



INSTITUTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
Centro de Tecnologia de Embalagem

RAQUEL MASSULO SOUZA

EMBALAGENS PLÁSTICAS FLEXÍVEIS COM MENOR IMPACTO AMBIENTAL
PARA CAFÉ SOLÚVEL

CAMPINAS
2022

RAQUEL MASSULO SOUZA

**EMBALAGENS PLÁSTICAS FLEXÍVEIS COM MENOR IMPACTO AMBIENTAL
PARA CAFÉ SOLÚVEL**

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Tecnologia de Alimentos para obtenção do
título de Mestre em Ciência e Tecnologia de
Alimentos.*

Aluno: Raquel Massulo Souza

Orientadora: Rosa Maria Vercelino Alves

Co-orientadora: Leda Coltro

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação defendida pela aluna
Raquel Massulo Souza e orientada pela Profa. Dra. Rosa Maria Vercelino Alves

CAMPINAS

2022

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Bibliotecária Lucilene Paulina da Silva CRB/8 - 8507
Biblioteca Central do ITAL - Instituto de Tecnologia de Alimentos

S729e Souza, Raquel Massulo.

Embalagens plásticas flexíveis com menor impacto ambiental para café solúvel. Raquel Massulo Souza / Dissertação de mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Campinas, SP: Ital, 2022.

78 f.

Orientadora: Profa. Dra. Rosa Maria Vercelino Alves.

Co-orientadora: Dra. Leda Coltro.

1. Café solúvel. 2. Umidade. 3. Embalagem plástica multicamada. 4. Impacto ambiental. 5. Reciclabilidade. I. Instituto de Tecnologia de Alimentos (Ital) - Centro de Tecnologia de Embalagem (Cetea). II. Souza, Raquel Massulo. III. Título.

Título em inglês: Flexible Plastic Packaging with Lower Environmental Impact for Instant Coffee

Keywords: Instant coffee; moisture; multilayer plastic packaging; environmental impact; recycling

Titulação: Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos

Banca Examinadora: Dra. Rosa Maria Vercelino Alves (Orientadora),

Dra. Leda Coltro (Co-orientadora),

Dr. Carlos Alberto Rodrigues Anjos (Membro titular),

Dr. Antônio Carlos Dantas Cabral (Membro titular),

Dr. Luís Marangoni Jr. (Membro suplente)

Data da Defesa: 07/12/21

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida por Raquel Massulo Souza, aprovada pela Comissão Julgadora em 07/12/21.

Profa. Dra. Rosa Maria Vercelino Alves
Cetea/Ital - (Presidente)

Profa. Dra. Leda Coltro
Cetea/Ital - (Co-orientadora)

Dr. Carlos Alberto Rodrigues Anjos
FEA/Unicamp - (Titular)

Dr. Antônio Carlos Dantas Cabral
Instituto Mauá de Tecnologia - (Titular)

Dr. Luís Marangoni Jr.
Cetea/Ital - (Suplente)

A ata de defesa de dissertação de mestrado com as respectivas assinaturas dos membros da banca encontra-se arquivada junto à documentação do aluno.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos “mestres da minha vida”, meus pais Delfina e Arnaldo, pelo amor incondicional.
À minha tia-mãe Angélica e à minha prima-irmã Adélia, pelo apoio em toda e qualquer situação.
À “Tata” Nair Massulo (*In Memoriam*), pelo exemplo de determinação.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Tecnologia de Alimentos (Ital) e ao Centro de Tecnologia de Embalagem (Cetea) pela oportunidade de realização do Mestrado.

Às Profas. Dras. Rosa Alves e Leda Coltro pela orientação na condução da pesquisa e pelo conhecimento compartilhado.

Ao programa de Pós-graduação do Ital, em especial aos professores, pela excelência na realização das atividades do curso.

Aos membros da banca examinadora pela disponibilidade e valiosas contribuições à dissertação.

Às empresas fornecedoras dos materiais plásticos alternativos.

Ao Pack Studios da Dow, em especial à Pedro Lodi, pela realização dos processamentos dos materiais alternativos.

Ao Prof. Dr. Roniérik Pioli Vieira (FEQ/Unicamp) pelo auxílio na realização dos modelamentos matemáticos.

Às bolsistas PIBIC/PIBIT Thainá Mazzarela, Mariana Ramos e Ana Júlia Lopes pelo auxílio na execução das análises.

A todo o corpo técnico do Cetea, que trabalhou ao meu lado durante a execução da parte prática da pesquisa e na fase difícil de restrições em decorrência da Pandemia. Recebam meu carinho e respeito em nome de: Bruno Gasparino, Beatriz Bertrane, Daniela Cassiano, Maria Villas Boas (Pitucha) e Vinícius De Paula.

Aos pesquisadores Ana Paula Nolêto, Christiane Moreira, Daniele Borges, Fábio Teixeira, Léa Oliveira e Paula Bócoli pelo apoio e incentivo.

À Ana Cândida por todo auxílio durante este trabalho.

A todos os amigos que ao longo da minha vida, de perto ou de longe, torcem por mim.

RESUMO

Cafés solúveis são produtos amplamente consumidos e suas embalagens necessitam de características especiais devido a sua sensibilidade ao ganho de umidade. No Brasil, além dos tradicionais potes de vidro, de plástico e latas, os cafés solúveis também são comercializados em embalagens flexíveis do tipo *stand-up pouches*. Essas estruturas multicamada, que são leves e permitem a disponibilização dos produtos em pequenas doses, são compostas por PET (politereftalato de etileno)/folha de Al (alumínio)/PEBD (polietileno de baixa densidade), na qual a folha de alumínio atua como barreira funcional para proteção do produto contra a entrada de umidade. Apesar da eficiência e praticidade, essas estruturas causam problemas ambientais no pós-consumo devido à dificuldade de separação dos materiais e sua incompatibilidade nas linhas de reciclagem. Assim, o objetivo deste estudo foi avaliar quatro opções de estruturas plásticas alternativas, sem folha de alumínio, para o acondicionamento de café solúvel quanto as suas propriedades de barreira e potencial de reciclabilidade: (1) PEBD/PEAD (polietileno de alta densidade)/PEBD, (2) BOPP (polipropileno orientado biaxialmente)/BOPPmet (metalizado)/PP (polipropileno), (3) PET/PETmet/PEBD e (4) PET/BOPPmet/PEBD. A taxa de transmissão de vapor d'água apresentada pelos materiais foi de 0,04 g de água.m⁻².dia⁻¹ (2) até 0,37 g de água.m⁻².dia⁻¹ (4) a 25 °C/75% UR indicando que podem garantir a vida útil do produto com alto giro de mercado. A reciclagem do material alternativo 1 indicou que não gera problemas nas linhas de reciclagem de PE e os filmes reciclados apresentaram boa aparência, transparência e propriedades mecânicas. Os filmes reciclados obtidos a partir das estruturas 2, 3 e 4 não atenderam aos protocolos de reciclagem avaliados neste estudo. No entanto, os filmes reciclados das estruturas 3 e 4 apresentaram uma melhora em algumas propriedades mecânicas importantes tornando-os interessantes para algumas aplicações. As estruturas 1 e 4 apresentaram as maiores reduções dos aspectos ambientais avaliados, principalmente, potencial de aquecimento global e uso de água.

Palavras-chave: Café solúvel; umidade; embalagem plástica multicamada; impacto ambiental; reciclabilidade

ABSTRACT

Instant coffees are consumed worldwide and their packages must have special characteristics due to their sensitivity to moisture gain. In Brazil, in addition to the traditional glass and plastic pots and cans, instant coffees are also packed in stand-up pouches. These multilayer structures, which are light and allow the availability of products in small doses, are composed of PET (polyethylene terephthalate)/Al (aluminum) foil/LDPE (low density polyethylene), in which the aluminum foil acts as a functional barrier to protect the product against moisture gain. Despite their efficiency and convenience, these structures cause environmental problems at post-consumer stage due to the difficulty of separating the materials and their incompatibility in the recycling lines. Thus, the aim of this study was to evaluate four alternative structures, without aluminum foil, as instant coffee packaging regarding their barrier properties and recyclability potential: (1) LDPE/HDPE (high density polyethylene)/LDPE, (2) BOPP (biaxial oriented polypropylene)/BOPPmet (metallized)/PP (polypropylene), (3) PET/PETmet/LDPE and (4) PET/BOPPmet/LDPE. Water vapor transmission rate of the materials ranged from 0.04 g of water $m^{-2}.day^{-1}$ (2) up to 0.37 g of water $m^{-2}.day^{-1}$ (4) at 25 °C/75% RH indicating that they can guarantee the shelf life of the product with high market turnover. The recycling of alternative material 1 indicated that it does not generate problems in PE recycling lines and the recycled films showed good appearance, transparency and mechanical properties. Recycled films from structures 2, 3 and 4 did not attend recycling protocols evaluated in this study. However recycled films from structures 3 and 4 presented increase in some important mechanical properties making them interesting for some applications. Structures 1 and 4 showed the highest reductions of environmental aspects evaluated, mainly global warming potential and water use.

Key words: Instant coffee; moisture; multilayer plastic packaging; environmental impact; recycling

SUMÁRIO

RESUMO.....	ix
ABSTRACT	xi
INTRODUÇÃO GERAL	17
OBJETIVOS	19
Objetivo principal.....	19
Objetivos específicos.....	19
CAPÍTULO 1.....	20
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
1.1 Café.....	20
1.1.1 Propriedades funcionais	21
1.1.2 Colheita e pós-colheita	22
1.2 Processo de fabricação do café solúvel	24
1.2.1 Qualidade do café solúvel	26
1.2.2 Embalagem para café solúvel	28
1.2.3 Mercado do café solúvel.....	29
1.3 Modelagem matemática	31
1.4 Reciclabilidade de embalagens flexíveis	32
Referências Bibliográficas	36
CAPÍTULO 2.....	43
Instant coffee: Characteristics and moisture barrier for alternative flexible plastic packaging	43
ABSTRACT	43
1 INTRODUCTION	44
2 MATERIAL AND METHODS	45
2.1 Material.....	45
2.2 Coffee characterization.....	46

2.2.1 Water activity	46
2.2.2 Initial moisture content.....	47
2.2.3 Thermal analysis	47
2.3 Moisture sorption isotherm	47
2.4 Mathematical modeling.....	47
2.5 WVTR prediction for alternative plastic flexible packaging selection	48
2.4 Packaging systems characterization	49
2.4.1 Headspace gas composition.....	49
2.4.2 Oxygen transmission rate (OTR).....	50
2.4.3 Water vapor transmission rate (WVTR).....	50
2.5 Statistical analysis	50
3 RESULTS AND DISCUSSION	50
3.1 Coffee characterization.....	50
3.2 Moisture sorption isotherm	52
3.3 Mathematical modeling.....	54
3.4 WVTR prediction for alternative plastic flexible packaging selection	56
3.5 Packaging systems characterization	58
4 CONCLUSIONS	61
REFERENCES	62
CAPÍTULO 3.....	67
Recyclable plastic flexible packaging options for instant coffee.....	67
ABSTRACT	67
1 INTRODUCTION	68
2 MATERIAL AND METHODS	70
2.1 Flexible material structures.....	70
2.2 Water vapor transmission rate (WVTR).....	70
2.3 Recyclability.....	71

2.3.1 Pre-treatment of flakes	71
2.3.1.1 Flotation test	71
2.3.1.2 Drying	71
2.3.2 Extrusion of pellets	71
2.3.2.1 Relative density	72
2.3.2.2 Melt flow rate	72
2.3.2.3 Thermal properties.....	72
2.3.3 Production of recycled films.....	72
2.3.3.1 Thickness	73
2.3.3.2 Mechanical properties.....	73
2.3.3.3 Surface appearance and Amount of gels and specks	74
2.3.3.4 Total light transmission	74
2.3.3.5 Stereomicroscopy	74
2.3.4.6 Scanning electron microscopy (SEM).....	74
2.4 Life Cycle Thinking	74
2.5 Statistical analysis	75
3 RESULTS AND DISCUSSION	75
3.1 Water vapor transmission rate (WVTR).....	76
3.2. Recyclability.....	77
3.2.1 Flakes	77
3.2.1.2 Washing test.....	77
3.2.1.3 Flotation test	77
3.2.1.4 Drying	78
3.2.2 Pellets.....	78
3.2.3 Films	80
3.2.3.1 Mechanical properties and appearance.....	80
3.2.4 Total light transmission	83

3.2.5 Stereomicroscopy and Scanning electron microscopy (SEM)	84
3.3 Life Cycle Thinking	86
4 CONCLUSION.....	87
REFERENCES	88
CONCLUSÕES GERAIS	93
TRABALHO APRESENTADO EM CONGRESSO.....	94
SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	94

INTRODUÇÃO GERAL

O café é uma das bebidas mais consumidas mundialmente, por questões tradicionais e saudabilidade, devido às propriedades funcionais benéficas que pode oferecer, tais como: ação estimulante, antioxidante, hematoprotetora e hipoglicêmica (ESQUIVEL e JIMÉNEZ, 2012; MARTINS, 2008). Dentre os produtos de café, o café solúvel é o segundo mais consumido no mundo e exportado pelo Brasil (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ SOLÚVEL, 2021). Sua rapidez de preparo torna o consumo muito conveniente e é cada vez mais adotado por pessoas que têm pouco tempo para se dedicar ao preparo da bebida.

Atualmente, há três opções de cafés solúveis disponíveis no mercado brasileiro: aglomerado, com grânulos que facilitam a solubilização; em pó, muito utilizado em preparações culinárias e em misturas para cappuccino e o liofilizado. As características de cada tipo de café solúvel dependem do processo de fabricação, se em *spray dryer* ou *freeze dryer* e, da utilização de técnicas e estudos para deixar o produto com melhores características sensoriais, como a reincorporação de componentes de aroma (ROBERTSON, 2013) para atrair cada vez mais adeptos ao seu consumo (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ SOLÚVEL, 2021).

Os cafés solúveis são produtos muito susceptíveis a perda de qualidade pelo ganho de umidade, devido a sua característica de solubilidade, o que requer embalagens que sejam barreira à permeação ao vapor d'água. Além disso, é fundamental que o sistema de fechamento seja hermético garantindo que não ocorra a entrada de umidade (ROBERTSON, 2013). A barreira a umidade necessária pode ser obtida com o uso de frascos de vidro com selo contendo metalização ou folha de alumínio e tampas plásticas, latas e embalagens plásticas flexíveis do tipo *stand up pouches*. A embalagem flexível, composta por uma estrutura multicamada laminada com folha de alumínio (PET/folha de Al/PEBD), é normalmente utilizada como refil por apresentar menor custo, fator que tem favorecido a sua utilização em comparação com os demais materiais (TEIXEIRA, 2013).

As embalagens plásticas flexíveis embora cumpram seu papel na manutenção da vida útil dos cafés solúveis, não possuem o apelo de sustentabilidade, em virtude da dificuldade de separação dos materiais e incompatibilidade dos mesmos nas linhas de reciclagem de materiais plásticos já consolidadas, o que representa um problema de ponto de vista ambiental (TEIXEIRA, 2013).

A busca por opções de embalagens plásticas flexíveis recicláveis tem motivado as grandes empresas a encontrarem soluções de materiais, ou composição de materiais viáveis e eficientes, que também mantenham a qualidade dos produtos abram caminhos para novos mercados cada vez mais exigentes quanto ao consumo de produtos com menor impacto ambiental (FOOD PACKAGING FORUM, 2021).

Neste contexto, fez-se necessário realizar o levantamento de informações sobre os tipos de cafés solúveis comercialmente disponíveis, as propriedades das embalagens em que estão acondicionados de forma a verificar o quanto interferem e/ou retardam a perda de qualidade dos cafés solúveis.

Com foco na redução de resíduos e no destino final das embalagens pós-consumo, as informações obtidas no estudo foram utilizadas no auxílio da definição de sistemas de embalagens plásticas flexíveis alternativas àquela que é atualmente utilizada e que sejam efetivamente recicláveis, visando a redução do impacto ambiental de sua utilização e disposição final.

OBJETIVOS

OBJETIVO PRINCIPAL

O presente trabalho teve como objetivo principal sugerir opções de estruturas de embalagens plásticas flexíveis alternativas, sem folha de alumínio, para acondicionar café solúvel, que sejam efetivamente recicláveis e que garantam a conservação da qualidade do produto durante sua vida de prateleira.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar e caracterizar os cafés solúveis disponíveis no mercado da região de Campinas/SP;
- Caracterizar as embalagens comerciais em que os produtos são acondicionados com relação às suas propriedades de barreira à umidade e ao oxigênio;
- Caracterizar estruturas de laminados/coextrusados plásticos alternativos para a confecção de embalagens plásticas flexíveis;
- Avaliar as propriedades de barreira e o potencial de reciclabilidade dos laminados/coextrusados plásticos alternativos selecionados de modo a propor novas opções de embalagens plásticas flexíveis para café solúvel.

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 CAFÉ

O café, planta do gênero *Coffea* e da família *rubiaceae*, é uma das bebidas mais consumidas no mundo, por tradição, apreciação ou devido as suas propriedades funcionais (ESQUIVEL e JIMÉNEZ, 2012). Na literatura são descritas mais de 100 espécies do gênero. No entanto, somente a *Coffea arabica* (variedade arábica) e a *Coffea canephora* (variedade robusta, também conhecida como conilon) são amplamente cultivadas por terem importância econômica e comercial internacionalmente (MUTLU, et al., 2019; ARAÚJO, 2007).

A variedade arábica é usualmente cultivada no leste da África e na América do Sul, especialmente no Brasil, e sua produção corresponde a 70% da produção total mundial. A variedade robusta é cultivada em países da África Ocidental e no sul da Ásia o que compõe os outros 30% (MUTLU, et al., 2019; ARAÚJO, 2007). É estimado que a produção mundial de café no ano-cafeteiro 2020-2021 atinja um volume equivalente a 169,6 milhões de sacas de 60 kg, um crescimento de 0,4% em relação ao período anterior (ORGANIZAÇÃO INTERNACIONAL DO CAFÉ, 2021).

A espécie arábica produz cafés de melhor qualidade (ESQUIVEL e JIMÉNEZ, 2012), com aroma intenso, sabor suave, achocolatado e com inúmeras variações de corpo e acidez. É o único que pode ser comercializado puro, sem nenhum *blend* (MARTINS, 2008). Seu cultivo apresenta excelentes resultados em regiões de grandes altitudes e clima ameno, apresentando cultivo adequado em temperaturas médias entre 18 °C e 23 °C, segundo Ormond et al. (1999) ou de 15 °C a 22 °C, conforme indicado por Martins (2008).

A espécie robusta é amplamente produzida nos continentes africanos e asiáticos por ser capaz de se adaptar às variações das condições climáticas, como temperaturas entre 24 °C e 29 °C. Não possui sabores variados nem refinados, suas características são mais rústicas e sua acidez é menor (MARTINS, 2008). Entretanto, por apresentar maior porcentagem de sólidos

solúveis em sua composição, é de grande utilização nas indústrias de fabricação de café solúvel (ORMOND et al., 1999).

1.1.1 PROPRIEDADES FUNCIONAIS

É sabido que as propriedades funcionais benéficas dos produtos de café são importantes atributos que impulsionam o seu consumo. No entanto, a qualidade e a composição química dos grãos dependem de um conjunto de fatores que vão desde o plantio, com a escolha da variedade do cultivar (*Coffea arabica* ou *Coffea canephora*), das condições de cultivo (seleção de solo, uso de fertilizantes, temperatura, clima), finalizando pelo método de processamento que dará origem aos diversos tipos de bebidas (ESQUIVEL e JIMÉNEZ, 2012; BELAY et al., 2008).

Os efeitos da cafeína presentes no grão, óleo e extratos de café são as características funcionais mais conhecidas e estudadas. A cafeína é o principal alcaloide presente no fruto e é responsável pelo amargor da bebida (FARAH et al., 2006). Biologicamente, os benefícios do composto estão relacionados principalmente ao aumento do sentido de alerta e do estímulo do sistema nervoso central. No entanto, devido aos efeitos negativos como possibilidade de causar insônia e dependência química, atualmente também são produzidos produtos descafeinados (ESQUIVEL e JIMÉNEZ, 2012; BELITZ et al., 2009).

