, em ambas as análises dos papéis em que foram consideradas a ausência de luz, nas temperaturas de 25°C e 40°C, a variação de cor foi menor quando comparada aos tratamentos expostos à luz. No entanto, essa variação foi relativamente maior nos tratamentos em que houveram adição de carotenoides de urucum, isso se deve principalmente pela degradação a qual os carotenoides são mais suscetíveis na presença de luz. Em contrapartida, a interação dos carotenoides com a luz pode proteger o produto embalado, oferecendo proteção contra a ação da luz.

Tabela 2. Atributos de diferença de cor total ( $\Delta E$ ) após 18 dias sob diferentes condições armazenamento.

Concentração	Dia zero	25°C (escuro)	25°C (com luz)	40°C (escuro)	40°C (com luz)
12g (sem carotenoide)	L* = 63,04 a* = 6,51 b* = 24,4	L* = 62,85 a* = 6,40 b* = 23,69	L* = 63,73 a* = 5,76 b* = 22,88	L* = 61,40 a* = 6,06 b* = 22,51	L* = 64,47 a* = 5,35 b* = 22,38
		$\Delta E = 0,44$	$\Delta E = 1,25$	$\Delta E = 0,89$	$\Delta E = 3,61$
14g (sem carotenoide)	L* = 62,96 a* = 6,33 b* = 24,67	L* = 63,46 a* = 6,09 b* = 23,25	L* = 64,88 a* = 5,64 b* = 22,49	L* = 61,85 a* = 6,07 b* = 23,15	L* = 64,38 a* = 4,66 b* = 22,51
		$\Delta E = 0,75$	$\Delta E = 2,47$	$\Delta E = 1,48$	$\Delta E = 3,74$
16g (sem carotenoide)	L* = 63,96 a* = 6,76 b* = 24,55	L* = 62,16 a* = 6,81 b* = 24,05	L* = 63,60 a* = 6,25 b* = 23,19	L* = 60,50 a* = 6,37 b* = 22,47	L* = 63,03 a* = 5,78 b* = 22,30
		$\Delta E = 0,78$	$\Delta E = 2,71$	$\Delta E = 1,70$	$\Delta E = 4,32$
12g (com carotenoide)	L* = 56,84 a* = 12,67 b* = 34,28	L* = 55,10 a* = 13,98 b* = 32,62	L* = 49,83 a* = 15,23 b* = 26,82	L* = 55,47 a* = 12,17 b* = 30,26	L* = 59,11 a* = 10,03 b* = 25,74
		$\Delta E = 2,40$	$\Delta E = 6,17$	$\Delta E = 2,61$	$\Delta E = 6,88$
14g (com carotenoide)	L* = 56,79 a* = 12,46 b* = 31,81	L* = 54,21 a* = 13,40 b* = 31,28	L* = 59,12 a* = 12,20 b* = 27,98	L* = 34,95 a* = 22,54 b* = 31,13	L* = 60,44 a* = 8,82 b* = 27,16
		$\Delta E = 2,72$	$\Delta E = 6,30$	$\Delta E = 2,87$	$\Delta E = 7,14$
16g (com carotenoide)	L* = 55,28 a* = 16,24 b* = 32,15	L* = 53,84 a* = 14,27 b* = 32,11	L* = 59,28 a* = 11,05 b* = 27,24	L* = 55,34 a* = 14,29 b* = 31,58	L* = 56,55 a* = 11,56 b* = 26,51
		$\Delta E = 2,87$	$\Delta E = 6,57$	$\Delta E = 3,02$	$\Delta E = 7,39$

O contato com a luz e oxigênio aceleram a fase de indução da deterioração oxidativa de alimentos, em especial da fração lipídica (Gutierrez, Boylston e Clark, 2018; Michiels, Puyvelde e Sels, 2017), tornando-se desejável que os materiais utilizados na embalagem de alimentos gordurosos principalmente, ofereçam barreira a estes elementos.