Compostos fenólicos são amplamente encontrados em grãos de café, e possuem grande potencial antioxidante, propriedades hematoprotetoras, hipoglicêmicas e atividades antivirais (FARAH e DONANGELO, 2006). Os lipídios e ácidos graxos livres, que podem ser extraídos dos óleos de café são utilizados na indústria alimentícia e em cosméticos, devido às suas propriedades de umectação e foto proteção da pele (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ SOLÚVEL, 2021; FERRARI et al., 2010; WAGEMAKER et al. 2011).

O processo de torração causa uma série de alterações químicas nos grãos de café, alguns compostos sofrem modificações ou são degradados, mas ao final do processamento tem-se basicamente a seguinte composição: carboidratos (38 - 42% base seca), melanoidinas (23%), lipídios (11 - 17%), proteínas (10%),

minerais (4,5 - 4,7%), compostos fenólicos (2,7 - 3,1%), ácidos alifáticos (2,4 - 2,5%) e cafeína (1,3 - 2,4%) (ESQUIVEL e JIMÉNEZ, 2012).

1.1.2 COLHEITA E PÓS-COLHEITA

A colheita do café se inicia quando a maioria dos frutos está maduro. De aparência avermelhada, a fruta do café é também chamada de “cereja” (ESQUIVEL e JIMÉNEZ, 2012) e se for colhida ainda verde, pode prejudicar a qualidade do produto final. Após a colheita, inicia-se o tratamento do café colhido transportando os grãos para os lavadores ou local de secagem. Após seis horas, o café entra em fase de fermentação. O início do preparo pode ser de três formas: via seca, via úmida e cereja descascado (U. COFFEE, 2019; ORMOND et al., 1999).

No preparo por via seca (café natural), que é o sistema mais antigo e mais utilizado na cafeicultura brasileira, o fruto é colocado para secar em terreiros (locais planos), sem a retirada da casca, podendo ou não passar por lavadores para separação dos grãos secos, verdes e cerejas. Nesta etapa o café tem cerca de 50% de umidade (SERVIÇO NACIONAL DE APRENDIZAGEM RURAL, 2017). A secagem é feita até que a umidade do grão atinja 11% a 12%, quando segue para o beneficiamento (retirada de casca e polpa). Esse método faz com que o café seja pouco ácido, bem doce e aromático (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 2020).

O sistema utilizado principalmente na Colômbia e em alguns países da América Central é o preparo por via úmida que consiste no despulpamento mecânico dos grãos cereja e verde, que em seguida, são separados. As cerejas despulpadas são fermentadas e, na sequência, secas em terreiro (U. COFFEE, 2019), enquanto os verdes seguem diretamente para secagem por via seca. A etapa de fermentação leva a uma bebida de café com menor corpo e com maior acidez (SERVIÇO NACIONAL DE APRENDIZAGEM RURAL, 2017).

O sistema cereja descascado tem sido cada vez mais utilizado no Brasil porque melhora a qualidade do café. É feita uma lavagem para eliminação de impurezas e a separação dos grãos verdes e cereja. Após a lavagem, separa-se os frutos maduros, que são colocados no descascador, passando direto para o processo de secagem em terreiro ou secadores. Os grãos verdes também são

levados para o terreiro, para uma secagem lenta e homogênea e somente depois colocados nos secadores. Este preparo auxilia na obtenção de uma bebida de café de menor acidez e com mais corpo. É a ideal para lugares onde a umidade relativa é alta durante a colheita, favorecendo a qualidade do café (U. COFFEE, 2019).

A secagem é um fator crítico do processo, pois influencia diretamente o aspecto e o resultado da torração do café. Uma secagem adequada deve ser lenta e uniforme para não quebrar a estrutura celular do grão, conferindo aos grãos de café uniformidade de cor, consistência e umidade, o que auxilia na qualidade do produto final. Após a secagem, o café passa pela etapa de beneficiamento que consiste de limpeza (retirada de impurezas), descascamento e classificação antes do acondicionamento em embalagens (saco de juta, *big bag* de PP etc.) podendo ser mantido em armazéns, preferencialmente, com temperaturas em torno de 20 °C e com controle da umidade relativa para evitar aumento da umidade do grão até o café ser comercializado ou seguir para as outras etapas do processamento (SERVIÇO NACIONAL DE APRENDIZAGEM RURAL, 2017).

A torração/torrefação do café é realizada com ar quente, sendo caracterizada por transformações químicas e físicas no grão devido ao aumento progressivo da temperatura até 235 °C, resultando em redução do seu teor de umidade para 2% a 3%; perda de massa em média 10%; desenvolvimento do sabor, aroma e alteração da cor para marrom; alteração de textura e produção de gás carbônico. As qualidades sensoriais do café são desenvolvidas durante esta etapa, devido à caramelização, reação de Maillard e à pirólise (SILVA et al., 2015).

Após a torração, os grãos são resfriados e seguem para a seção de moagem. O moinho é ajustável para produzir a granulometria adequada de acordo com o método de preparo da bebida. Para o café regular o moinho produzirá partículas mais finas, o que seria vantajoso, pois as partículas finas apresentam maior área superficial para fabricação de café solúvel. Contudo, se essas partículas fossem colocadas na coluna de extração, haveria uma queda de pressão ao se bombear água através do extrator, resultando no entupimento

dos filtros. Assim, os grânulos para se produzir café solúvel devem ser mais grossos (SILVA et al., 2015).

1.2 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO CAFÉ SOLÚVEL

O processo industrial de fabricação do café solúvel é complexo e envolve alta tecnologia com rigorosos padrões de qualidade e sem qualquer contato manual (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ SOLÚVEL, 2021). Começa com a seleção das variedades de café, que são adequadamente combinadas. Os grãos selecionados passam pelos processos básicos de higienização, torração, moagem e procede-se a extração do extrato aquoso que é por fim desidratado. O café solúvel comercializado no Brasil é composto apenas por café e água, deve ser isento de aditivos e conservantes (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ SOLÚVEL, 2021).

O processo de percolação para extração de sólidos solúveis e voláteis desejáveis na bebida é uma fase muito importante e define a qualidade do produto após a desidratação. Num processo de extração regular em uma planta industrial, o percolado sai a 100 °C e é possível obter um rendimento de 25% a 30% de sólidos solúveis dependendo das características do grão e do grau de extração (COMO..., 2006). Este percolado é centrifugado para remoção de sólidos e resíduos em suspensão, filtrado e concentrado (Figura 1).

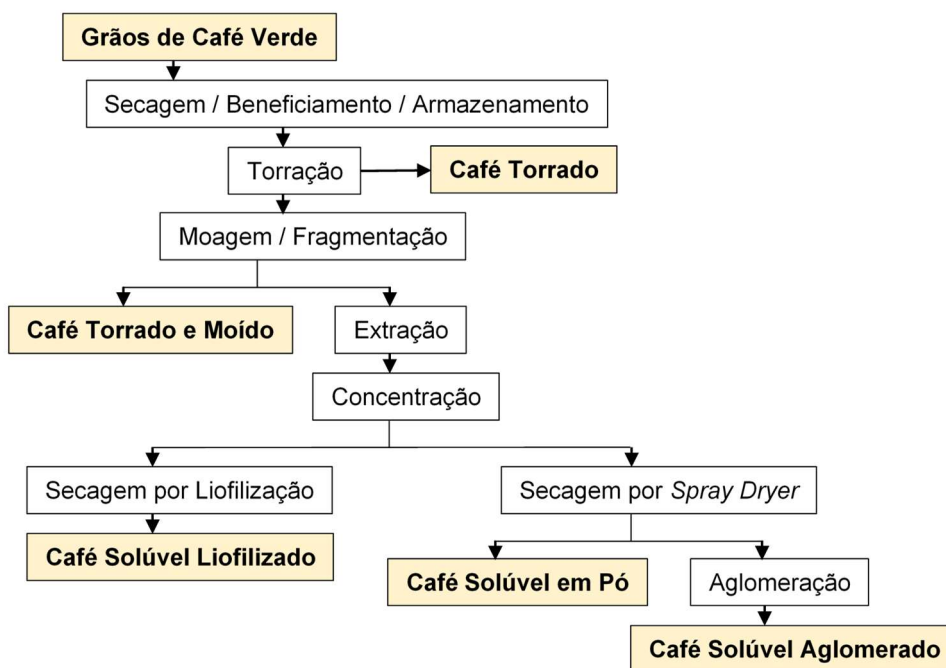


FIGURA 1. Produção de diversos tipos de café a partir de grãos de café verde.

O processo de concentração pode ser feito por atomização (*spray drying*) ou liofilização (*freeze drying*) (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ SOLÚVEL, 2021). Após a secagem por atomização, o café pode passar pelo processo de aglomeração, adquirindo a forma granular e uniforme (ROBERTSON, 2013). A estrutura porosa que surge no sólido desidratado facilita a sua posterior reidratação e solubilização no ato de preparação da bebida (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ SOLÚVEL, 2021; SILVA et al., 2015).

Os processamentos por *spray drying* e *freeze drying* são métodos convencionais amplamente estudados e consolidados para a produção de café solúvel. O processo de atomização é o mais econômico para produção em escala industrial, no entanto, pode gerar produtos de qualidade inferior, devido à perda de compostos aromáticos de baixo ponto de ebulição com a exposição dos cafés às altas temperaturas neste processo (ISHWARYA e ANANDHARAMAKRISHNAN, 2015).

Como processamento por liofilização são produzidos cafés solúveis com qualidade aromática superior, gerando um café mais encorpado. Em contrapartida, é um método operacional de alto custo que utiliza baixas taxas de calor (congelamento até -40 °C) e pressão por maior tempo visando evitar a perda de sabor e o desenvolvimento de sabores estranhos no produto seco (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ SOLÚVEL, 2021; ISHWARYA e ANANDHARAMAKRISHNAN, 2015).

Ishwarya e Anandharamakrishnan (2015) avaliaram a adequação e os efeitos na qualidade dos cafés solúveis produzidos pela junção das duas técnicas mencionadas. O processamento *spray-freeze-drying* demonstrou somar as principais vantagens dos métodos independentes melhorando a qualidade do aroma e mantendo a característica de baixo ponto de ebulição dos compostos aromáticos do café, que são perdidos durante os estágios iniciais de *spray drying* e do *freeze drying*. Apesar da aplicação do método ainda não estar disponível industrialmente para produtos de café, mostrou ser uma opção para produção de cafés solúveis com características especiais e qualidade melhorada.

1.2.1 QUALIDADE DO CAFÉ SOLÚVEL

A perda de qualidade do café solúvel está relacionada, principalmente, com o ganho de umidade. O teor de umidade do café solúvel recém-produzido é de 2% a 4% e a absorção de umidade é muito mais crítica neste produto do que em café torrado e moído, podendo causar a aglomeração total das partículas, quando o teor de umidade atingir 7% a 8%. Esta união do material particulado será maior, quanto maior o teor de umidade absorvido pelo produto. Além disso, o elevado teor de umidade no café acelera as reações de perda de qualidade associadas à oxidação (ROBERTSON, 2013). A temperatura também pode acelerar o processo de deterioração do café solúvel.

A Resolução RDC nº 277, de 22 de setembro de 2005 que aprova o Regulamento técnico para café, cevada, chá, erva-mate e produtos solúveis (BRASIL, 2005), estabelece como requisitos específicos de qualidade para cafés solúveis a umidade máxima permitida de 5,0% em base úmida e cafeína máxima de 0,3% para produtos solúveis descafeinados.

Visando recuperar parte dos aromas perdidos durante os processos de extração e secagem, alguns tipos de café solúvel recebem adição de óleos essenciais de café, para incrementar o sabor da bebida. Neste caso, o café solúvel também será susceptível à perda de qualidade pelo contato com o oxigênio do ar, que irá oxidar estes óleos essenciais, alterando o sabor. A absorção de umidade ainda será um parâmetro crítico de qualidade para o produto (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ SOLÚVEL, 2021).

Devido ao fato de o café solúvel requerer elevada proteção contra a umidade, a embalagem utilizada deve oferecer barreira ao vapor d'água de forma a preservar sua qualidade e prolongar sua vida útil. Para os produtos mais sofisticados, com recuperação de aroma, reduzindo-se a concentração de oxigênio do espaço-livre da embalagem a um valor inferior a 4%, pode-se obter um produto com até 18 meses de vida útil (ROBERTSON, 2013).

O café solúvel produzido por liofilização apresenta maior vida de prateleira comparativamente ao obtido por atomização (ROBERTSON, 2013), provavelmente porque a umidade inicial do produto obtido por liofilização é menor, em torno de 2% (PINTAURO, 1975), enquanto por atomização é de cerca de 4,5% (LABUZA, 1982).

Se os sistemas de embalagem utilizados forem adequados, o café solúvel apresentará longa vida de prateleira. Entretanto, são poucos os estudos disponíveis sobre estabilidade e prazo de validade relativos a estes produtos. O café solúvel não apresenta problema de perda de CO₂ durante o armazenamento, mas os compostos voláteis liberados são susceptíveis às reações de oxidação, que podem ser potencializadas quando óleos de café são adicionados para melhora do aroma do produto (ROBERTSON, 2010).

Jaime et al. (2002) avaliaram as alterações no espaço livre de embalagens de vidro contendo café solúvel e com dois sistemas de fechamento, sendo que em um o selo era composto por um ionômero e folha de alumínio (selado termicamente) e no outro um laminado flexível foi colado a frio, ambos com sobretampas plásticas. Os resultados evidenciaram que em duas condições de estocagem 23 °C/70% UR e 35 °C/80% UR, a composição do espaço livre, típica do ar ambiente (21% O₂), não foi alterada quando utilizado o selo colado, que não permite o fechamento hermético do sistema. Com o selo termicamente selado, houve uma redução do nível de O₂ de 21% para 13% a 23 °C/70% UR e de 21% para 2% a 35 °C/80% UR. Isso demonstra que os cafés solúveis consomem oxigênio durante a estocagem e atingem a concentração de 0% após 9 e 12 meses, respectivamente, para os cafés spray-dryer e freeze-dryer embalados em condições ambiente e acondicionados hermeticamente (HARRIS et al., 1976).

Conforme exposto, tanto o O₂ quanto à umidade são as variáveis ambientais que devem ser cuidadosamente controladas na seleção da embalagem. Além disso, baixas temperaturas de armazenamento podem ser adotadas para diminuição da taxa de liberação de voláteis e para manter os produtos abaixo da temperatura de transição vítrea (ROBERTSON, 2010).

A aglomeração acentuada, que resulta no endurecimento do produto e que leva a rejeição por parte dos consumidores é um grande problema na indústria alimentícia. É resultado da sorção de umidade pelo alimento em pó devido à barreira inadequada fornecida pelo material de embalagem selecionado. A temperatura de transição vítrea (T_g) é um parâmetro muito importante utilizado para descrever e controlar a aglomeração de alimentos particulados, sendo característica do produto, que depende, dentre outros

fatores, da sua composição e de seu teor de água. Abaixo de sua T_g é esperado que o alimento seja estável, acima desta temperatura, a diferença ($T - T_g$) entre a T_g e a temperatura de estocagem T é responsável por controlar a taxa de mudanças físicas e químicas do produto (YAMATO, 2018).

Na literatura é relatado que o café solúvel mantém as suas características originais entre 18 a 36 meses se armazenado em potes de vidro ou latas de folhas de flandres. Embalagens flexíveis contendo folha de alumínio também são eficazes proporcionando vida útil de até 12 meses. Entretanto, materiais plásticos que não são barreira ao O_2 e ao vapor d'água eficientes, a vida útil é muito reduzida (ROBERTSON, 2010).

Alves e Bordin (1998) estudaram a vida útil de embalagens individuais (25 g e 50 g) para café solúvel a 30 °C/80% UR em três estruturas plásticas (PEBD, BOPP/BOPP perolizado e PET met/PEDB). O final do prazo de validade ocorreu quando a umidade atingiu 7,8%, sendo observada a aglomeração do pó. Em um estudo posterior sobre embalagens plásticas rígidas para cafés solúveis aglomerado e em pó, nas mesmas condições de temperatura e umidade relativa, Alves et al. (2000) relataram prazos de validade de até 2,5 anos para produtos embalados em potes de PP e 4 meses, para cafés embalados em potes de PET.

1.2.2 EMBALAGEM PARA CAFÉ SOLÚVEL

A principal embalagem utilizada para café solúvel são os potes de vidro em diversos tamanhos, com selos e tampas rosqueáveis de PP. Algumas indústrias também utilizam latas metálicas com tampa *easy-open* e com sobretampa plástica em PEBD. No Brasil, o café solúvel também é comercializado em embalagens flexíveis autossustentáveis (*stand-up pouch*), utilizadas como refil para os frascos de vidro, e em pequenos *sticks* para doses individuais, ambos fabricados em filme multicamada (PET/folha de Al/PEBD), contendo folha de alumínio como camada barreira a permeação de gases, umidade e de aroma.

Comparadas aos frascos de vidro, as embalagens flexíveis possuem menor custo de produção e apresentam maior resistência mecânica, o que reduz as perdas de produto nas linhas de enchimento, armazenamento, ponto de venda e destino final. A estrutura laminada e autossustentável dos filmes de

PET/folha de Al/PEBD garante a disposição dos produtos em pé nas gondolas e prateleiras dos pontos de venda, permitindo a visualização pelo consumidor (ANDREGHETI, 2015).

O consumo de café solúvel em embalagens plásticas flexíveis tem aumentado devido a sua facilidade de manuseio, leveza, menor custo e por permitirem a disposição dos produtos em pequenas doses seguindo as tendências de praticidade e conveniência do mercado. As embalagens plásticas flexíveis atualmente utilizadas para o acondicionamento de café solúvel, apesar de cumprirem seu papel na manutenção da vida útil do produto, não possuem apelo de sustentabilidade e representam um problema de ponto de vista ambiental em virtude da dificuldade de separação dos materiais e incompatibilidade dos mesmos nas linhas de reciclagem de materiais plásticos (TEIXEIRA, 2013). Por outro lado, as embalagens plásticas rígidas e flexíveis compostas por monomateriais são recicláveis e atualmente têm sistemas de reciclagem eficientes em diversos países, incluindo o Brasil.

1.2.3 MERCADO DO CAFÉ SOLÚVEL

O Relatório do Café Solúvel do Brasil, 2021 do Observatório do Café, produzido pela Embrapa Café, relata que o ano de 2020 foi marcante para o café solúvel do Brasil. O país exportou um volume equivalente a 94,5 mil toneladas do produto para 102 países, o que constituiu um novo recorde para o mercado que até julho de 2021 parecia estar em plena ascensão (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ SOLÚVEL, 2021). Parte desse bom desempenho pode ser atribuído ao acordo União Europeia-Mercosul de 2019 que favoreceu em quatro anos a redução da tarifa de importação de 9% aplicada ao café solúvel brasileiro, acordo este muito importante para o país que é o principal fornecedor do produto para a União Europeia, o segundo maior destino de nossas exportações (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ SOLÚVEL, 2020).

Dentre os cafés solúveis exportados em 2020, 74% foram do tipo *spray dried*, 18,9% da forma *freeze dried* e 7,1% representados por extratos e outros produtos. Os principais países importadores dos produtos brasileiros no *ranking* dos primeiros lugares foram, respectivamente, EUA, Rússia, Argentina,

Indonésia e Japão. Estes dados demonstram que o produto brasileiro ganha visibilidade no mercado internacional como reconhecimento de sua qualidade. O que é embasado pelo crescimento de mercado nos últimos 5 anos, apesar de uma pequena queda observada em 2017 devido à escassez de matéria-prima registrada em 2016 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ SOLÚVEL, 2021).

Em 2020, o Brasil também registrou recorde de consumo de café solúvel no mercado interno que foi de 21,8 mil toneladas (equivalente a 943.020 sacas de 60 kg de café). O consumo de café solúvel no país cresceu em média 4% desde 2018, superando o crescimento do café torrado e moído, sendo que só em 2020 cresceu 4,2%. Apesar dos impactos econômicos causados pela COVID-19, o segmento de café solúvel no Brasil teve um desempenho positivo. A demanda global crescente no início da pandemia devido ao maior consumo em casa, até o primeiro semestre de 2021, apresentou uma estabilidade devido à prolongada crise econômica e à lenta recuperação do consumo fora de casa (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ SOLÚVEL, 2021).

A Nestlé do Brasil, que foi a responsável pela criação do café solúvel (MARTINS, 2008), se mantém como a maior produtora no país, mas também se destacam as produções da Cocam, Cacique, Iguazu, Real Café e Café Campinho. Essas empresas, que também buscam o desenvolvimento e ampliação do consumo de café solúvel no mercado interno, em 2019, se uniram para difundir as características de qualidade, praticidade e versatilidade do café solúvel, o que hoje conta com uma ampla estratégia de *marketing*. Também participam deste processo as indústrias JDE, Mellita, Suplicy Cafés Especiais e 3 Corações (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ SOLÚVEL, 2020).

Parte da valorização do café solúvel para o mercado interno passa pelo estabelecimento de padrões de qualidade de bebidas. Neste sentido, a Abics (Associação Brasileira da Indústria de Café Solúvel), as empresas anteriormente citadas juntamente com o Instituto de Tecnologia de Alimentos (Ital) e o Centro de Preparação de Café do Sindicafé - SP trabalharam no desenvolvimento de uma metodologia de análise sensorial para os produtos. Estudo inédito que ainda

não foi desenvolvido em nenhum outro lugar do mundo (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ SOLÚVEL, 2020).

Apesar do cenário positivo que vinha se desenhando, 2021 passou a ser preocupante para a indústria de café, pois o Relatório Mensal de Agosto de 2021, elaborado pelo Conselho de Exportadores de Café do Brasil (Cecafé) apontou uma queda de 25% nas exportações dos produtos de café em comparação ao mesmo período de 2020. O desempenho negativo da exportação, que era positivo até julho, reflete os gargalos de logística de transporte marítimo global que extrapola as fronteiras do Brasil, somado os períodos de estiagem do ciclo anterior de colheita. Os especialistas apontam que a previsão é de que os desafios sejam superados e que a retomada de crescimento aconteça apenas no segundo semestre de 2022 (CONSELHO DOS EXPORTADORES DE CAFÉ DO BRASIL, 2021).

Com relação as exportações por tipo de produto, nos primeiros meses de 2021, a variedade arábica correspondeu a 81,2% do total remetido ao exterior, os cafés solúveis totalizaram 9,4%, seguido do café canéfora (robusta e conilon) com 9,3% e do produto torrado e moído, apenas 0,1%. Os cafés diferenciados, que possuem qualidade superior ou algum tipo de certificado de práticas sustentáveis, representam 16,7% das exportações brasileiras, um leve declínio de 0,8% em relação ao montante exportado no ano anterior (CONSELHO DOS EXPORTADORES DE CAFÉ DO BRASIL, 2021).

1.3 MODELAGEM MATEMÁTICA

O ganho de umidade é um parâmetro crítico que determina a qualidade e a vida útil de alimentos de baixa umidade. A taxa e a extensão da transferência de umidade do ambiente para o café solúvel acondicionado em embalagens plásticas dependem de sua atividade de água, da temperatura, da umidade relativa do ambiente de armazenamento e da permeabilidade ao vapor d'água da embalagem bem como a integridade do sistema de fechamento da embalagem. O modelo de permeação de vapor de água com base na lei de Fick e em isotermas de sorção de umidade é frequentemente combinado com simulação matemática para prever ou estimar o período de vida útil dos produtos

que é limitado pelo valor de umidade máxima ou crítica observado (ROBERTSON e LEE, 2021).

Os modelos não lineares mais frequentemente aplicados na estimativa da vida útil dos produtos incluem as equações de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) e Oswin, Halsey e Chug-Pfost (ROBERTSON e LEE, 2021), também Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Peleg (MUTLU et al., 2019) e ainda Henderson, Curie, Smith e Iglesias-Chirife (VEGA-GÁLVEZ et al., 2008). A qualidade do ajuste dos dados experimentais aos modelos é avaliada através de análises estatísticas utilizando os coeficientes de determinação (R^2), desvio médio relativo (%), a soma quadrática de erros (SQE) e raiz quadrada média de erros (RQME). Os melhores modelos apresentam valores baixos ou próximos de zero para SQE e RQME, R^2 próximo de 1 e desvio médio relativo menor do que 10% - 15% (MUTLU et al., 2019; VEGA-GÁLVEZ et al., 2008).

Alves e Bordin (1998) utilizaram os modelos Linear, Halsey, Oswin e GAB para estimar a vida útil de cafés solúveis acondicionados em três diferentes estruturas de embalagens plásticas flexíveis e concluíram que os modelos se ajustaram perfeitamente aos dados experimentais. De forma semelhante, Mutlu et al. (2019) estudaram a utilização da modelagem matemática para estimar a vida útil de café turco em diferentes estágios de produção. GAB e Peleg foram os modelos que apresentaram os melhores ajustes aos dados experimentais.

1.4 RECICLABILIDADE DE EMBALAGENS FLEXÍVEIS

A reciclagem de embalagens plásticas é a implementação de processos e técnicas que otimiza a utilização de energia, matérias-primas, produtos e materiais empregados na fabricação de embalagens (YUGUE, 2020). A reciclagem ou o reuso de plásticos em circulação é essencial para prevenir o acúmulo acidental ou proposital de materiais poliméricos no ambiente resultando em redução da poluição ambiental (SCHYNS e SHAVER, 2020). O intuito de sua utilização é preservar com segurança a função inicial da embalagem, quando o material é re-destinado para a proteção de produtos, ou sua funcionalidade como novas matérias-primas ou produtos, levando em consideração conceitos econômicos, sociais, sanitários e de impacto ambiental adequados (YUGUE, 2020).

Conforme Schyns e Shaver (2020) e Yugue (2020) esclarecem que existem quatro tipos principais de processos de reciclagem:

- Reciclagem primária (reciclagem mecânica) que consiste na conversão dos resíduos poliméricos industriais (descarte ou aparas de processo) em um circuito fechado, obtendo-se material reciclado com características similares as da resina virgem. Nesse caso, segundo a norma NBR ISO 14025 (2015) sobre rotulagem ambiental, considera-se reprocessamento de material e não reciclagem.

- Reciclagem secundária (reciclagem mecânica) que é a conversão de resíduos poliméricos provenientes dos resíduos sólidos urbanos ou, eventualmente, de resíduos industriais, gerando um material com propriedades e qualidade inferiores ao material virgem.

- Reciclagem terciária (reciclagem química) caracterizada por ser um processo tecnológico de produção de insumos químicos ou combustíveis a partir de resíduos poliméricos em que ocorre a despolimerização dos materiais plásticos, através de um processo de decomposição química controlada.

- Reciclagem quaternária (recuperação energética) que é baseada na combustão para recuperação de energia de resíduos poliméricos por incineração controlada, sendo os produtos finais energia e emissão gasosa.

A transformação mecânica de materiais plásticos em novos materiais, que consiste em submeter os polímeros a processos mecânicos, moldando-os posteriormente com aproveitamento de suas propriedades térmicas é o método mais vantajoso, pois permite a preservação de grande parte das propriedades físicas, químicas e mecânicas dos polímeros originais (YUGUE, 2020). Nas unidades recicladoras, os materiais a serem reciclados são desestruturados (moídos). Na forma de particulados (flocos ou *flakes*), são submetidos à limpeza de contaminantes (resíduos de alimentos, sujidades e outros materiais incompatíveis), secos e passam pelo processo de extrusão. O material extrudado é resfriado, picotado e seco, originando o material granulado reciclado (grânulos ou *pellets*) (HORODYTSKA, 2018).

No caso de filmes plásticos flexíveis, após o processo de secagem, normalmente o material passa pelo processo de aglutinação, que promove o

aumento de densidade dos flocos. Após a secagem e aglutinação os polímeros podem ser formulados com a adição de aditivos (antioxidantes, plastificantes, cargas de reforço, agentes de acoplamento etc.), além da adição de pequenas quantidades de material virgem que melhoram as propriedades e o desempenho dos polímeros reciclados (YUGUE, 2020).

Atualmente, as linhas de reciclagem estão consolidadas para o processamento de embalagens plásticas fabricadas com monomateriais. Desse modo, as embalagens plásticas flexíveis multicamadas ainda são um desafio para a reciclagem devido ao fato da possibilidade de serem fabricadas com uma grande variedade de materiais (multimateriais), com características físico-químicas e polaridades distintas, o que compromete a separação dos componentes e, posteriormente, as propriedades dos materiais reciclados obtidos (UEHARA et al, 2015).

Tentando driblar estas dificuldades, estudos estão sendo realizados com o objetivo de melhorar as características dos materiais reciclados gerados a partir de embalagens flexíveis multicamadas. Choudhury et al. (2005) avaliaram a adição de dois tipos e diferentes porcentagens dos compatibilizantes: ionômero Surlyn® 1650 (copolímero de etileno/ácido metacrílico) e Fusabond® E MB226DE (anidrido de polietileno modificado) ao material laminado composto por PEBD/PELBD/PET verificando melhora satisfatória no desempenho térmico e mecânico dos reciclados obtidos. Nesta mesma linha, Uehara et al. (2015) estudaram filmes a base de PET/PE com a adição dos compatibilizantes: anidrido maleico (PE-g-MA) e metacrilato de glicidila (E-GMA). Os filmes reciclados apresentaram um nível de desempenho mecânico aceitável, demonstrando que o uso de compatibilizantes possibilita a reciclagem de estruturas multicamadas formadas por polímeros imiscíveis.

Conforme exemplificado, a reciclabilidade de filmes multicamadas contendo apenas polímeros, apesar de complexa e de elevado custo, apresenta-se viável. No entanto, quando a embalagem flexível é um laminado contendo folha de alumínio, como a utilizada para café solúvel do tipo *stand up pouch* disponível no mercado (PET/folha de Al/PEBD), a reciclagem mecânica torna-se bem mais limitada (reciclagem por termoprensagem) devido à impossibilidade de separação prévia das camadas da estrutura.

A busca por alternativas para a reciclagem deste tipo de embalagem com o objetivo de reduzir o impacto ambiental causado pelo descarte desses materiais e poupar recursos naturais tem sido objeto de estudos: Kaiser et al. (2018) descrevem trabalhos de delaminação de embalagens multicamada seguida da dissolução química (reciclagem química) da camada de alumínio. Da mesma forma, Dal Bó et al. (2011) avaliaram embalagens poliméricas contendo alumínio processadas quimicamente. Os produtos provenientes desse processo de reciclagem foram polímeros, com grau de impureza aceitável para reutilização em artigos plásticos diversos.

A busca por opções de embalagens plásticas que substituam as não recicláveis tem motivado as pesquisas por soluções de materiais viáveis e eficientes, que também mantenham a qualidade dos produtos e abram caminhos para novos mercados cada vez mais exigentes quanto ao consumo de produtos com menor impacto ambiental (FOOD PACKAGING FORUM, 2021). Do ponto de vista de intenção de compra, Rokka e Uusitalo (2008) estudaram os atributos das embalagens que norteiam os consumidores no ato da aquisição dos produtos, dentre eles: resselabilidade, marca e reciclabilidade. Uma parcela dos entrevistados (31%), o segundo maior percentual, relataram que embalagens ecologicamente corretas, o que inclui serem fabricadas por materiais potencialmente recicláveis, é um fator relevante na intenção de compra.

Visando avaliar a compatibilidade de materiais plásticos inovadores nas linhas de reciclagem mecânica já consolidadas para filmes pós-consumo de PE e PP, Recyclclass (2021a, 2021b) e The Association of Plastic Recyclers (2020) elaboraram protocolos de avaliação que contemplam metodologias de testes laboratoriais de qualidade visual, propriedades físicas e desempenho mecânico para *flakes*, grânulos e filmes com a incorporação de porcentagens variadas dos filmes inovadores. Segundo essas ferramentas, os estudos de reciclabilidade são realizados sem a adição de aditivos ou compatibilizantes fornecendo, assim, informações reais das características dos materiais obtidos após os processamentos. A Figura 2 apresenta a exemplificação da sistemática de avaliação de reciclabilidade contida nesses protocolos.

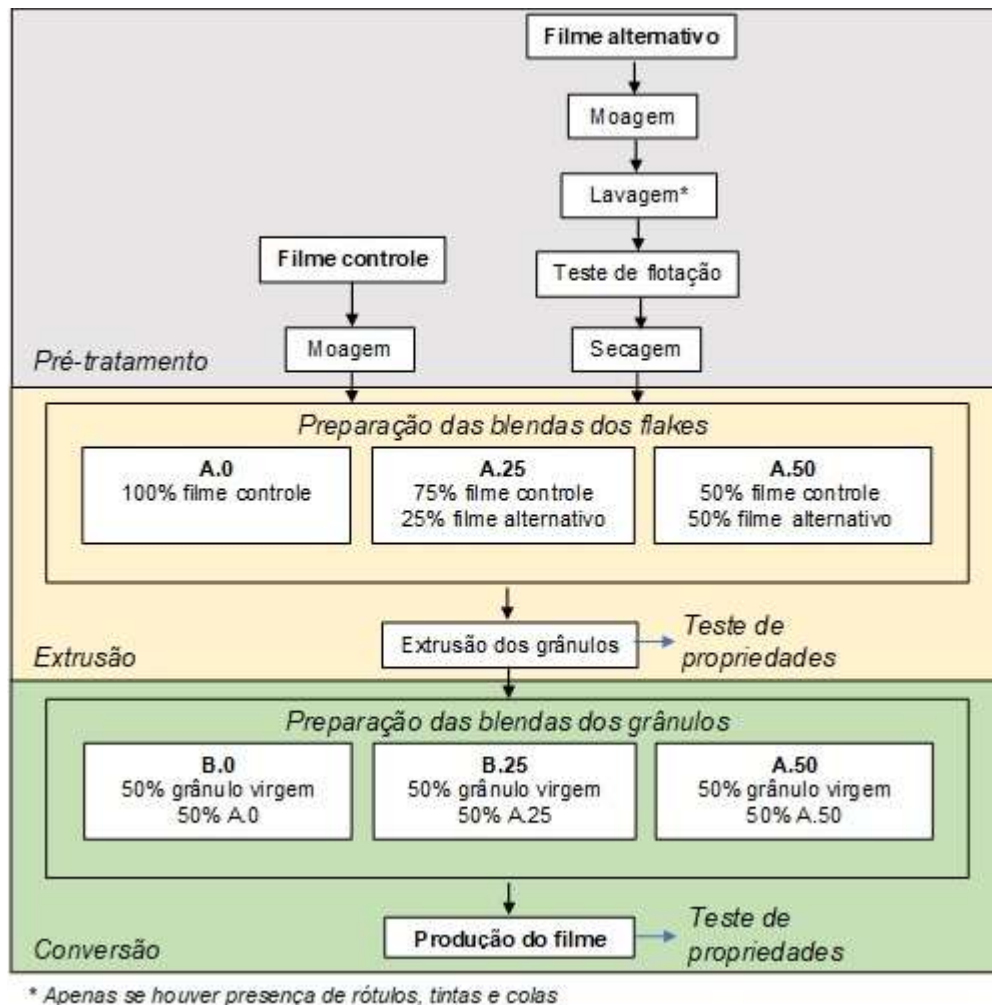


FIGURA 2. Sistemática de avaliação de reciclabilidade. Adaptado de Recyclass (2021a).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ SOLÚVEL. Café solúvel. São Paulo: ABICS, 2021. Disponível em: <https://www.abics.com.br/cafe-soluvel.php>. Acesso em: 15 set. 2021.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO 14025: Rótulos e declarações ambientais - Declarações ambientais de Tipo III - Princípios e procedimentos. Rio de Janeiro: ABNT, 2015. 29 p.
- ANDREGHETI, A. M. S. Embalagens para produto de elevada higroscopicidade: café solúvel. 2015. 56 f. Monografia (Especialização em Engenharia de Embalagem) – Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, 2015.

- ALVES, R. M. V.; BORDIN, M. R. Estimativa da vida útil de café solúvel por modelo matemático. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, v. 18, n. 1, p. 19-24, abr. 1998. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-20611998000100006&lng=en&nrm=iso. Acesso em: 30 set. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0101-20611998000100006>.
- ALVES, R. M. V; MILANEZ, C. R.; PADULA, M. Embalagens alternativas para café solúvel. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, v. 20, n. 2, May/Aug. 2000. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0101-20612000000200014>
- ARAÚJO, F. A. Café (*Coffea arabica*, L.) submetido a diferentes condições de torrefação: caracterização química e avaliação da atividade antioxidante e sensorial. 2007. 157 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) -- Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/9/9132/tde-29032007-223916/publico/FabianaAmaral.pd>. Acesso em: 30 set. 2020.
- ARNDT JR., G. W. (2001) Examination of flexible and semirigid containers for integrity. *In: FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. Bacteriological analytical manual. Silver Spring, MD: FDA. (Chapter 22).* <http://www.fda.gov/Food/FoodScienceResearch/LaboratoryMethods/ucm072703.htm>.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ SOLÚVEL. Relatório do café solúvel do Brasil - Janeiro de 2020. São Paulo. ABICS, 31 jan. 2020. 7 p. Disponível em: https://www.abics.com.br/noticia.php?noticia=199&relatorio_do_cafe_soluvel_do_brasil_janeiro_de_2020. Acesso em: 28 set. 2020.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ SOLÚVEL. Relatório do café solúvel do Brasil - Janeiro de 2021. São Paulo. ABICS, 31 jan. 2021. 5 p. Disponível em: <https://agenciap1.files.wordpress.com/2021/01/relatorio-cafe-soluvel-janeiro2021.pdf>. Acesso em: 19 set. 2021.

- BELAY, A.; TURE, K.; REDI, M.; ASTAW, A. Measurement of caffeine in coffee beans with UV/vis spectrometer. *Food Chemistry*, 108, p. 310-315, 2008.
- BELITZ, H. D.; GROSH, W.; SCHIEBERLE, P. *Food chemistry*. 4th. Ed. Heidelberg: Springer, 2009. cap 21, p. 938-970.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 277, de 22 de setembro de 2005. Aprova o "Regulamento Técnico para café, cevada, chá, erva-mate e produtos solúveis, constante do Anexo desta Resolução. Diário Oficial da União: Poder Executivo, Brasília, DF, 23 set. 2005. Disponível em: <https://www.saude.rj.gov.br/comum/code/MostrarArquivo.php?C=MjIwMg%2C%2C> Acesso em: 26 ago. 2020.
- CHOUDHURY, A.; MUKHERJEE, M.; ADHIKARI, B. Recycling of polyethylene/poly(ethylene terephthalate) post-consumer oil pouches using compatibiliser. *Polymers and Polymer Composites*, 14 (6), Jun. 2006.
- COMO é o processamento do café solúvel. *Revista Cafeicultura*, 15 maio 2006. Disponível em: <https://revistacafeicultura.com.br/?mat=5937>. Acesso em 16 set. 2021.
- CONSELHO DOS EXPORTADORES DE CAFÉ DO BRASIL. **Relatório mensal:** agosto 2021. São Paulo: Cecafé, 2021. Disponível em: <https://docs.google.com/viewerng/viewer?url=http://www.cecafe.com.br/site/wp-content/uploads/graficos/CECAFE-Relatorio-Mensal-AGOSTO-2021.pdf&hl=>. Acesso em: 20 set. 2021.
- DAL BÓ, M.; CARDOSO, A. P. G.; TANCREDO, C.; MERGEN, I. Z.; DONEDA, R. N.; NOVAES, A. F.; FARIA, D. C. de. Reciclagem de embalagens poliméricas contendo filme de alumínio metálico via processamento químico. *Polímeros*, 21 (4), 335-339, 2011.
- DECAGON DEVICES, INC. Aqua lab: model CX-2-Water activity meter. [S.l: s.d]. 73 p. (Operator's Manual Version 3.0).
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Colheita e pós-colheita: etapas importantes para garantir qualidade e agregação de valor aos cafés do Brasil. Brasília, DF: Embrapa, jun. 2020. Disponível

em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/52862730/colheita-e-pos-colheita-etapas-importantes-para-garantir-qualidade-e-agregacao-de-valor-aos-cafes-do-brasil>. Acesso em: 17 set. 2021.

ESQUIVEL, P.; JIMÉNEZ, V. M. Functional properties of coffee and coffee by-products. *Food Research International*, 46, p. 488-795, 2012.

FARAH, A.; DONANGELO, C. M. Phenolic compounds in coffee. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, 18, p. 23-26, 2006.

FARAH, A.; MONTEIRO, M. C.; CALADO, V.; FRANCA, A. S.; TRUGO, L. C. Correlation between cup quality and chemical attributes of Brazilian coffee. *Food Chemistry*, 98, p. 373-380, 2006.

FERRARI, M.; RAVERA, F.; De Angelis, E.; Liverani, F. S.; NAVARINI, L. Interfacial properties of coffee oils. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 365, p. 79-82, 2010.