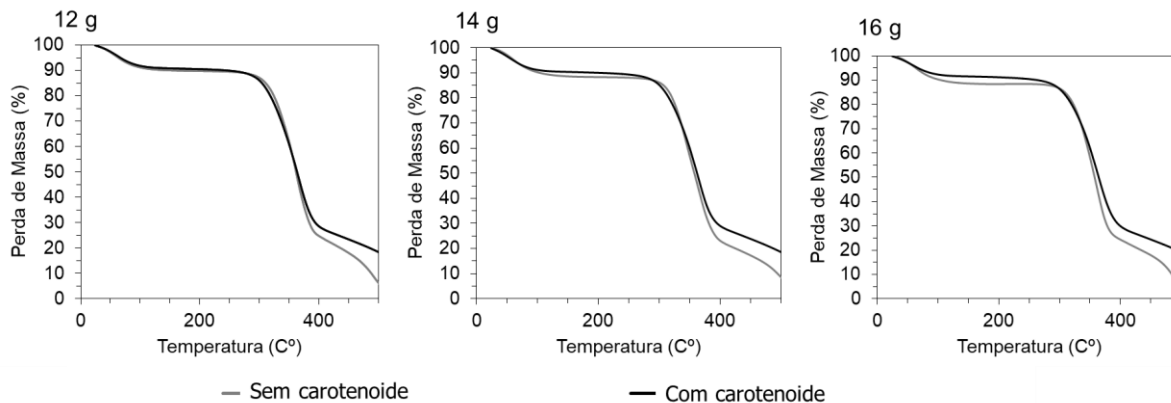
Stoll *et al.* (2019) confirma essa afirmação com os dados de um estudo em que se avaliou filmes de poli (ácido láctico) adicionados de extratos de carotenoides. A degradação das cores dos carotenoides foi intensificada à medida que houve um aumento da presença de luz e calor. A autora atribui o resultado à remoção do hidrogênio da estrutura dos carotenoides, causando a fragmentação do cromóforo, que é uma região molecular responsável pela absorção na região do ultravioleta ou visível. Com isso, a presença dos carotenoides atua como uma barreira de proteção ao papel, impedindo que outros compostos sejam degradados, já que a sua degradação ocorre primeiro.



### 3.2 Análise termogravimétrica

As curvas TGA demonstram as alterações na massa durante o aquecimento. Na Figura 1 é possível visualizar que as perdas iniciais de massa ocorreram próximo dos 35°C – 40°C, para todas as amostras, correspondendo a evaporação da umidade superficial. A água ligada intermolecularmente é evaporada entre 120°C – 250°C.

**Figura 1:** Análise térmica de papéis com presença e ausência de antioxidante (TGA).



Observa-se por meio do declínio inicial nos gráficos apresentados na Figura 1 que houve uma perda de massa entre as temperaturas de 30°C à 100°C. De acordo com Poletto *et al.* (2011) e Martins *et al.* (2015) a razão pela perda de massa inicial em compostos de celulose é a desidratação pelo aumento de temperatura, seguido da despolimerização com alta energia de ativação e, por fim, a decomposição de carbonáceos.

A segunda etapa de perda de massa ocorreu na faixa de temperatura entre 200 °C e 350 °C, ocorrendo em razão da degradação do amido, da perda de peso molecular na menor fração do papel e da perda da água ligada à matriz polimérica (Pelissari *et al.*, 2009; Shen e Kamdem, 2015).

Após a degradação do amido e saída da água na composição do papel, a temperatura alcança a degradação da celulose, no intervalo de 300°C a 380°C em decorrência do processo de despolimerização, desidratação e decomposição das unidades glicosídicas (Lu; Hsieh, 2010; Lima *et al.*, 2004). Nos tratamentos com adição de carotenoides a perda de massa ocorreu de forma mais prolongada quando comparados aos mesmos tratamentos sem carotenoides. Pode-se associar esse comportamento à possibilidade de os carotenoides reforçarem a matriz do papel, influenciando a taxa de degradação.

### 3.3 Propriedades mecânicas do papel

De acordo com a Tabela 3, com a adição de carotenoides houve alteração nas propriedades mecânicas dos papéis, com uma diminuição da resistência a tração.

**Tabela 3.** Valores médios para as propriedades mecânicas do papel para os diferentes tratamentos.

Tratamentos	Concentração	Resistência à tração (MPa)	Alongamento (%)	Young (GPa)
<b>Sem carotenoide</b>	12g	11,06 ab (5,41)	6,74 ab (18,36)	443,32 ab (5,99)
	14g	14,58 a (20,54)	7,29 a (11,82)	410,89 bc (22,63)
	16g	14,24 a (18,41)	7,27 a (7,00)	550,02 a (10,37)
<b>Com carotenoide</b>	12g	9,94 b (5,94)	6,07 ab (7,63)	358,31 bc (5,38)
	14g	8,42 b (18,21)	5,80 b (10,34)	314,52 c (12,10)
	16g	10,00 b (18,95)	5,91 ab (3,19)	418,53 bc (21,16)

Letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ).  
Valores entre parênteses representam o coeficiente de variação em porcentagem.

No entanto, para o tratamento 12g, sem antioxidante o resultado foi considerado estatisticamente igual, o que pode ter ocorrido pela menor concentração de amido nesse tratamento. De acordo com Menegazzo (2012), a resistência à tração é afetada por fatores como refinação, gramatura e espessura do papel, influenciando consequentemente na finalidade para o qual o papel será utilizado.