FRASCARELI, E. C. Microencapsulação de óleo de café através de secagem por atomização: avaliação das propriedades da emulsão e do tipo de material de parede sobre as características do pó. 2010. 153 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Departamento de Engenharia de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

FOOD PACKAGING FORUM (2021). Disponível em: www.foodpackagingforum.org

HARRIS, N. E.; BISHOV, S. J.; RAHMAN, A. R.; ROBERTSON, M. M.; MABROUK, A. F. Soluble coffee: Shelf-life studies. *Journal of food science*, 39, 1976.

HORODYTSKA, O.; FULLANA, A. Plastic flexible films waste management - A state of art review. *Waste Management*, 77, p. 413-425, 2018.

ISHWARYA, S. P.; ANANDHARAMAKRISHNAN, C. Spray-freeze-drying approach for soluble coffee processing and its effect on quality characteristics. *Journal of Food Engineering*, v. 149, p. 171-180, 2015.

- JAIME, S. B. M.; ALVES, R. M. V.; SARANTÓPOULOS, C. I. L.; BORDIN, M. R.:
ORTIZ, S. A. Alternative glass closure system for soluble coffee. In:
IAPRI WORLD CONFERENCE ON PACKAGING, 13., 2002, East
Lansing. Proceedings [...]. Boca Raton: CRC Press, 2002. V. 1, p. 1114-
1129.
- KAISER, K.; SCHMID, M.; SCHLUMMER, M. Recycling of polymer-based
multilayer packaging: A review. *Recycling*, 3 (1), 2018, 26 p.
- LABUZA, T.P. Shelf-life of coffee and tea. In: SHELF-life dating foods. Chicago:
Food & Nutrition Press, Inc., 1982, p. 359-372.
- MARTINS, A. L. História do café. São Paulo, ed. Contexto, 2ª ed., 2008. 322 p.
- MUTLU, C.; CANDAL-USLU, C.; KILIÇ-BÜYÜKKURT, Ö.; ERBAS, M. Sorption
isotherms of coffee in diferente stages for producing Turkish coffee. *J.
Food Process Preserv.*, 44:e14440., 2020. 7 p.
- ORGANIZAÇÃO INTERNACIONAL DO CAFÉ. Relatório sobre o mercado de
café. Londres: OIC, 2021. 12 p.
- ORMOND, J. G. P.; PAULA, S. R. L.; FAVERET FILHO, P. Café: (re) conquista
dos mercados. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n.10, p. 3-56, set. 1999.
- PINTAURO, N. D. Packaging, special products and processes. In: COFFEE
solubilization. Park Ridge: Commercial Processes and Techniques,
1975. p. 232-247.
- RECYCLASS. Recyclability evaluation protocol for PE films. Brussels:
RecyClass, 2021a, 17 p. Standard laboratory practice, version 2.0.
- RECYCLASS. Recyclability evaluation protocol for PP films. Brussels:
RecyClass, 2021b, 17 p. Standard laboratory practice, version 1.0.
- ROBERTSON, G. L. (Ed.) Food packaging and shelf life: a practical guide. Boca
Raton, FL: CRC Press, 2010. 388 p.
- ROBERTSON, G. L. Food packaging: principles and practice. 3rd. ed. Boca
Raton: CRC Press, 2013. cap. 21, p. 577-605
- ROBERTSON, G. L.; LEE, D. S. Comparison of linear and GAB isotherms for
estimating the shelf life of low moisture foods packaged in plastic films.
Journal of Food Engineering, 291, 2021.

- ROKKA, J.; UUSITALO, L. Preference for green packaging in consumer product choices - do consumers care? *International Journal of Consumer Studies*. 32 (5), p. 516–525, 2008.
- SERVIÇO NACIONAL DE APRENDIZAGEM RURAL. Café: colheita e pós-colheita. Brasília: SENAR, 2017. 104 p.
- SILVA, L. C. da; MORELI, A. P.; JOAQUIN, T. N. M. Café: beneficiamento e industrialização. *In: MARCOLAN, A. L.; ESPINDULA, M. C. (Ed.). Café na Amazônia*. Brasília, DF: Embrapa, 2015, cap. 17, p. 385-398.
- SCHYNS, Z. O. G.; SHAVER, M. P. Mechanical recycling of packaging plastics: A review. *Macromol. Rapid Commun.* (2000415), p. 1-27, 2020.
- TEIXEIRA, M. M. Reciclagem de embalagens tipo stand up pouch: viabilidade técnica e teste industrial. 2013. 55 f. Projeto de monografia (Graduação em Engenharia Química) -Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.
- THE ASSOCIATION OF PLASTIC RECYCLERS. FPE-CG-01: critical guidance protocol for PE film and flexible packaging. Washington, DC: APR, 2020. 19 p.
- U. COFFEE. Processos de pós-colheita de café: o que são e como funcionam. Belo Horizonte: u.Coffee, 2019.
- UEHARA, G. A.; FRANÇA. M. P.; JUNIOR, S. V. C. Recycling assessment of multilayer flexible packaging films design of experiments. *Revista Polímeros*, vol. 25 nº 4, July/Aug. 2015.
- VEGA-GÁLVEZ, A.; PALACIOS, M.; LEMUS-MONDACA, R. Moisture sorption isotherms and isosteric heat determination in chilean papaya (*Vasconcellea pubescens*). *Química Nova*, 31 (6), p. 1417-1421, 2008.
- WAGEMAKER, T. A. L.; CARVALHO, C. R. L.; MAIA, N. B.; BAGGIO, S. R.; GUERREIRO FILHO, O. Sun protection factor, content and composition of lipid fraction of green coffee beans. *Industrial Crops and Products*, 33, p. 469-473, 2011.
- YAMATO, M. A. C. Estabilidade de flocos de manga obtidos por drum drying no armazenamento controlado. 2018. 110 f. Dissertação (Mestrado em

Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Instituto de Tecnologia de Alimentos, Campinas, 2018.

YUGUE, E. T. Desafios e potenciais soluções para reciclagem de embalagens flexíveis pós-consumo no Brasil. 2020. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2020.

CAPÍTULO 2

INSTANT COFFEE: CHARACTERISTICS AND MOISTURE BARRIER FOR ALTERNATIVE FLEXIBLE PLASTIC PACKAGING

Raquel Massulo Souza^a, Christiane Quartaroli Moreira^a, Roniérik Pioli Vieira^b, Leda Coltro^a, Rosa Maria Vercelino Alves^{a, *}

^aPackaging Technology Center, Cetea, Institute of Food Technology, Itai, Campinas, São Paulo, Brazil

^bSchool of Chemical Engineering (FEQ), Department of Bioprocess and Materials Engineering (DEMBio), University of Campinas, Unicamp, Campinas, São Paulo, Brazil

Artigo submetido à Revista Food and Packaging Shelf Life.

ABSTRACT

Instant coffees are consumed worldwide and their packages must protect them mainly from moisture gain. In Brazil, flexible packaging stand-up pouches made by PET (polyethylene terephthalate)/Al (aluminum) foil/LDPE (low density polyethylene) are currently used. Alternative materials to flexible plastic packaging are interesting for replacing the aluminum foil to reduce costs and focusing on sustainability. Therefore, the aim of this study was to evaluate different instant coffees (freeze-dried, spray-dried agglomerated and powder) from the market to study the characteristics of the packaging systems: headspace gas composition, oxygen transmission rate (OTR) and water vapor transmission rate (WVTR), as well as characteristics of the products: water activity, initial moisture, thermal analysis and the moisture sorption isotherm of the products. Three mathematical models (GAB, Halsey and Henderson) were used to fit the coffee moisture sorption isotherms. The GAB model showed the best fit. Employing data from adjusted equations and considering the critical parameters pre-established, such as packed coffee weight, packaging area and time of the storage, with 5% and 7% critical moisture (at 25 °C/75% RH – Brazilian

conditions), the minimum WVTR of the material was estimated for a spray-drying instant coffee with a shelf-life of 730 days.

Key words: Instant coffee, Shelf-life prediction, Moisture sorption isotherms, WVTR, OTR

1 INTRODUCTION

Coffee is one of the most consumed worldwide beverages for traditional reasons and healthiness due to the beneficial characteristics it can offer, such as: stimulating, antioxidant, blood-protective and hypoglycemic action (Esquivel & Jiménez, 2012). The aroma and flavor of roasted coffee are important attributes of acceptability. They are formed by a complex mixture of approximately three hundred volatile compounds and the partition of these components between the gas phase and food is relevant to the resulting quality that is passed to coffee products made with roasted coffee (Borém, Abreu, Alves, Santos, & Teixeira, 2021).

Instant coffees are the second coffee product most consumed worldwide. Also called soluble coffees, they are obtained from freshly ground-roasted coffee beans by extraction with hot water (FSSAI, 2011). Currently, there are two conventional techniques to manufacturer instant coffees, i.e., spray drying and freeze-drying. Spray drying (SD) is the most economical process for commercial production but freeze-drying (FD) produces products with higher quality (Ishwarya, & Anandharamakrishnan, 2015).

The quality loss of soluble coffee is mainly related to the gain of moisture. The moisture content normally found in soluble coffee is 2% to 4%, and the moisture gain is much more critical in this product than in roasted and ground coffee. Total particle agglomeration occurs when the moisture content reaches 7% to 8% (Robertson, 2013).

In Brazil, instant coffees are marketed in glass jars, with seals and screw caps, metal cans with easy-open lid and plastic LDPE over cap and flexible plastic packaging (stand-up pouch) made of multilayer film (PET/Al foil/LDPE) were the

aluminum foil is the barrier layer to avoid the permeation of gases, moisture and loss of aroma. It is important to highlight, that flexible plastic packaging has lower cost of production than the glass jars and presented higher mechanical resistance, which reduces product losses in filling lines, storage, point of sale and final disposal (Andregheti, 2015), but it does not have a sustainability appeal and represent a problem from an environmental point of view due to the separation difficulty of the materials and their incompatibility in the plastic material recycling lines (Teixeira, 2013).

Therefore, the aim of this study was raising subsidies to select alternative materials for instant coffee flexible plastic packaging for instant coffee based in their water vapor transmission rate (WVTR) values. Different instant coffees (spray-dried agglomerated, powder and freeze-dried) were evaluated regarding to the characteristics of the products: water activity, initial moisture and thermal analysis. The moisture sorption isotherm of the products was obtained and mathematical modeling was used to predict WVTR requested for alternative packaging selection considering the critical parameters pre-established, such as coffee weight in the packaging, packaging area and time of the storage at 5% and 7% critical moisture at storage conditions (25 °C/75% RH – Brazilian conditions).

2 MATERIAL AND METHODS

2.1 MATERIAL

Twelve spray-dried (agglomerated and powder) and freeze-dried instant coffees packaged in nine different types of packaging systems produced in Brazil and imported were bought at the Campinas/SP market, and evaluated (Table 1).

Table 1 Instant coffees and packaging systems evaluated.

Identification	Process	Shape	Country	Packaging identification
1	Spray-drying	agglomerated	Brazil	A - Glass jar - external diameter of 50 mm - 100 g Cold-bonded flexible laminate seal and PP twist cap
2		powder		
3		powder	France	B - Glass jar - external diameter of 48 mm - 100 g Heat-sealed flexible laminate seal and PP twist cap
4		agglomerated	Brazil	C - Flexible packaging - stand up pouch - 50 g PET 13 µm/Al foil 12 µm/LDPE 55 µm
5				
6		powder	Brazil	D - Can - external diameter of 82 mm - tinplate material - aluminium seal - LDPE cap - 180 g
7		powder	France	E - Can and cap - external diameter of 59 mm - tinplate material - aluminium seal - 90 g
8	Freeze-drying		Brazil	F - Glass jar - external diameter of 50 mm - 100 g Cold-bonded flexible laminate seal and PP twist cap
9				
10			England	G - Glass jar - external diameter of 48 mm - 100 g Heat-sealed flexible laminate seal and PP twist cap
11			Brazil	H - Glass jar and cap with LDPE sealant - external diameter of 54 mm - 140 g
12			Brazil	I - Flexible packaging - stand up pouch - 50 g PET 13 µm/Al foil 12 µm/LDPE 55 µm

2.2 COFFEE CHARACTERIZATION

2.2.1 Water activity

Instant coffees were equilibrated at 25 °C and the water activity was determined using DECAGON - AquaLab series 4TEV Water Activity Meter hygrometer based on psychrometry, with resolution of 0.0001_{aw} (DECAGON Devices, INC s.l.s.d).

2.2.2 Initial moisture content

The initial moisture content was determined by weighing samples (~3 g) in pre-weighted aluminum capsules, before and until constant weight in a vacuum chamber model VDL53 (WTB BINDER, Tuttlingen, Germany) at 70 °C (AOAC 979.12 (2011)).

2.2.3 Thermal analysis

Thermal transitions were monitored using a Differential Scanning Calorimeter, model Discovery DSC 250 (TA Instruments, USA), with autosampler and liquid nitrogen cooling attachment. Instant coffees (~5 mg) were sealed in aluminum pans to ensure minimal changes in moisture content and run from -70 °C to 110 °C, at scan rates of 10 °C.min⁻¹ with reheats being carried out (Frascareli, 2010). The machine was calibrated for temperature using the onset temperatures of melting and for heat flow using the enthalpy of transition of indium. Glass transition temperature (T_g) and heat capacity (ΔC_p) values were calculated using TA Instruments TRIOS software.

2.3 MOISTURE SORPTION ISOTHERM

The static gravimetric method was used to determine the adsorption isotherm. Instant coffees were kept at 25 °C for 21 days in desiccators with salt solutions that ensure different water activities (a_w): LiCl (0.113), MgCl₂ (0.328), K₂CO₃ (0.432), Mg(NO₃)₂ (0.529), NaBr (0.576), NaNO₂ (0.633), KI (0.689), NaCl (0.754), (NH₄)₂SO₄ (0.810), KCl (0.843) e BaCl₂ (0.903) at 25 °C for 21 days (ASTM E104 (2012)). Approximately 1 g of each material was weighed into weighs glass filter, in triplicate. After the equilibration time, each sample was weighed again and the instant coffee was evaluated such as visually changes for definition of critical moisture.

2.4 MATHEMATICAL MODELING

The experimental data obtained by moisture sorption isotherm of instant coffees were fitted to some classical mathematical models for moisture sorption predictions: GAB (Guggenheim-Andersen-de Boer), Halsey and Henderson (equations 1 - 3). These models provide the relation between the equilibrium

content (X_{we} g of water g^{-1} d.m.) and the water activity (a_w) (Vega-Gálvez, Palacios, & Lemus-Mondaca, 2008). The determination of the constants used to fit the data was carried out employing the *Excel*[®] software of Microsoft[®] Windows[®] 10. The generalized reduced gradient (GRG) method from the *Excel Solver* was performed to estimate the model parameters.

$$\text{GAB} \quad X_{we} = \frac{X_m.C.k.a_w}{(1-k.a_w).(1+(C-1).k.a_w)} \quad (1)$$

$$\text{Halsey} \quad X_{we} = \left(\frac{A}{\ln\left(\frac{1}{a_w}\right)} \right)^{1/B} \quad (2)$$

$$\text{Henderson} \quad X_{we} = 0.01 \left[\frac{-\log(1-a_w)}{10^f} \right]^{1/n} \quad (3)$$

In order to evaluate the goodness of the curve fitting, in all cases the determination the minimum percent root mean square error (*%RMSE*), minimum mean absolute percentage error (*E*), and the maximum adjusted coefficient of regression (R^2) were provided (equations 4-6).

$$\%RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(Y_i - \frac{Y'_i}{Y_i} \right)^2} \times 100 \quad (4)$$

$$E = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left(Y_i - \frac{Y'_i}{Y_i} \right) \quad (5)$$

$$R^2_{Adjusted} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (W_i Y_i - Y'_i)^2 (N-1)}{\sum_{i=1}^N (W_i Y_i - \bar{Y})^2 (N-M)} \quad (6)$$

where Y is the experimental value of equilibrium moisture content; Y' is predicted value of equilibrium moisture content; \bar{Y} is mean of experimental data of equilibrium moisture content; N is the number of observations; W is weighting applied to each data point and M is the number of coefficients in each equation (Suhag, Nayik, & Nanda, 2018).

2.5 WVTR PREDICTION FOR ALTERNATIVE PLASTIC FLEXIBLE PACKAGING SELECTION

The prediction of the water vapor transmission rate (WVTR) for instant coffee packaging materials by the adjusted moisture sorption isotherms with the best mathematical model equation (7) (Alves, & Bordin, 1998), with critical parameters such as: coffee weight in the packaging (50 g, 100 g, and 200 g), flexible packaging area (0.0256 m², 0.0481 m², and 0.0585 m²) and time of

storage (365 days and 730 days) at storage conditions (25 °C/75% RH – Brazilian conditions).

$$t = \frac{Md.RHs}{100.A.WVTR} \int_{M_0}^{M_c} \frac{dM}{\frac{RHs}{100} - A_w(M)} \quad (7)$$

Where t is the estimated shelf-life (days); Md is the dry mass of the product (g); RHs is the relative humidity of the ambient of storage (%); A is the area of the packaging (m^2); $WVTR$ is the water vapor transmission rate ($g \text{ water} \cdot m^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$); A_w is the product water activity as a function of moisture content, which is the moisture sorption isotherm of the product; M_0 is the initial moisture ($g \text{ water } 100 \text{ g of the dry product}^{-1}$) and M_c is the critical moisture ($g \text{ water } 100 \text{ g of the dry product}^{-1}$).

This mathematical model assumes that the transfer of water vapor from outside the package to the inside is slow, then, the water vapor that passes through the packaging, it is evenly distributed in the food product and, therefore, the phenomenon that governs the moisture gain of the product is the transfer of water vapor from outside to the inside of the package (Alves, & Bordin, 1998). Equation 7 was integrated using the EXCEL® program for Microsoft® Windows® 10.

2.4 PACKAGING SYSTEMS CHARACTERIZATION

2.4.1 Headspace gas composition

Headspace gas composition of the packaging was evaluated using a gas chromatograph in the Agilent equipment, model 7890A (Agilent, USA) operating with thermal conductivity detector at 150 °C, columns Molecular Sieve 13x and Porapak N at 40 °C and injector at 70 °C. The chromatographic results were processed by the Chemstation / Agilent program, version B 03.01. Gas was taken directly from headspace with a gas-tight syringe introduced into the packaging through a septum. Next, specific gas concentrations were determined qualitatively and quantitatively (Sarantópoulos, Alves, Coltro, Padula, & Teixeira, 2017).

2.4.2 Oxygen transmission rate (OTR)

OTR of the packages was evaluated in the OXTRAN equipment, model 2/60 (Ametek/MOCON, USA) at 23 °C and 0.21 atm of partial pressure of oxygen conditions (ASTM F1307 (2014)).

2.4.3 Water vapor transmission rate (WVTR)

WVTR was determined by gravimetric method at 25 °C/75% RH and at 38 °C/90% RH conditions for rigid packages (ASTM F1249 (2013)) and the PERMATRAN equipment, model W 3/33 (Ametek/MOCON, USA) at 38 °C/90% RH conditions were used for stand-up pouch packages (ASTM D4279 (2020)).

2.5 STATISTICAL ANALYSIS

The results were statistically evaluated by means of analysis of variance (ANOVA) and the Tukey test to compare the averages ($p < 0.05$).

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 COFFEE CHARACTERIZATION

Table 2 presents the characteristics of instant coffees evaluated. It is very important to know the intrinsic factors that influence the shelf life of the products to control the development of chemical and physical changes including oxidation reactions and physical collapse (Manzocco, Calligaris, Anese, & Nicoli, 2016). The parameters were obtained just after the purchase of the products at the points of sale.

Table 2 Instant coffees characterization.

Identification	Water activity (a_w)*	Initial moisture (% dry basis) **	Glass transition***	
			Tg (°C)	ΔC_p (g ⁻¹ .J ⁻¹ .°C ⁻¹)
Spray-drying instant coffee				
1	0.418 ± 0.001 ^b	4.0 ± 0.02 ^a	49.5 ± 3.8	0.520 ± 0.08
2	0.461 ± 0.000 ^a	3.0 ± 0.06 ^b	49.0 ± 1.0	0.375 ± 0.08
3	0.254 ± 0.003 ^e	2.6 ± 0.04 ^d	51.7 ± 1.0	0.386 ± 0.07
4	0.353 ± 0.007 ^c	3.0 ± 0.02 ^b	35.8 ± 1.2	0.630 ± 0.01
5	0.363 ± 0.001 ^c	2.8 ± 0.02 ^c	72.6 ± 0.7	0.447 ± 0.07
6	0.186 ± 0.002 ^f	2.7 ± 0.09 ^c	57.9 ± 1.5	0.449 ± 0.05
7	0.304 ± 0.002 ^d	2.3 ± 0.09 ^e	47.3 ± 0.6	0.416 ± 0.01
Freeze-drying instant coffee				
8	0.204 ± 0.004 ^b	2.1 ± 0.05 ^e	62.3 ± 2.1	0.317 ± 0.00
9	0.326 ± 0.003 ^a	2.5 ± 0.03 ^c	41.5 ± 1.4	0.506 ± 0.03
10	0.220 ± 0.002 ^b	3.0 ± 0.06 ^a	48.7 ± 1.8	0.481 ± 0.15
11	0.216 ± 0.002 ^b	2.8 ± 0.04 ^b	67.3 ± 2.3	0.456 ± 0.02
12	0.202 ± 0.015 ^b	2.3 ± 0.01 ^d	38.7 ± 1.4	0.529 ± 0.02

Values referring to (*) two (**) five and (***) three determinations ± standard deviation; Tg - Glass transition temperature; ΔC_p - Heat capacity; *a,b,c,d,e,f* the means, followed by the same letter, in the column for the same coffee production process, do not differ at the 95% confidence level ($p < 0.05$); The packaging' characteristics and types of instant coffees are described in Tab. 1.

The freeze-drying coffees presented 0.202 - 0.326 and 2.1 - 3.0% (d.b.) and the spray-drying coffees results had variation of 0.186 - 0.461 and 2.3 – 4.0% (d.b). Based on the statistical analysis of the results ($p < 0.05$) it was not possible to correlate the type of packaging and the production process. It is concluded that they are factors inherent to the manufacture and packaging of the product. Water activity is considered to be one of the most influential factors for the stability of foods and together with moisture content, they are closely linked to the shelf-life of coffee products. Similar to the data obtained in this study, Deotale, Dutta, Moses, & Anandharamakrishnan (2020) reported values of 0.41 for spray-drying instant coffee and 0.35 for freeze-drying instant coffee.

Soluble coffee produced by freeze-drying has a longer shelf-life compared to spray-drying process product (Robertson, 2013), probably because the initial moisture of the product by freeze-drying is lower around 2% (Pintaro, 1975), while by atomization it is about 4.5% (Labuza, 1982). However, initial

moisture experimental values obtained for products taken from the point of sale are greatly influenced by the type of packaging and the closure system. Moisture content plays a critical role in instant coffee products. Being an instantized cohesiveness due to inter-particle liquid bridges leading to caking and flow impairment (Barbosa-Canovas, Ortega-Rivas, Juliano, & Yan, 2005).

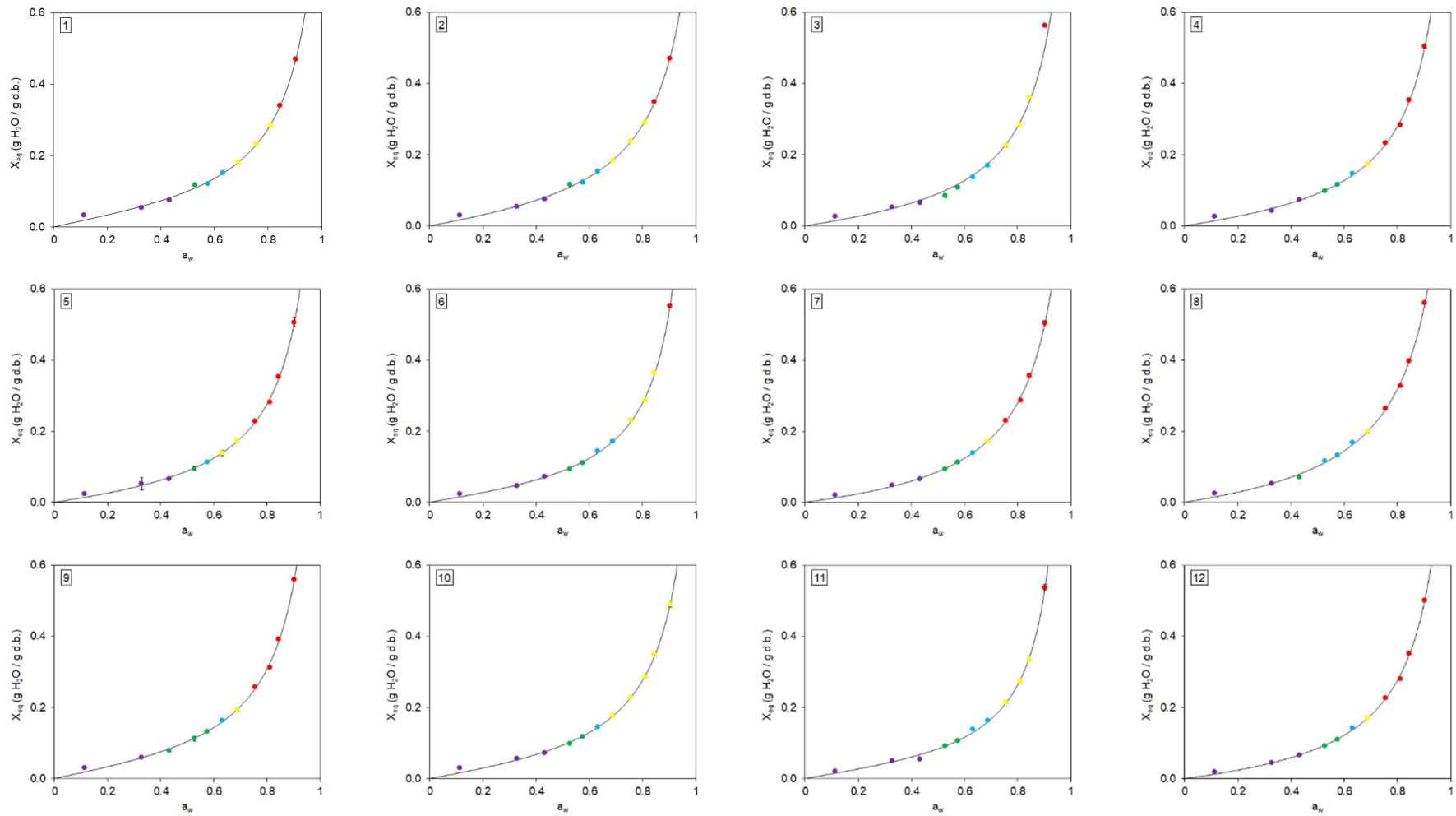
The glass transition temperature (T_g) and the step-in heat capacity (ΔC_p) are normally measured from the second heating to remove thermal history of the material and to obtain reliable values. The values of T_g recorded were from 35.8 °C up to 72.6 °C for spray-drying instant coffee and from 38.7 °C up to 67.3 °C for freeze-drying instant coffee. The T_g and ΔC_p values do not depend on the process, these parameters are related to the product composition. For instance, Yu, Macnaughtan, Boyer, Linforth, Dinsdale, & Fisk (2012) reported T_g of $45 \pm 1.0^\circ\text{C}$ and ΔC_p of $0.34 \text{ g}^{-1}\cdot\text{J}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$ for a freeze-dried instant coffee evaluated with a composition of 35 % of carbohydrate (mono and disaccharides), with the remaining 25 % being long chain arabinogalactan and galactomannan.

The glass transition temperature of instant coffees increases by adding high molecular weight polysaccharides (Manzocco, Calligaris, Anese, & Nicoli, 2016). Greater the difference between T_g and temperature of storage, the more stable the product. Then if instant coffee collapses when T_g is overcome during storage, temperature and relative humidity are critical parameters to control. Concerning relative humidity Anese, Manzocco, & Maltini (2005) reported that instant coffee stored at room temperature at equilibrium relative humidity lower than 35 % is a glassy state while over this critical value, the glass-rubber transition may allow the initiation of matrix collapse.

3.2 MOISTURE SORPTION ISOTHERM

Moisture sorption characteristics have an important role in the stability of dehydrated foods. The moisture sorption isotherm of food products at a particular temperature represents the non-linear relationship between moisture content and water activity (a_w) at equilibrium (Ishwarya, & Anandharamakrishnan, 2015).

Fig. 1 illustrates the moisture sorption isotherm performance of instant coffee evaluated at 25 °C.



Legend: ● Characteristic ● Change the color ● Volume reduction ● Total agglomeration ● Solubilization

Fig. 1. Equilibrium moisture sorption isotherm of instant coffee at 25 °C, produced at spray dryer (1 - 7) and freeze dryer (8 - 12) by different companies.

All instant coffees presented an initial change in color characteristic aspect at a minimum 7% equilibrium moisture content (the green point at Figure 1). After this point at water activity 0.4 – 0.5 and 10% d.b. – 12% d.b. equilibrium moisture content the coffee aspect changes and the degradation continue until agglomeration, dissolution, and solubilization. This value demonstrates the ease this type of food gains moisture. Robertson (2013) reported that absorption of moisture in soluble coffee is much more critical than in roasted and ground coffee, which can increase the agglomeration of particles when the humidity reaches 7% to 8%. The greater the adhesion, the higher the moisture content absorbed by the product. The high humidity speeds up the reactions of loss of quality associated with oxidation.

Freeze-dryer products showed the most variable behavior, for example, coffees number 8 and 9 (Figure 1) presented color change at 0.43. These products were packaged in glass jars with cold-bonded flexible laminate seal and PP twist cap. Coffee number 10 presented total agglomeration at 0.69. This coffee was packed in modified atmosphere in glass jar with heat-sealed flexible laminate seal and PP twist cap.

For spray-dryer coffees the same behavior could be observed for coffees numbers 1 and 2 - same kind of packaging (glass jars with cold-bonded flexible laminate seal and PP twist cap); 3 and 6 - hermetical seal (respectively, heat-sealed flexible laminate seal and aluminium seal); 4 and 7 - aluminium barrier (respectively, flexible packaging - stand up pouch - PET/Al foil/LDPE and can cap tinplate material - aluminium seal). These results indicate that it is possible to establish a relationship between the influence of the type of product and the kind of packaging system on the behavior of moisture gain of the instant coffee products.

3.3 MATHEMATICAL MODELING

The results of the regression analysis for fitting the experimental data to the different models namely GAB, Halsey and Henderson are summarized in Table 3.

Table 3 - Moisture sorption isotherm of instant coffees at 25 °C fitted to mathematical models.

Identification	Model	Parameters			E (%)	RMSE (%)	R ²
		C ₁	C ₂	C ₃			
Spray-drying instant coffee							
1	GAB	8.129	2.234	0.931	6.7	3.7	0.998
	Halsey	14.110	1.269	-	11.3	17.9	0.991
	Henderson	0.125	0.764	-	10.5	10.1	0.996
2	GAB	9.197	1.700	0.916	6.3	3.3	0.998
	Halsey	14.526	1.273	-	13.5	24.8	0.988
	Henderson	0.122	0.767	-	9.6	7.1	0.997
3	GAB	8.028	1.826	0.942	6.6	3.3	0.998
	Halsey	11.154	1.197	-	10.4	16.3	0.993
	Henderson	0.150	0.708	-	11.5	10.8	0.996
4	GAB	8.265	1.538	0.944	6.9	3.6	0.998
	Halsey	9.931	1.158	-	13.2	18.9	0.992
	Henderson	0.163	0.682	-	11.3	10.0	0.996
5	GAB	8.067	1.490	0.949	6.4	2.8	0.999
	Halsey	9.150	1.136	-	12.8	16.9	0.993
	Henderson	0.174	0.665	-	12.3	10.1	0.996
6	GAB	7.106	1.846	0.975	5.6	3.0	0.999
	Halsey	7.646	1.071	-	9.8	9.5	0.997
	Henderson	0.199	0.618	-	15.7	19.4	0.994
7	GAB	8.989	1.182	0.937	5.4	1.9	0.999
	Halsey	9.194	1.137	-	16.1	22.0	0.991
	Henderson	0.173	0.666	-	11.1	6.4	0.998
Freeze-drying instant coffee							
8	GAB	10.647	1.206	0.926	5.9	2.8	0.999
	Halsey	11.950	1.172	-	17.8	32.8	0.989
	Henderson	0.145	0.693	-	9.5	6.4	0.998
9	GAB	8.470	1.980	0.953	5.5	4.1	0.998
	Halsey	11.600	1.168	-	10.9	17.6	0.994
	Henderson	0.148	0.689	-	12.6	16.2	0.995
10	GAB	6.685	1.954	0.984	7.6	4.4	0.998
	Halsey	6.882	1.041	-	6.5	7.2	0.997
	Henderson	0.217	0.594	-	17.1	25.0	0.993
11	GAB	6.288	2.131	0.985	6.6	3.6	0.998
	Halsey	6.700	1.048	-	10.3	7.2	0.997
	Henderson	0.216	0.602	-	16.6	23.4	0.992
12	GAB	8.659	1.220	0.941	4.7	2.0	0.999
	Halsey	8.848	1.130	-	17.2	21.0	0.991
	Henderson	0.177	0.661	-	11.1	6.6	0.998

C1, C2 and C3 – parameters of mathematical models; E - minimum mean absolute percentage error; RMSE - minimum percent root mean square error; R² - maximum adjusted coefficient of regression.

According to Table 3, the GAB model showed the best profile (considering the entire range of water activity - a_w) to express the experimental data for all instant coffees evaluated. It is possible to observe this model provided the highest R^2 value, the lowest % *RMSE* value, and the lowest *E* (%), considering each single case. According to Sormoli & Langrish (2015) *E* (%) value indicates good fitting when its value is lower than 10%, but only this model choice criterion cannot be considered exclusively. Moreover, although the parameters adjusted for the other models (Halsey and Henderson) can also be considered relatively satisfactory, the GAB model was chosen to simulate the moisture sorption isotherm profiles of this work because it is well-known this model is more suitable for values of a_w up to 0.9 (Marangoni Júnior, Silva, Vieira, & Alves, 2021), which would provide to estimate very accurate results at low values.

3.4 WVTR PREDICTION FOR ALTERNATIVE PLASTIC FLEXIBLE PACKAGING SELECTION

Using data from adjusted equations by the GAB model and considering the critical moisture value defined for each instant coffee it was possible to predict the water vapor transmission rate (WVTR) required for alternative plastic flexible packaging selection. Table 4 shows WVTR predictions using critical parameters pre-established such as coffee weight in the packaging, flexible packaging area and time of storage with 5% and 7% critical moisture at storage conditions (25 °C/75% RH – Brazilian conditions).

Table 4 WVTR prediction for alternative plastic flexible packaging selection.

Identification	Coffee weight (g)	Packaging area (m ²)	Time of the storage (days)			
			365		730	
			Critical moisture (%)			
			5	7	5	7
			WVTR predicted (g.m ⁻² .d ⁻¹)			
Spray-drying instant coffee						
1	50	0.0256	0.042	0.133	0.021	0.066
	100	0.0481	0.045	0.141	0.022	0.071
	200	0.0585	0.073	0.233	0.037	0.116
2	50	0.0256	0.081	0.170	0.040	0.085
	100	0.0481	0.086	0.181	0.043	0.091
	200	0.0585	0.141	0.298	0.071	0.149
3	50	0.0256	0.073	0.154	0.036	0.077
	100	0.0481	0.077	0.164	0.039	0.082
	200	0.0585	0.127	0.269	0.064	0.135
4	50	0.0256	0.075	0.159	0.038	0.080
	100	0.0481	0.080	0.170	0.040	0.085
	200	0.0585	0.132	0.279	0.066	0.139
5	50	0.0256	0.082	0.166	0.041	0.083
	100	0.0481	0.087	0.177	0.044	0.088
	200	0.0585	0.144	0.291	0.072	0.145
6	50	0.0256	0.084	0.166	0.042	0.083
	100	0.0481	0.089	0.177	0.045	0.088
	200	0.0585	0.147	0.290	0.073	0.145
7	50	0.0256	0.097	0.179	0.049	0.090
	100	0.0481	0.103	0.191	0.052	0.095
	200	0.0585	0.170	0.314	0.085	0.157
Freeze-drying instant coffee						
8	50	0.0256	0.103	0.183	0.052	0.092
	100	0.0481	0.110	0.195	0.055	0.098
	200	0.0585	0.181	0.321	0.091	0.160
9	50	0.0256	0.093	0.177	0.047	0.088
	100	0.0481	0.099	0.188	0.050	0.094
	200	0.0585	0.163	0.309	0.082	0.155
10	50	0.0256	0.094	0.183	0.047	0.091
	100	0.0481	0.100	0.194	0.050	0.097
	200	0.0585	0.165	0.320	0.082	0.160
11	50	0.0256	0.057	0.141	0.028	0.071
	100	0.0481	0.061	0.151	0.030	0.075
	200	0.0585	0.100	0.248	0.050	0.124
12	50	0.0256	0.098	0.180	0.049	0.090
	100	0.0481	0.104	0.192	0.052	0.096
	200	0.0585	0.171	0.315	0.085	0.158

The critical parameters for predicting the WVTR were selected based on the characteristics of the packaging available in the market and the product requirements.

In Brazil, instant coffees are currently marketed in stand-up pouches flexible plastic packaging with structure PET/Al foil/LDPE mostly for small doses of 50 g but also 100 g and 200 g. Aluminum foil is the barrier layer that gives protection against water vapor and gas penetration inside packaging and aroma loss. Based on information from producers and in the labels of the products, the shelf-life of soluble coffee varies from 1 year (365 days) up to 2 years (730 days) depending on the type of packaging in which it is packaged and the storage conditions.

Brazilian Resolution RDC nº 277 which approves the Technical Regulation for coffee, barley, tea, yerba mate and soluble products (Brasil, 2005), establishes the specific quality requirements for this class of products, being maximum moisture content of 5% wet basis but Robertson, 2013 report that total agglomeration of the instant coffee particles occurs when the moisture content reaches 7% to 8%.

Table 4 shows packaging area is the most critical parameter when it is related to product weight since it is not necessary to increase the packaging area for increasing product weight. For example, critical moisture of 5%: packaging area of 0.0256 m² and product weight of 50 g the minimum WVTR requested is 0.042 g.m⁻².d⁻¹ for 365 days shelf-life and 0.021 g.m⁻².d⁻¹ for 730 days shelf-life. For critical moisture of 7% the minimum WVTR requested is 0.133 g.m⁻².d⁻¹ for 365 days shelf-life and 0.066 g.m⁻².d⁻¹ for 730 days shelf-life. Only for 200 g of product weight, the packaging area doubled compared to 50 g of product, then, WVTR estimated values also doubled.

This data indicates it is possible to select alternative flexible plastic packaging structures for instant coffee keeping the quality of the product until the end of its shelf-life.

3.5 PACKAGING SYSTEMS CHARACTERIZATION

Table 5 presents characteristics of packaging systems evaluated.

Table 5 Packaging systems characterization.

Packaging system	Headspace gas composition * (%)			OTR * (mL (STP). m ⁻² .day ⁻¹)	WVTR** (g of water. package ⁻¹ .day ⁻¹)			
	O ₂	N ₂	CO ₂		25 °C/75% RH		38 °C/90% RH	
				with seal and cap	without seal, just with cap	with seal and cap	without seal, just with cap	
Spray-drying instant coffee								
A	15.0 ± 6.0	80.2 ± 4.5	2.6 ± 2.3	0.384 ± 0.078	0.001 ± 0.001	0.051 ± 0.024	0.005 ± 0.001	0.138 ± 0.074
B	3.2 ± 0.1	95.2 ± 1.2	2.8 ± 0.1	<0.005***	0.017 ± 0.032	0.052 ± 0.017	0.048 ± 0.089	0.127 ± 0.037
					WVTR** (g of water. m⁻².day⁻¹) at 38 °C/90% RH			
C	16.3 ± 0.2	78.6 ± 0.1	3.6 ± 0.2	<0.005***	<0.01***			
D	19.2 ± 0.9	77.9 ± 0.4	2.1 ± 0.9	<0.005***	--	0.074 ± 0.018	--	0.225 ± 0.044
E	9.9 ± 2.3	88.3 ± 2.6	1.9 ± 0.1	<0.005***	--	0.199 ± 0.038	--	0.595 ± 0.153
Freeze-drying instant coffee								
F - 1	19.4 ± 2.3	74.2 ± 5.6	0.4 ± 0.4	0.780 ± 0.014	0.002 ± 0.001	0.010 ± 0.001	0.005 ± 0.001	0.032 ± 0.005
F - 2	20.8 ± 0.1	78.2 ± 0.3	0	> 1.000	0.004 ± 0.001	0.019 ± 0.003	0.010 ± 0.001	0.050 ± 0.003
G	2.5 ± 1.5	95.5 ± 1.3	1.4 ± 0.1	<0.005***	0.003 ± 0.001	0.047 ± 0.012	0.002 ± 0.001	0.126 ± 0.024
H	20.4 ± 0.2	77.5 ± 0.6	0.6 ± 0.1	<0.005***	--	0.002 ± 0.001	--	0.007 ± 0.005
					WVTR** (g of water. m⁻².day⁻¹) at 38 °C/90% RH			
I	17.4 ± 0.6	77.9 ± 0.4	2.9 ± 0.6	<0.005***	<0.01***			

Values referring to (*) three and (**) four determinations ± standard deviation; (***) quantification limit of the method / equipment.