Para a propriedade de alongamento e módulo de Young, os resultados foram considerados iguais entre si pelo teste de médias. A adição de um composto hidrofóbico, como o carotenoide, em uma matriz hidrofílica pode modificar a interação entre as cadeias da matriz polimérica, o que diminui a interação polímero-polímero e promove a formação de descontinuidades na estrutura, reduzindo a resistência à tração e a elasticidade dos filmes (Martins *et al.*, 2012; Shen e Kamdem, 2015).

De acordo com Assis (2018) a adição de maior concentração de licopeno ou  $\beta$ -caroteno livres pode diminuir a miscibilidade, pois são adicionadas após o processo de gelatinização, o que aumenta a competição por moléculas de água que já estão ligadas ao amido, consequentemente menor miscibilidade e a formação de uma massa mais estrutura porosa com menor alongamento na ruptura.

#### 4. CONCLUSÃO

Foi possível encapsular o carotenoide de urucum e incorpora-lo no papel. A degradação das cores dos carotenoides foi intensificada à medida que houve um aumento da presença de luz e calor. A adição de carotenoides pode influenciar na estabilidade térmica e na resistência do papel, reduzindo sua tração e seu alongamento.

#### 5. REFERÊNCIAS

Assis, R. Q., Pagno, H., Costa, T. M. H., Flores, S. H. E Rios, A. O. Synthesis of biodegradable films based on cassava starch containing free and nanoencapsulated  $\beta$ -carotene. **Packaging Technology and Science**, V. 31, P. 1-10, 2018.

Gutierrez, A. M.; Boylston, T. D.; Clark, S. Effects of Pro-Oxidants and Antioxidants on the Total Antioxidant Capacity and Lipid Oxidation Products of Milk During Refrigerated Storage. **Journal of food science**, [s. l.], v. 83, n. 2, p. 275–283, 2018.

Lima, J. T.; BREESE, M. C.; CAHALAN, C. M. **Variation in microfibril angle in *Eucalyptus* clones**. *Holzforschung*, Berlin, v. 58, n. 2, p. 160-166, 2004.

Lu, Ping; Hsieh, You-Lo. Preparation and properties of cellulose nanocrystals: rods, spheres, and network. **Carbohydrate polymers**, v. 82, n. 2, p. 329-336, 2010.

Martins, N.; Roriz, C. L.; Morales, P.; Barros, L.; Ferreira, I. C. F. R. Food Colorants: Challenges, opportunities and current desires of agroindustries to ensure consumer expectations and regulatory practices. **Trends in Food Science & Technology**. 52p., 1ed. 2016.

Martins, J. T., Cerqueira, M. A., & Vicente, A. A. Influence of  $\alpha$ -tocopherol on physicochemical properties of chitosan-based films. **Food Hydrocolloids**, 27(1), 220-227. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.06.011>. 2012.

Menegazzo, M. L. Características morfológicas de celuloses branqueadas de Pinus e Eucalyptus em analisador óptico automático de fibras. Dissertação (mestrado), Faculdade de Ciências Agrônômicas da UNESP, Botucatu, 2012

Mercadante, A. Z., **Composition of Caratenoids from Anatto**. N In: “**Chemistry na Physiology of Selected Food Colorants**”. J.M. Ames e T.F. Hofmann (eds.). ACS Symposium Series 775, Washington. P. 92-101. 2001.

Michiels, Y.; Puyvelde, P. Van; Sels, B. Barriers and Chemistry in a Bottle: Mechanisms in Today's Oxygen Barriers for Tomorrow's Materials. **Applied Sciences**, [s. l.], v. 7, n. 7, p. 665, 2017.



Pelissari, F. M., Grossmann, M. V. E., Yamashita, F., & Pineda, E. A. G. Antimicrobial, Mechanical, and Barrier Properties of Cassava Starch–Chitosan Films Incorporated with Oregano Essential Oil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 57(16), 7499–7504. doi:10.1021/jf9002363, 2009.

Poletto, M. *et al.* Crystalline properties and decomposition kinetics of cellulose fibers in wood pulp obtained by two pulping processes. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 6, n. 4, p. 679–685. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polyimdeggradstab.2010.12.007> 2011.

Queiroz, R, et al. **Industrial Crops & Products Active biodegradable cassava starch films incorporated lycopene nanocapsules**. *Industrial Crops & Products*, [s. l.], v. 109, n. March, p. 818–827, 2017.

Rodriguez-Amaya, D.B. A guide to carotenoid analysis in foods. Washington, DC: **OMNI Research**, 71p, 2001.

Shen, Z., & Kamdem, D. P. Development and characterization of biodegradable chitosan films containing two essential oils. *International Journal of Biological Macromolecules*, 74, 289–296. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbio.2014.11.046>. 2015.

Stoll, L., Rech, R., Flôres, S. H., Nachtigall, S. M. B., & Rios, O. A.. Poly (acid lactic) films with carotenoids extracts: Release study and effect on sunflower oil preservation. **Food Chemistry**, 281, 213–221. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.12.100>, 2019.