Packaging system details on Table 1, F - 1 and F - 2 = same packaging system and different design.

Although the oxygen transmission rate is usually expressed in mL (STP).m⁻².day⁻¹, in the international system of units, it is expressed in mol. m⁻².s⁻¹, where 1 mL (STP) is equivalent to 44.62 μmol and 1 day is 86.4x10³ s.

Headspace gas composition results of the packaging systems indicates only imported products from France and England have modified atmosphere presenting a reduced percentage of O₂ and CO₂ gases and a higher percentage of N₂ gas. Brazilian instant coffee products are packaged in air. The use of a modified atmosphere is the easiest way to control the rate of oxidation in coffee derivatives and improve the shelf life of the products. Despite being more usual for roasted whole and ground coffee packages with an application of vacuum, it is also commonly used to reduce the oxygen level up to 1 - 2% by replacing the air inside packaging with inert gas, such as N₂ or CO₂ (Manzocco, Calligaris, Anese, & Nicoli, 2016) as found in instant coffee packaging systems.

Rigid packaging systems showed values of OTR > 1.000 mL (STP). m⁻².day⁻¹. It demonstrates that O₂ inside packaging is not a critical parameter for instant coffee products, although, flexible plastic packaging (stand up pouch) presented an excellent gas barrier. From the results it was also possible to evaluate the best closer system for rigid packaging, heat-seal offers better barrier and hermeticity more efficient than cold-bond flexible laminate (Ortiz, Jaime, Alves, Sarantópoulos, & Bordin, 2000).

Jaime, Alves, Sarantópoulos, Bordin, & Ortiz (2002) evaluated the changes in headspace gas composition in glass packages containing soluble coffee and different closure systems: seal composed of an ionomer and aluminium foil (heat sealed) and a flexible laminate (cold-bonded) both with plastic over caps. In two storage conditions 23 °C/70% RH and 35 °C/80% RH, headspace gas composition typical of ambient air (21% O₂) was not altered when the cold-seal was used, that does not allow the system to be closed tightly. When heat seal was used observed a reduction in O₂ level from 21% to 13% at 23 °C/70% RH and from 21% to 2% at 35 °C/80% RH. It demonstrates soluble coffees consume oxygen during storage and achieve “zero” level, respectively, after 9 and 12 months for spray-dryer and freeze-dryer coffees packaged in ambient air conditions (Harris, Bishov, Rahman, Robertson, & Mabrouk, 1976).

WVTR of commercial packaging was evaluated in four situations at 25 °C/75% RH – Brazilian storage condition and at 38 °C/90% RH – European storage condition both with closure system complete (seal and cap) and without seal. WVTR is the most important parameter for instant coffee packaging due to

the sensibility of the products to moisture uptake (Alves & Bordin, 1998; Alves, Milanez, & Padula, 2000) as discussed previously.

Table 5 shows WVTR values up to 0.017 g of water. package⁻¹.day⁻¹ at Brazilian storage conditions and 0.048 g water. package⁻¹.day⁻¹ at European storage conditions for glass jars. It was assumed that closed cans do not have WVTR and flexible plastic packaging presented an excellent water barrier with values lower than the quantification limit of the method/equipment.

4 CONCLUSIONS

In the present study, all instant coffees evaluated (spray-dried agglomerated and powder, and freeze-dried) acquired in the market showed characteristics (water activity, initial moisture and thermal analysis values) similar to standard quality reported in the literature. Their moisture isotherms were studied at 25 °C and three different sorption models have been fitted data. The GAB model was the best to fit the experimental data and its constants were determined using non-linear regression. Since moisture gain is the most critical factor to loss quality of instant coffee, the GAB model was used to predict water vapor transmission rate (WVTR) requested for alternative flexible plastic packaging using critical parameters pre-established such as coffee weight, flexible packaging area and time of storage with 5% and 7% critical moisture at storage conditions (25 °C/75% RH – Brazilian conditions). The results showed packaging area is the most critical parameter. The minimum WVTR of 0.021 g of water.m⁻².d⁻¹ was obtained for a spray-drying instant coffee, taking into account critical moisture of 5%, packaging area of 0.0256 m², product weight of 50 g and estimated shelf-life of 730 days. These data indicate it is possible to change parameters to select alternative flexible plastic packaging structures for instant coffee keeping the quality of the product along the shelf-life. Commercial packages for instant coffee evaluated indicate all products produced in Brazil are packaged in air, with OTR values > 1.000 mL (STP).m⁻².day⁻¹ OTR and WVTR values up to 0.017 g of water.package⁻¹.day⁻¹ at Brazilian storage conditions.

CRedit authorship contribution statement

Raquel Massulo Souza: Conceptualization; Data curation; Formal analysis; Investigation; Methodology; Roles/Writing - original draft.

Christiane Quartaroli Moreira: Data curation; Formal analysis; Methodology.

Roniérík Pioli Vieira: Conceptualization; Data curation; Formal analysis; Investigation; Methodology; Writing - review & editing.

Leda Coltro: Conceptualization; Data curation; Writing - review & editing.

Rosa Maria Vercelino Alves: Conceptualization; Data curation; Formal analysis; Investigation; Methodology Funding acquisition; Project administration; Resources; Supervision; Roles/Writing - original draft; Writing - review & editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The authors are grateful for the support of undergraduate scientific training students Thainá Bianchi Mazzarella and Mariana Ramos da Silva. The present work was financially supported by the Brazilian Coordination for the Improvement of Upper-Level Personnel (CAPES) - Financial code 001.

REFERENCES

Andregheti, A. M. S. (2015). *Embalagens para produto de elevada higroscopicidade: café solúvel*. Monografia (Especialização em Engenharia de Embalagem) – Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul.

Alves, R. M. V., & Bordin, M. R. (1998). Estimativa da vida útil de café solúvel por modelo matemático. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, v. 18, n. 1, p. 19-24. http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-20611998000100006&lng=en&nrm=iso.

- Alves, R. M. V., Milanez, C. R., & Padula, M. (2000). Alternative packaging for instant coffee. *Ciência. Tecnol. Aliment.*, Campinas, v. 20, n. 2, p. 204-211. https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-20612000000200014
- Anese, A., Manzocco, L., & Maltini, E. (2005). Effect of coffee physical structure on volatile release. *European Food Research and Technology*, 221, 434-438.
- AOAC. (2011) Official methods of analysis - 979.12 Moisture (Loss on Drying) in Roasted Coffee. Virginia: USA
- ASTM. (2020). ASTM D4279-20: *Standard test methods for water vapor transmission of shipping containers constant and cycle methods*. West Conshohocken, PN, ISA: ASTM International.
- ASTM. (2020). ASTM E104-20: *Standard practice for maintaining constant relative humidity by means of aqueous solutions*. West Conshohocken, PN, USA: ASTM International.
- ASTM. (2013). ASTM F1249-13: *Standard test method for water vapor transmission rate through plastic film and sheeting using a modulated infrared sensor*. West Conshohocken, PN, USA: ASTM International.
- ASTM. (2014). ASTM F1307-14: *Standard test method for oxygen transmission rate through dry packages using a coulometric sensor*. West Conshohocken, PN, USA: ASTM International.
- Barbosa-Canovas, G. V., Ortega-Rivas, E., Juliano, P., & Yan, H. (2005). Bulk properties. In: *Food Powders: Physical Properties, Processing, and Functionality*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 55-88.
- BRASIL. (2005). *Agência Nacional de Vigilância Sanitária. RDC nº 277, de 22 de setembro de 2005. Regulamento Técnico para café, cevada, chá, erva-mate e produtos solúveis, constante do Anexo desta Resolução*. Brasília, Diário Oficial da União <https://www.saude.rj.gov.br/comum/code/MostrarArquivo.php?C=MjIwMg%2C%2C>

- Borém, F. M., Abreu, G. F. de., Alves, A. P. de C., Santos, C. M. dos., & Teixeira, D. E. (2021). Volatile compounds indicating latent damage to sensory attributes in coffee stored in permeable and hermetic packaging. *Food Packaging and Shelf Life*, 29, Article 100705, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2021.100705>
- Decagon Devices, INC. *Acqua lab*: Model CX-2-water activity meter. [S.i; s.d.]. (Operator's Manual Version 3.0).
- Deotale, S. M., Dutta, S., Moses, J. A., & Anandharamakrishnan, C. (2020). Stability of instant coffee foam by nanobubbles using spray-freeze drying technique. *Food and Bioprocess Technology*, 13, 1866-1877.
- Esquivel, P., & Jiménez, V. M. (2012). Functional properties of coffee and coffee by-products. *Food Research International*, 46, 488-795.
- Frascareli, E. C. (2010). Microencapsulação de óleo de café através de secagem por atomização: avaliação das propriedades da emulsão e do tipo de material de parede sobre as características do pó. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Departamento de Engenharia de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- FSSAI (2011). *Food Safety and Standards* (Food products standards and food additives) Regulations.
- Harris, N. E., Bishov, S. J., Rahman, A. R., Robertson, M. M., & Mabrouk, A. F. (1976). Soluble coffee: Shelf-life studies. *Journal of food science*, 39.
- Ishwarya, S. P., & Anandharamakrishnan, C. (2015). Spray-freeze-drying approach for soluble coffee processing and its effect on quality characteristics. *Journal of Food Engineering*, 149, 171-180.
- Jaime, S. B. M., Alves, R. M. V., Sarantópoulos, C. I. L., Bordin, M. R., & Ortiz, S. A. (2002). Alternative glass closure system for soluble coffee. In: *Iapri World Conference on Packaging*, 13., 2002, East Lansing. Proceedings [...]. Boca Raton: CRC Press, 2002. V. 1, p. 1114-1129.
- Labuza, T.P. (1982). *Shelf-life of coffee and tea*. In: *SHELF-life dating foods*. Chicago: Food & Nutrition Press, Inc; 359-372.

- Manzocco, L., Calligaris, S., Anese, M., Nicoli, M. C. (2016). The stability and shelf life of coffee products, 13, Elsevier Ltd., 375 - 398.
- Marangoni Júnior, L., Silva, R. G. da, Vieira, R. P., & Alves, R. M. V. (2021). Water vapor sorption and permeability of sustainable alginate/collagen/SiO₂ composite films. *LWT*, 152, 112261. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.112261>
- Ortiz, S. A., Jaime, Sandra B. M., Alves, R. M. V., Sarantópoulos, C. I. G. de L., & Bordin, M. R., (2000). Avaliação de sistemas de fechamento de embalagens de vidro para café solúvel. Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil, Poços de Caldas. Brasília: Embrapa Café/MINASPLAN, v. 1, p. 709-712
- Pintauro, N. D. (1975). *Packaging, special products and processes*. In: *COFFEE solubilization*. Park Ridge; Commercial Processes and Techniques, 232-247.
- Robertson, G. L. (2013). *Food packaging: principles and practice*. Boca Raton; CRC Press, p. 577-605.
- Sarantopóulos, C. I. G. L., Alves, R.M.V.; Coltro, L.; Padula, M.; Teixeira, F.G.; Moreira, C. Q. Propriedades de barreira (2017). In: Sarantopóulos, C. I. G. L.; Teixeira, F. G. (Org.). Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades. 2 ed. Campinas: Ital/Cetea, 11, 313-358.
- Sormoli, M. E., & Langrish, T. A. G. (2015). Moisture sorption isotherms and net isosteric heat of sorption for spray-dried pure orange juice powder. *LWT – Food Science and Technology*, 62, 875-882.
- Suhag, Y., Nayik, G. A., & Nanda, V. (2018). Modelling of moisture sorption isotherms and glass transition temperature of spray-dried honey powder. *Journal of food Measurement and Characterization*, 12, 2553-2560.
- Teixeira, M. M. (2013). *Reciclagem de embalagens tipo stand up pouch: viabilidade técnica e teste industrial*. Projeto de monografia (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena.

- Vega-Gálvez, A., Palacios M., & Lemus-Mondaca, R. (2008). Moisture sorption isotherms and isosteric heat determination in Chilean papaya (*Vasconcellea pubescens*). *Quím. Nova*, 31 (6), 1417-1421.
- Yu, T., Macnaughtan, B., Boyer, M., Linforth, R., Dinsdale, K., & Fisk. I. D. (2012). Aroma delivery from spray dried coffee containing pressurized internalized gas. *Food Research Internacional*, 49, 702-709.

CAPÍTULO 3

RECYCLABLE PLASTIC FLEXIBLE PACKAGING OPTIONS FOR INSTANT COFFEE

Raquel Massulo Souza^{a,*}, Leda Coltro^a, Pedro Ricardo Lodi Azevedo^b, Rosa Maria Vercelino Alves^a

^a *Packaging Technology Center, Cetea, Institute of Food Technology, Ital, Campinas, São Paulo, Brazil*

^b *Pack Studios, Dow, Jundiai, São Paulo, Brazil*

Artigo submetido à Revista Resources, Conservation and Recycling Advances.

ABSTRACT

The search for plastic packages to replace non-recyclable ones has motivated large companies to find out viable and efficient solutions for packaging materials. The new options should maintain the quality of food and have low environmental impact. Instant coffee is one of the most consumed drinks worldwide. In Brazil, the product is widely marketed in PET (polyethylene terephthalate)/Al (aluminum) foil/LDPE (low density polyethylene) stand-up pouch flexible packaging. Aluminum foil is an efficient moisture barrier layer. However, the post-consumed flexible packaging usually causes environmental problem due to the difficulty of materials separation and incompatibility in the recycling lines. Therefore, the aim of this study was to evaluate four alternative materials without aluminum foil for packing instant coffee as for your barrier properties and recyclability potential. The studied materials are: (1) LDPE/HDPE (high density polyethylene)/LDPE, (2) BOPP (biaxial oriented polypropylene)/BOPPmet (metalized)/PP (polypropylene), (3) PET/PETmet/LDPE and (4) PET/BOPPmet/LDPE. The WVTR of the materials was from 0.04 to 0.37 g of water m⁻².day⁻¹ at 25°C/75% RH indicating that they can guarantee the shelf-life of the product with high market turnover. The recycling of structure 1 indicated that it does not generate problems in PE recycling lines and the recycled films showed good appearance, transparency and mechanical properties. Recycled films from structures 2, 3 and 4 did not attend recycling protocols evaluated in this study. However, recycled

films from structures 3 and 4 presented increase in some important mechanical properties and they can be interesting for some applications. Structures 1 and 4 showed the highest reductions of environmental aspects evaluated, mainly global warming potential and water use.

Keywords: instant coffee, recycling, environmental impact, sustainable packaging, multilayer flexible packaging

1 INTRODUCTION

Circular economy that combines economic development with the best use of natural resources is a trend in all sectors of society. In terms of packaging, it means relying less on virgin raw materials, prioritizing more durable, recyclable 'and renewable' inputs (Ellen MacArthur Foundation, 2021). The search for plastic packages that replace non-recyclable materials has motivated large companies to figure out viable and efficient solutions for packaging. Besides, the new options must maintain the quality of food. This demand paves the way for increasingly demanding markets and consumers in terms of consumption of products with low environmental impact (Food Packaging Forum, 2019).

From the point of view of purchase intention, Rokka and Uusitalo (2008) studied the attributes of packaging that guide consumers in the act of purchasing products, including sealing capacity, branding and recyclability. In a similar study, Wang et al. (2021) pointed out a significantly positive effect on the recyclable packaging choice behavior of consumers who participated in the survey, which indicates that ecologically correct packaging, which includes being manufactured with potentially recyclable materials, is an important factor that drives intention of purchasing. Factor for which consumers are willing to pay more (Klaiman et al., 2016).

The replacement of packaging materials, especially for options with reduced thickness, which represent a reduction in resources, or options made by single material is one of the main goals of manufacturers, but it does not always bring benefits. Thickness reduction, for example, may represent the use of multilayer films that sacrifice material recyclability (Barlow and Morgan, 2013).

For some food products, this substitution is relatively easy; for others, more demanding in terms of protection, such as dry and powdered products, it is a challenge to overcome. Instant coffees fall into this category.

Moisture gain plays a critical role in affecting the quality and shelf life of instant coffee, as due to its high hygroscopicity, it is susceptible to deterioration when exposed to moisture contents ranging from 7% to 8%, which cause agglomeration of the powder or of the granules and makes it pasty or paved (Robertson, 2013). In order to maintain the quality of the product, Brazilian legislation establishes a maximum humidity of 5% (on a wet basis) as a specific requirement for the class of soluble products (ANVISA, 2005), which is achieved using packaging materials with a functional barrier layer to water vapor.

In Brazil, instant coffee is sold in flexible stand-up pouch packages, used as refill for glass jars, and in small sticks for individual doses, both manufactured in multilayer film (PET/Al foil/LDPE) containing aluminum foil as a functional barrier layer for gas permeation, moisture and aroma loss. Flexible packaging has a lower production cost and greater mechanical resistance than rigid packaging, which reduces product losses in the filling, storage, retail outlets and final disposal. The laminated and stand-up pouch structure of the PET/Al foil/LDPE films ensures that the products are placed vertically on the retail outlets shelves, allowing the consumer to see the product easily (Andregheti, 2015).

Flexible packaging made up of single material is potentially recyclable and has efficient recycling systems. However, the flexible plastic packaging currently employed to pack instant coffee does not appeal to sustainability and represents a problem from an environmental point of view due to the difficulty of separating the materials of the structure and its incompatibility in the recycling lines for plastic materials (Tartakowski, 2010; Barlow and Morgan, 2013; Teixeira, 2013). The film structure is laminated with aluminum, which limits its mechanical recycling to thermo-press recycling due to the impossibility of prior separation of the structure layers.

The environmental impact of plastic packaging is indicated by energy consumption, which includes contributions from the energy consumed to manufacture the polymer (called embodied energy) and the energy required to manufacture the film (about 10% of embodied energy). Thus, the plastic

packaging consumes a lot of energy for manufacturing and generate a substantial negative environmental impact (Barlow and Morgan, 2013).

Unfortunately, polymers are considered low commercial value waste and returning the material to the reuse cycle is considered logistically expensive. Films are often rejected from recycling waste streams due to their lightness and diversity of polymers; besides multilayer films cannot be separated in a single polymer type. However, if recycled, they can avoid unnecessary energy consumption and be beneficial to the environment by replacing, in some cases, the use of virgin resin, resulting in a reduction in the amount of waste generated (Barlow and Morgan, 2013; Kaiser, 2018).

Therefore, the objective of this work was to evaluate the recyclability and environmental impact of four options of potentially recyclable flexible plastic structures to pack instant coffee, which were selected based on the water vapor permeability rate required by that class of product.

2 MATERIAL AND METHODS

2.1 FLEXIBLE MATERIAL STRUCTURES

Four alternative plastic material structures without aluminum foil for instant coffee were evaluated in this study:

- 1 - LDPE 33 μm /HDPE 33 μm /LDPE 32 μm – 81.98 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$
- 2 - BOPP 29 μm /BOPPmet 16 μm /PP 26 μm – 98.31 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$
- 3 - PET 12 μm /PETmet 12 μm /LDPE 67 μm – 103.19 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ - printed
- 4 - PET 10 μm /BOPPmet 11 μm /LDPE 53 μm – 92.75 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ - printed

2.2 WATER VAPOR TRANSMISSION RATE (WVTR)

Water vapor transmission rate of alternative flexible plastic structures were evaluated by Permatran-W 3/33 model - WVTR analyzer, Mocon (Minneapolis, USA) according to ASTM F1249-20 (2020, US) at 38 °C/90% RH – international ambient conditions and by gravimetric method according to ASTM E96/E96 M-16 (2016) at 25 °C/75% RH – Brazilian ambient conditions.

2.3 RECYCLABILITY

The recyclability of alternative materials was evaluated based on the recyclability assessment protocols available for polyethylene and polypropylene films (RecyClass, 2021a; RecyClass, 2021b; The Association of Plastic Recyclers, 2020) in order to determine whether the structures evaluated are compatible with post-consumer PE and PP film recycling chains.

Approximately 40 kg of each alternative film was crushed and incorporated in two different proportions (12.5% and 25.0%) into the control resins employed to produce the recycled films. Control resins were selected considering the polyolefin with higher content in the structure, which are: structure 1: 100% HDPE, structure 2: 100% PP and structures 3 and 4: 80% LLDPE/20%LDPE blend. The methodology consisted of three steps: Pre-treatment of flakes, Extrusion of pellets and Conversion of pellets to obtain recycled films.

2.3.1 *Pre-treatment of flakes*

Control and alternative films were separately grinded in a Grinder Wortex GSG 300/800 model (Campinas, Brazil) to flakes of 10 to 20 mm. Printed alternative structures were washed (1 g:24 mL water ratio at room temperature and stir at 1000 rpm for 10 min, followed by rinsing at 500 rpm for 5 min) to evaluate the impact in wet washing operations.

2.3.1.1 Flotation test (1g:24 mL water ratio at room temperature and stir at 500 rpm for 10 min) determined if the flakes can be separated by density in float/sink tank used in the recycling operation.

2.3.1.2 Drying for moisture content determination by heating 2 kg of alternative materials in an Eletrolab oven 122 FC model (São Paulo, Brazil) at 60 °C and weighting after 6 h e 12 h.

2.3.2 *Extrusion of pellets*

Pellets composed by 100% control flake (**A.0**), 75% control flake and 25% alternative material (**A.25**) and 50% control flake and 50% alternative

material (**A.50**) were extruded in an Extruder and Recycler Wortex model Challenger II Generation – 600 mm L/D 42 (Campinas, Brazil). Extrusion parameters: Melting-zone temperature - 230 °C, Pressure - 90 bar, Screw velocity - 66 rpm. The pellets were evaluated regarding to:

2.3.2.1 Relative density according to ASTM D792-20 (2020, US). 1 g of pellet was pressed and had its specific mass determined in water by weighting in analytical balance Sartorius (Göttingen, Germany) with 10^{-5} g accuracy at ambient temperature (23 °C).

2.3.2.2 Melt flow rate of pellets was obtained according to ASTM D1238-20 (2020, US) in a Melt flow tester from CEAST (Pianezza, Italy). A standard load of 2.16 kg was applied for all materials at a die temperature of 190 °C (PE materials) and 230 °C (PP materials) and flow of material was observed for time. The material weight that flowed through die cavity for time gave the MFI in $\text{g}\cdot 10\text{min}^{-1}$.

2.3.2.3 Thermal properties were evaluated by Differential Scanning Calorimetry (DSC) carried out using a DSC 250 model from TA Instruments (New Castle, USA) (ASTM D3418-15, US). Approximately 5 mg of the material were analyzed in a hermetic pan. Initially the thermal history of the sample was destroyed by heating from 25 °C to 300 °C and then holding at 300 °C for 5 minutes, then the sample was cooled to 25 °C and held for 5 minutes. A second heating up to 300 °C was performed using the same conditions. Both heating and cooling were done at a rate of 10 °C per minute.

2.3.3 Production of recycled films

Blown films were produced with the following compositions: **B.0** – 50% A.0 pellet and 50% virgin pellet, **B.25** – 50% A.25 pellet and 50% virgin pellet and **B.50** – 50% A.50 pellet and 50% virgin pellet. The films were extruded in a 5-layers Coex Extruder Dr Collin Blown Film BL180/400 model (Germany). Extrusion parameters: Thickness - 90 μm , Air temperature - 18 °C, Layflat - 352 mm, Die gap - 1,8 mm, Takeoff - 3 to 5 m/mm, Die temperature - 225 to 235 °C. The films were evaluated by:

2.3.3.1 Thickness was obtained according to ISO 4593-93 (2020, Switzerland) standard using a digimatic indicator equipment Mitutoyo ID-H0530E model (Kawasaki, Japan). Five specimens of 10 cm² area were evaluated. Total of 25 determinations were done.

2.3.3.2 Mechanical properties of films obtained from the recycling process was evaluated by:

Tensile strength and elongation - Maximum tensile strength (TS) and elongation at break (E) in transverse direction (TD) and machine direction (MD) of alternative materials were determined in an INSTRON instrument 5966-E2 model (Norwood, USA) with load cell 100 N - speed 500 mm.min⁻¹ - claws distance 50 mm for structures **3** and **4 – B.25** and **B.50** (TD and MD); 1 kN - speed 12.5 mm.min⁻¹ - claws distance 125 mm for structure **1 – B.0** (TD); load cell 1 kN - speed 500 mm.min⁻¹ - claws distance 50 mm for structures **1** and **2 – B.25** and **B.50** (MD), structures **2, 3** and **4 – B.0** (TD and MD); load cell 1 kN - speed 50 mm.min⁻¹ - claws distance 100 mm for structure **1 – B.0** (MD), structures **1** and **2 – B.25** and **B.50** (TD). Tensile test was performed following the ASTM D882-18 (2018, US) standard. Test specimens with 15 mm width and 100 mm length were used.

Dart impact - Dart impact resistance of alternative materials was determined according to ASTM D1709-16ae1 (2016, US), in Davenport equipment serial FD n° 50/150 (London, England). The specimen (125 mm diameter) was fixed by means of vacuum and metal rings. The dart with a head diameter of 38 mm and with the necessary weight increments was positioned at 660 mm from the specimen. The impact of the dart occurred in the center of the specimen. The mass needed to cause failure in 50% of the analyzed specimens was determined (P50).

Tear strength - Tear propagation resistance was determined according to ASTM D1922-15 (2020, US) standard. Elmendorf equipment ED 1600 model Regmed (Osasco, Brazil) was used, which consists of a calibrated pendulum, whose movement causes the propagation of the tear in the specimen. The work required to perform this tear is measured by the potential energy loss of the pendulum.

This loss is indicated by a pointer on a graduated scale from 0% to 10% of the capacity, in this case, 1600 gf for the equipment used.

2.3.3.3 Surface appearance and Amount of gels and specks larger than 200 μm in 500 cm^2 were evaluated by visual observation.

2.3.3.4 Total light transmission was determined based on ASTM D1003-21 (2021, US). Spectra were obtained on an Analytik Jena UV-Visible Specord 210 spectrophotometer (Jena, Germany) in the range 200 nm to 800 nm at a speed of 120 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ using an integration sphere as accessory. Three specimens with approximately 10 mm x 30 mm from different parts of the films were evaluated.

2.3.3.5 Stereomicroscopy to obtain images 10x magnification of films surfaces was performed in Leica equipment M165C model (Heerbrugg, Switzerland) with LAS EZ Leica Application Suite Software Version 3.0.0.

2.3.4.6 Scanning electron microscopy (SEM) was performed in ZEISS equipment DSM 940a model (Oberkochen, Germany) with 200x magnification. Pieces of cross section of films were cut in a rotating microtome Leica 2245 model (Buffalo Grove, US), with a cut thickness of 100 microns, and later fixed on aluminum stubs with carbon adhesive and covered with two layers of gold (40 mA / 40 s), in metallizer Balzers SCD 050 model (Fürstentum, Liechtenstein). The microphotographs taken in SEM system were complemented by the secondary electron detector (relief contrast, image topography, SE) and the backscattered electron detector (BSE), which composes images providing an indication of the material composition by the similarity of hue, that is, regions with the same hue have a similar chemical composition. The images of BSE regions with elements of lower atomic weight have a darker shade compared to the other regions.

2.4 LIFE CYCLE THINKING

The Life Cycle Thinking was applied to the four alternative materials and the material employed nowadays in the market to pack instant coffee in order to evaluate possible environmental gains due to the substitution of the packaging material. The production of the materials of each film (extraction of raw materials and production of the plastics or aluminum) and the amount of wasted packaging

at the end-of-life stage were considered to evaluate the environmental performance. Secondary data obtained from recognized databases available in GaBi 6 Product Sustainability software were used for materials (PE International A.G.) and packaging production (ELCD database 2.0), as follows: Polyethylene Terephthalate Granulate (PET) via DMT, production mix, at plant - DE – PE; Aluminum foil - primary production, production mix, at plant, 5 to 200 µm - EU-27 – PE; Polyethylene film (LDPE) technology mix, production mix, at producer - RER - Plastics Europe; Polyethylene High Density Granulate (HDPE) Mix, technology mix, production mix, at plant - DE – PE; Polypropylene film (PP) technology mix, production mix, at producer - RER - Plastics Europe; Polypropylene granulate (PP) mix, technology mix, consumption mix, to consumer - DE – PE. The functional unit adopted was one m² of film.

The environmental impact categories adopted in this study are climate changes (global warming potential for a 100-year perspective - GWP₁₀₀, excluding biogenic carbon), abiotic depletion (ADP fossil) was estimated according to the CML 2001 – April 2013 method (Guinée et al., 2002), since this method is globally oriented and more appropriate to Brazilian situation. The primary energy demand (PED) from renewable and non-renewable resources (net calorific value), which takes into account direct and indirect fuel consumption and total freshwater use were calculated using the GaBi 6 Product Sustainability software program. Data modeling were performed by means of the GaBi 6 Product Sustainability software program (PE..., 2015).

Additionally, the percentage of solid waste reduction due to the replacement of current material containing aluminum foil by the alternative materials studied was estimated taking into account the density and grammage of the materials evaluated.

2.5 STATISTICAL ANALYSIS

The results were statistically evaluated by means of analysis of variance (ANOVA) and the Tukey test to compare the averages ($p < 0.05$).

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 WATER VAPOR TRANSMISSION RATE (WVTR)

Table 1 shows water vapor transmission rate of alternative materials evaluated.

Table 1 WVTR of alternative materials evaluated in this study.*

Alternative material	WVTR (g of water.m⁻².day⁻¹) at 38 °C/90% RH International ambient conditions	WVTR (g of water.m⁻².day⁻¹) at 25 °C/75% RH Brazilian ambient conditions
1	0.51 ± 0.04 ^c	0.11 ± 0.00 ^c
2	0.22 ± 0.05 ^c	0.04 ± 0.00 ^c
3	1.97 ± 0.45 ^b	0.19 ± 0.03 ^b
4	3.41 ± 0.18 ^a	0.37 ± 0.07 ^a

* mean of four determinations ± standard deviation; 1 = LDPE/HDPE/LDPE, 2 = BOPP/BOPPmet/PP, 3 = PET/PETmet/LDPE, 4 = PET/BOPPmet/LDPE; *a,b,c*, the means, followed by the same letter, in the column, do not differ at the 95% confidence level ($p < 0.05$).

WVTR of alternative materials evaluated in this study indicates structures **1** and **2** do not differ significantly from each other ($p < 0.05$) in the two ambient conditions. Statistical analysis also demonstrates the same difference between the ratio of the four materials at 38°C/90% RH and at 25°C/75% RH.

Flexible packaging composed by PET/Al foil (11 to 15 µm)/LDPE currently used to pack instant coffee have a WVTR lower than 0.001 g of water.m⁻².day⁻¹ at 38 °C/90% RH. According to Robertson (2013), flexible packaging containing aluminum foil (12 µm thickness) provide shelf life of up to 12 months. When instant coffee is packaged in other plastic materials that do not have such efficient O₂ and moisture barrier this time is very short.

Metalized layer (approx. 30 nm) applied to polymeric films, often PP or PET also increases the barrier of the material (Barlow and Morgan, 2013). Alves and Bordin (1998) studied the shelf life of individual packages (25 g and 50 g) for instant coffee at 30 °C/80% RH in three plastic structures: LDPE, BOPP/pearled BOPP and metallized PET/LDPE. These films presented mean WVTR of 6.1 g of water.m⁻².day⁻¹, 1.2 g of water.m⁻².day⁻¹ and 0.9 g of water.m⁻².day⁻¹, respectively.

Thickening and mixing of materials, such as polyolefins, can also increase the barrier properties of film structures. Flexible food packaging has thicknesses ranging from 10 μm to 250 μm depending on the combination of strength, durability and functional barrier demand for its application. The use of PE or PP with 70% of the total film thickness brings a gain in the mechanical properties of the film, in particular the hardness that gives resistance to piercing and splitting (Barlow and Morgan, 2013).

According to Souza, et al. (2021) the minimum WVTR necessary to pack instant coffees is 0.042 g of water. $\text{m}^{-2}.\text{day}^{-1}$ for spray dried product and 0.057 g of water. $\text{m}^{-2}.\text{day}^{-1}$ for freeze-dried product. These results were predicted at 25 °C/75% RH for critical moisture of 5% (ANVISA, 2005), packaging area of 0.0256 m^2 , product weight of 50 g and storage time of 365 days. This study also indicated that increasing the packaging area to 0.0585 m^2 (product weight of 200 g) WVTR values change to 0.073 g of water. $\text{m}^{-2}.\text{day}^{-1}$ and 0.100 g of water. $\text{m}^{-2}.\text{day}^{-1}$ for spray dried product and freeze-dried product, respectively. Therefore, flexible material **2** could be employed to pack instant coffee of 50 g or higher, while the other structures could be used for 200 g packs with lower shelf life.

3.2. RECYCLABILITY

3.2.1 Flakes

3.2.1.2 Washing test: Printed flakes obtained from alternative materials (**3** and **4**) do not shed color, suspended particles and fibers in the washing water, which indicates zero impact in wet washing operations.

3.2.1.3 Flotation test: Material **1** showed mostly flakes in suspension, but no apparent phase separation. Materials **2**, **3** and **4** showed flakes suspended, without phase separation and dispersed in liquid medium. PET is a high-density polymer, then, structures **3** and **4** were expected not float. However, BOPP is a low-density polymer and produces light films (**2**). The expectation was that BOPP-based films would float easily. One possibility for this result is the higher amount of BOPP film per gram of water than other films due to the smaller thickness, which implies in higher area of film/g of water and then, higher volume of cutted

film/g of water. Higher amount of material turns harder the phase separation in material / water ratio indicated by the flotation procedures. Results indicate only flakes from structure **1** can be easily separated by density in float/sink tank used in the recycling operation.

3.2.1.4 Drying: Table 2 shows moisture content results of flakes of alternative materials.

Table 2 Flakes moisture content.*

Flakes from alternative material	Moisture content (%)
1 = LDPE/HDPE/LDPE	0.12 ± 0.03 ^c
2 = BOPP/BOPPmet/PP	0.14 ± 0.00 ^{bc}
3 = PET/PETmet/LDPE	0.20 ± 0.03 ^a
4 = PET/BOPPmet/LDPE	0.17 ± 0.02 ^{ab}

*mean of four determinations ± standard deviation; ^{a,b,c}, the means, followed by the same letter, in the column, do not differ at the 95% confidence level ($p < 0.05$).

Flakes from alternative materials showed moisture content from 0.12% to 0.20%. Films **3** and **4** retained greater amount of water due chemical nature of PET present in these structures. PET molecules are polar and form hydrogen bonds with H₂O molecules. Excess moisture in the flakes can lead to problems in the final product from recycling process, e.g., spots and blisters. In extruded films, it causes the formation of “fisheye”, gels, rupture of the extrusion bubble, among others. According to Shen and Worrall (2014) flakes with less than 0.1% moisture by weight are ready to be reprocessed. It indicates that flakes evaluated, mainly **3** and **4**, should be dried before processing.

3.2.2 Pellets

Table 3 shows some properties of the pellets evaluated.

Table 3 Physical and thermal properties of the pellets.*

Identification		Relative density (g.cm ⁻³)	Melt flow rate (g.10 min ⁻¹)	Thermal property**	
				T _m (°C)	T _c (°C)
A.0		0.952 ± 0.002 ^a	1.004 ± 0.008 ^a	135.1 ± 0.7	118.0 ± 0.5
1	A.25	0.947 ± 0.005 ^{ab}	0.989 ± 0.004 ^b	133.1 ± 0.6	117.6 ± 0.7
	A.50	0.942 ± 0.002 ^b	0.925 ± 0.003 ^c	133.0 ± 0.6	117.6 ± 0.7
A.0		0.895 ± 0.002 ^a	1.475 ± 0.01 ^c	147.3 ± 0.7	114.2 ± 0.4
2	A.25	0.894 ± 0.005 ^a	2.201 ± 0.004^b	153.2 ± 0.9	118.6 ± 0.2
	A.50	0.894 ± 0.002 ^a	2.881 ± 0.013^a	157.5 ± 0.7	121.2 ± 0.2
A.0		0.919 ± 0.012 ^a	0.301 ± 0.006 ^b	T _{m,1} 108.5 ± 1.2 T _{m,2} 121.1 ± 0.1	T _{c,1} 94.8 ± 0.6 T _{c,2} 107.0 ± 0.1
3	A.25	0.859 ± 0.018 ^b	0.472 ± 0.002 ^a	T _{m,1} 109.2 ± 0.7 T _{m,2} 122.1 ± 0.5 T_{m,3} 230.4 ± 6.0	T _{c,1} 95.4 ± 0.4 T _{c,2} 107.3 ± 0.3 T _{c,3} 175.2 ± 9.6
	A.50	0.809 ± 0.018 ^c	0.239 ± 0.006 ^c	T _{m,1} 109.5 ± 0.7 T _{m,2} 122.2 ± 0.8 T_{m,3} 228.5 ± 5.0	T _{c,1} 94.4 ± 0.4 T _{c,2} 107.8 ± 0.3 T _{c,3} 175.1 ± 8.6
4	A.25	0.910 ± 0.016 ^a	0.482 ± 0.006 ^a	T _{m,1} 109.8 ± 0.7 T _{m,2} 121.8 ± 0.1 T_{m,3} 224.1 ± 2.8	T _{c,1} 96.2 ± 0.4 T _{c,2} 106.6 ± 0.1 T _{c,3} 167.8 ± 7.8
	A.50	0.902 ± 0.007 ^a	0.203 ± 0.007 ^c	T _{m,1} 107.3 ± 5.1 T _{m,2} 121.2 ± 2.6 T_{m,3} 223.6 ± 3.4	T _{c,1} 95.9 ± 0.4 T _{c,2} 106.0 ± 0.2 T _{c,3} 159.8 ± 11.9
PE pellet recommendation (RecyClass, 2021a)		-	< 0.5delta to A.0	T _m < 150 No more than 2.5% of PP for A.50	
PE pellet recommendation (The Association of Plastic Recyclers, 2020)		< 0.996	< 0.75 25% delta to A.0	T _m < 150	
PP pellet recommendation (RecyClass, 2021b)		< 0.920	< 15 % deviation in respect to A.0	No more than 2.5% of PE for A.50	

* mean of three determinations ± standard deviation; 1 = LDPE/HDPE/LDPE, 2 = BOPP/BOPPmet/PP, 3 = PET/PETmet/LDPE, 4 = PET/BOPPmet/LDPE; A.0 = 100% control, A.25 = 75% control flake with 25% alternative material, A.50 = 50% control flake with 50% alternative material; ** T_m = melting temperature, T_c = crystallization temperature; *a,b,c*, the means, followed by the same letter, in the column compared to the respective A.0, do not differ at the 95% confidence level ($p < 0.05$).

As **A.0** pellets were processed from 100% flake control, they are adopted as standards in comparison to mixed recycled materials (**A.25** and **A.50**). RecyClass (2021a, b) and The Association of Plastic Recyclers (2020) protocols

established some recommendations for the evaluated parameters to check if pellets containing recycled materials can be used in PE and PP recycling lines.

For relative density all pellets attended recycling protocols recommendations, although the materials obtained from structures **3** and **4** showed a significant difference ($p < 0.05$). Pellets from structures **1** and **2** showed only one value for thermal transition temperatures (T_m and T_c) because LLDPE-HDPE and BOPP-PP have thermal behavior very similar showing a single band in DSC curves. Pellets from structures **3** and **4** presented three values for T_m and T_c because they composed mostly by LDPE ($T_{m,c,1}$) - LLDPE ($T_{m,c,2}$) blend and PET ($T_{m,c,3}$). PET has melting temperature > 150 °C, then, resins from structures **3** and **4** did not attend the specification. Thermal analysis of pellets from alternative flexible plastic structure **2** did not indicate presence of polyethylene what approves the material. However, its melt flow rate did not attend the specification since **A.25** and **A.50** showed values with higher than 15% deviation in respect to **A.0**. Maybe a lower percentage of alternative material in the blend, e.g., A.10, could show melt flow rate compatible with PP lines recycling.

Plastic with melt flow rate from 0 to 1 g.10 min⁻¹ are suitable for extrusion of film or plastic bags, as well as thermoformed into low trays. Melt flow rate from 0.3 to 5 g.10 min⁻¹ are suitable for blow molding to produce bottles (Eriksen et al., 2019). Therefore, structure **2** could be suitable to produce blow molding plastic products while the other structures could be employed for extrusion of films or bags. Statistical analysis of melt flow rate results indicated significant differences ($p < 0.05$) between the evaluated pairs. However, the reduction or increase of the values obtained with the increase of the percentage of recycled material incorporated is not a trend, it depends on the structure/composition of the alternative film.

3.2.3 Films

3.2.3.1 Mechanical properties and appearance

Table 4 shows the thickness, mechanical properties and appearance of the films.

Table 4 Films properties. *

Identification		Thickness (µm)	Tensile strength (MPa)		Elongation at break (%)		Dart impact (g)	Tear strength (gf)**		Surface appearance	Amount of gels and specks
			TD	MD	TD	MD		TD	MD		
1 - B.0		92.3 ± 10^{ab}	28.7 ± 1.5^a	30.0 ± 0.7^a	17.4 ± 3.8^b	115.4 ± 120^b	58	90 ± 3.3^c	69 ± 3.1^c	Smooth surface, gels and stains, translucent	33
1	B.25	89.5 ± 3.9 ^b	29.1 ± 2.2 ^a	28.7 ± 2.5 ^a	25.6 ± 14 ^b	231.3 ± 120 ^b	101	113 ± 4.5 ^b	88 ± 3.8 ^b		34
	B.50	96.2 ± 9.0 ^a	28.6 ± 0.6 ^a	27.5 ± 0.9 ^a	159.5 ± 64 ^a	505.8 ± 215^a	125	163 ± 5.6^a	121 ± 11^a		27
2 - B.0		95.9 ± 6.9^c	28.9 ± 1.1^a	29.4 ± 1.0^a	649.5 ± 139^b	617.0 ± 28^a	90	117 ± 6.7^a	86 ± 6.3^a	Smooth surface, gels and stains, translucent	11
2	B.25	135.0 ± 22 ^b	22.3 ± 1.2 ^b	22.2 ± 1.9 ^b	575.0 ± 112 ^c	20.5 ± 5.8 ^b	65	74 ± 2.9 ^b	48 ± 1.8 ^b	Rough surface, incrustations, gels and stains, gray coloring, translucent	24
	B.50	174.6 ± 39 ^a	19.0 ± 0.5 ^c	20.2 ± 1.6 ^c	1314.8 ± 99^a	553.0 ± 117 ^a	37	66 ± 1.0 ^c	40 ± 1.1 ^c		133
3 and 4 - B.0		95.3 ± 4.2^c	31.3 ± 2.4^a	31.2 ± 3.2^a	889.6 ± 28^a	828.8 ± 44^a	759	> 1600		Smooth surface, gels and stains, translucent	19
3	B.25	115.2 ± 17 ^b	18.7 ± 2.0 ^b	19.4 ± 1.4 ^b	786.8 ± 29 ^b	731.5 ± 32 ^b	592			Rough surface, incrustations, gels and stains, green coloring, translucent	13
	B.50	154.0 ± 32 ^a	12.2 ± 0.9 ^c	13.3 ± 3.2 ^c	712.8 ± 19 ^c	699.8 ± 30 ^b	402			44	
4	B.25	116.0 ± 17 ^b	16.8 ± 1.9 ^b	17.6 ± 3.5 ^b	767.3 ± 24 ^b	727.3 ± 38 ^b	400			Rough surface, incrustations, gels and stains, brown coloring, translucent	103
	B.50	173.2 ± 39 ^a	10.4 ± 1.7 ^c	10.9 ± 2.8 ^c	686.6 ± 35 ^c	639.1 ± 70 ^b	402	225			
PE film recommendation (RecyClass, 2021a)		Process adjusted to 100 µm for all films***	No more than 25% delta to B.0						-	Based on application	
PE film recommendation (The Association of Plastic Recyclers, 2020)			No more than 25% delta drop to B.0						No more than 25% count increase to B.0 For B.0: Gels - up to 30 Specks - up to 5 Holes - zero tolerance		
PP film recommendation (RecyClass, 2021a)			No more than 25% delta to B.0						-	Based on application	

* mean of five determinations ± standard deviation; TD = transverse direction and MD = machine direction; 1 = LDPE/HDPE/LDPE, 2 = BOPP/BOPPmet/PP, 3 = PET/PETmet/LDPE, 4 = PET/BOPPmet/LDPE; B.0 = 50% control pellet and 50% virgin pellet, B.25 = 50% A.25 pellet and 50% virgin pellet, B.50 = 50% A.50 pellet and 50% virgin pellet; **1600 gf is maximum potential energy; *** value chosen based on the current flexible package for instant coffee (stand up pouch); ^{a,b,c} the means, followed by the same letter, in the column compared to the respective A.0, do not differ at the 95% confidence level ($p < 0.05$).

The significant difference ($p < 0.05$) observed in the thickness values for recycled films **B.25** and **B.50** of the processing of alternative materials **2**, **3** and **4** is related to the number of incrustations on the surface of the materials, being more prominent in films with a higher percentage of recycled material (**B.50**). These films also have a rough surface appearance and large amount of gels and spots with dimension larger than 200 μm .

Gels and specks can weaken the film quality. RecyClass (2021a, b) protocols do not establish recommendation for amount of gels and specks but only mention they must be in accordance with the intended application. However, The Association of Plastic Recyclers (2020) protocol for PE films establish maximum number of defects no more than 25% count increase to **B.0**. Based on these criteria and using maximum number of defects equal to 35 (gels plus specks), **B.50** films from structures **2**, **3** and **4** indicate they are non-recyclable. **B.25** film from structure **3** also presented large amount of visual impurities.

Regarding mechanical properties, recycled films obtained from alternative structure **2** presented the greater change in performance according to evaluated parameters with reduction of values in tensile strength (DM and DT), elongation at break (DT), dart impact and tear strength (DM and DT). For tensile strength, only recycled films from structure **1**, made of just polyethylene, showed values according to protocols recommendations in both directions. If we consider the criteria of 25% deviation in relation to **B.0** only in the test of performance drop (The Association of Plastic Recyclers, 2020) all films from structure **1** are accepted in recycling PE lines which was expected because they are made of monomaterial.

Despite the significant decline ($p < 0.05$) of some mechanical properties observed in recycled films, especially when they are multilayer/multi component films and property modifiers are not used, such as compatibilizers and inorganic fillers, that have the function of improving the homogeneity of materials (Horodytska et al., 2018, Tartakowski, 2010, Wyser et al., 2000), studied films with a higher percentage of recycled material from alternative materials **3** and **4** showed good performance in terms of elongation at break and better performance for tear strength. These films have PET in their structures, which is responsible for their mechanical strength. These properties can be interesting for some applications.

According to ABNT NBR 14937-10 standard (2010, Brazil) which establishes the minimum quality parameters for plastic bags made of virgin HDPE resin, the requirements for mechanical properties are less stringent than the results for recycled films obtained in this study. For example, for plastic bags with capacity of up to 16 kg dart resistance is evaluated using 70 g weight, recycled films from structures **1**, **3** and **4** comply with this requirement.

Agricultural films are another interesting application for recycled films. Mulching films need to show high values of mechanical resistance in terms of tensile strength (> 20 MPa) and elongation at break (approx. 300%) to attend the requests imposed on their use. Recycled films **1** and **2 – B50** comply these parameters. Using adequate percentage of recycled material is possible to achieve these parameters in generating solutions for reusing of plastic waste (Briassoulis et al., 2004).

3.2.4 Total light transmission

Figure 1 shows total light transmission spectra from recycled films evaluated in this study.

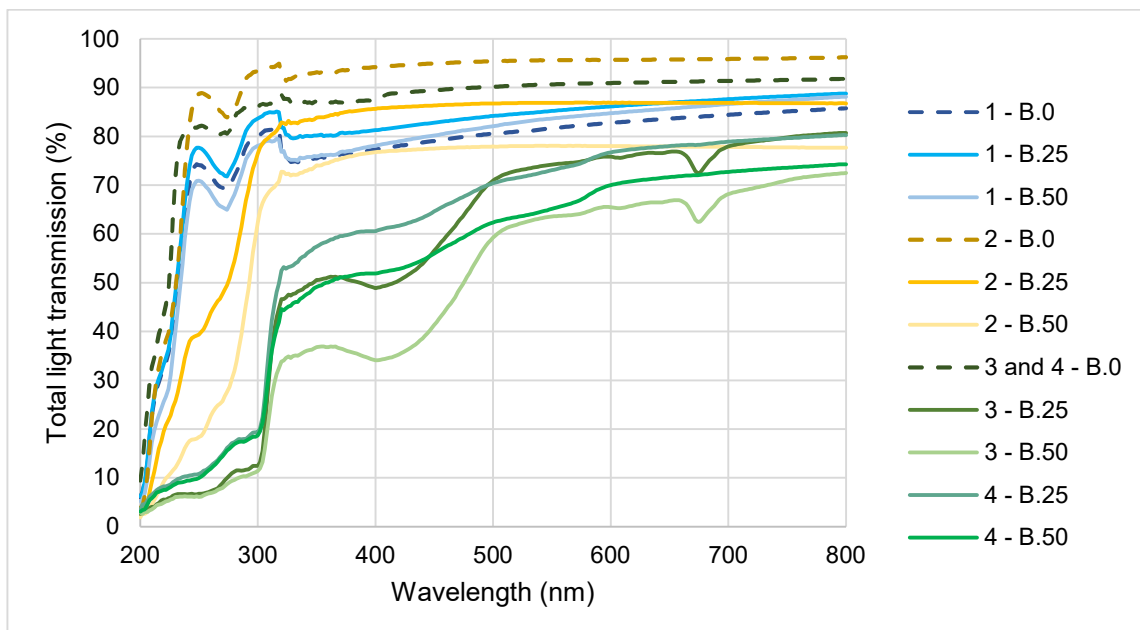


Figure 1. Total light transmission of recycled films: 1 = LDPE / HDPE / LDPE, 2 = BOPP / BOPPmet / PP, 3 = PET / PETmet / LDPE, 4 = PET / BOPPmet / LDPE; B.0 = 50% control pellet and 50% virgin pellet, B.25 = 50% A.25 pellet and 50% virgin pellet, B.50 = 50% A.50 pellet and 50% virgin pellet.

Optical properties, in particular transparency, are important requirement for plastic materials. In the case of recycled films, it can be harmed by the presence of paints, metallization residues and incrustations resulting from the mixture of incompatible materials. The results in Figure 1 show that recycled **B.0** films have excellent light transmission for wavelength higher than 380 nm (visible range), reaching >85% transparency. Recycled films **B.25** and **B.50** obtained from alternative materials **1** and **2** show the best light transmission performance (> 75%) results in terms of the highest percentage of recycled material. Alternative material **1** is colorless while structure **2** is metallized, getting recycled films tinted gray. Structures **3** and **4** are printed and the color the recycled films were green and brown, respectively, reducing the transparency of the materials in the visible region (from 380 to 800 nm). Light barrier from 200 to 300 nm is characteristic to PET present in recycled films from structures **3** and **4**.

3.2.5 Stereomicroscopy and Scanning electron microscopy (SEM)

Figure 2 shows stereomicroscopy and scanning electron micrograph for recycled films.

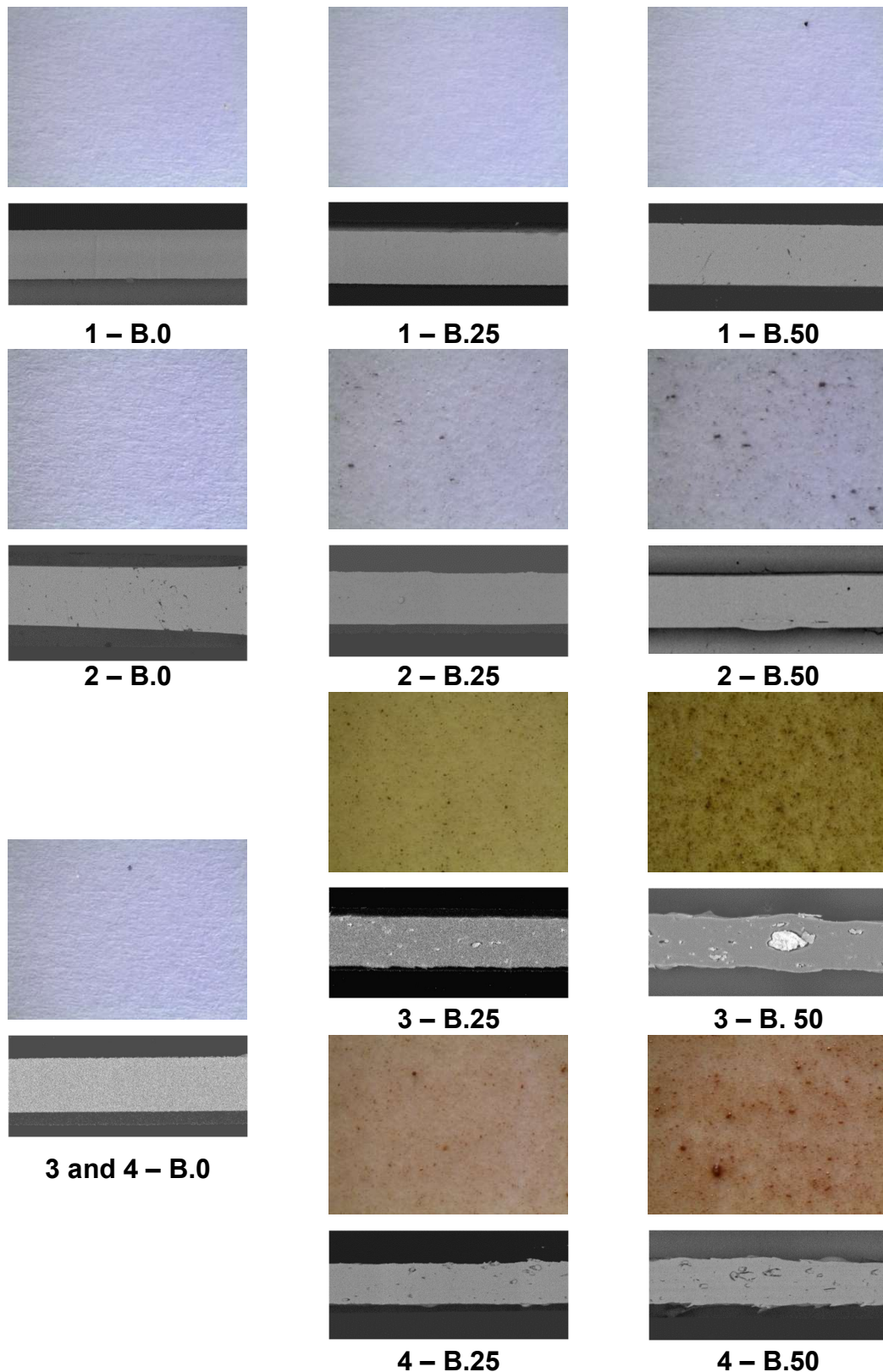


Figure 2. Stereomicroscopy and scanning electron microscopy (SEM) images of the recycled films (5 kV, 25 mm, 200x, scale: 100 μ m): 1 = LDPE/HDPE/LDPE, 2 = BOPP/BOPPmet/PP, 3 = PET/PETmet/LDPE, 4 = PET/BOPPmet/LDPE; B.0 = 50% control pellet and 50% virgin pellet, B.25 = 50% A.25 pellet and 50% virgin pellet, B.50 = 50% A.50 pellet and 50% virgin pellet.

Results obtained in visual evaluation of the films appearance can be confirmed in the stereomicroscopy and electron microscopy images. **B.0** films have a flat surface while the recycled films, especially from structures **3** and **4**, have a rough surface. Roughness increases with the increase of the percentage of recycled material. Structure **1** is composed only by polyethylene and structure **2**, despite being multilayer and metallized, also is made up of a unique type of polymer (polypropylene) and after the recycling process, it becomes a homogeneous mixture. Alternative materials **3** and **4** are metallized and composed by a mixture of materials (PET, BOPP and LDPE), then reaching homogeneity is very difficult without adding modifiers. These results show that metallized BOPP is less critical to get homogeneity of the recycled films than metallized PET since films from structure 3 are more heterogeneous than structure 4. Probably this heterogeneity is responsible for the lowest values of tensile strength of the recycled films **3 – B.50** and **4 – B.50**, as shown in Table 4.

3.3 LIFE CYCLE THINKING

Table 5 shows the results obtained for all the structures evaluated in this study.

Table 5 Environmental aspects of the structures evaluated for 1 m² of film. *

Structure	GWP (kg CO ₂ -eq)	PED (MJ)	ADP fossil (MJ)	Total freshwater use (kg)	Solid waste (g.m ⁻²)
PET/Al foil/LDPE	0.35	9.67	7.82	1,529.42	98.21
1	0.17 (51%)	6.49 (33%)	5.89 (25%)	17.53 (99%)	81.98 (17%)
2	0.26 (28%)	8.26 (15%)	7.58 (3%)	34.04 (98%)	98.31 (0%)
3	0.26 (26%)	8.56 (11%)	7.73 (1%)	27.99 (98%)	103.19 (-5%)
4	0.24 (33%)	7.87 (19%)	7.05 (10%)	13.10 (99%)	92.75 (6%)

*GWP: global warming potential; PED: primary energy demand; ADP fossil: abiotic depletion fossil. Values between brackets express reduction of the environmental aspect in relation to the structure PET/Al foil/LDPE, 1 = LDPE/HDPE/LDPE, 2 = BOPP/BOPPmet/PP, 3 = PET/PETmet/LDPE, 4 = PET/BOPPmet/LDPE.

Changing the current structure of PET/Al foil/LDPE to any of the other four alternative structures gets a reduction of the four environmental aspects evaluated. The higher environmental impacts reduction was obtained with the film of LDPE/HDPE/LDPE that showed 0.17 kg CO₂-eq m⁻² of GWP, 6.49 MJ m⁻² of PED, 5.89

MJ m⁻² of ADP fossil and 17.53 kg m⁻² of freshwater, which represents a reduction of 51%, 33%, 25% and 99% in relation to the structure of PET/Al foil/LDPE, respectively.

The structure PET/BOPPmet/LDPE showed the second-best reductions of the environmental impacts, with 0.24 kg CO₂-eq m⁻² of GWP, 7.87 MJ m⁻² of PED, 7.05 MJ m⁻² of ADP fossil and 13.10 kg m⁻² of freshwater use, representing a reduction of 33%, 19%, 10% and 99% in relation to the structure of PET/Al/LDPE, respectively.

The same result was obtained for solid waste, i.e. the structures 1 - LDPE/HDPE/LDPE and 4 - PET/BOPPmet/LDPE presented reduction of 17% and 6% in relation to the current structure with aluminum foil, respectively. Table 1S of the supplementary material shows the results obtained for all the structures evaluated in this study.

4 CONCLUSION

The alternative flexible plastic structure made only by polyethylene - LDPE/HDPE/LDPE presented all pellet and film properties totally compatible with current established PE recycling lines according to the recycling protocols available. The good homogeneity of these PE recycled films was proven by appearance and transparence results. Although films from alternative materials PET/PETmet/LDPE and PET/BOPPmet/LDPE demonstrate incompatibility with PE recycling lines, they demonstrated increase in important mechanical properties for using in some applications, such as high tensile and tear strength. Recycled films from alternative materials LDPE /HDPE/LDPE, PET/PETmet/LDPE and PET/BOPPmet/LDPE could be used for manufacture of plastic bags, and BOPP/BOPPmet/PP – B.25 could be used as agricultural films. It is known that polyolefin recycling lines are well consolidated and functional processes. However, it is suggested to study the possibility of carrying out some changes in these processing lines so that multilayer flexible plastic materials can be incorporated considering the environmental gain that will be achieved, besides alignment with the circular economy. Regarding the environmental performance, the higher reduction of the environmental aspects evaluated in this study was also achieve with the adoption of structure LDPE/HDPE/LDPE for packing instant coffee, followed by structure PET/BOPPmet/LDPE.

CRedit Authorship contribution statement

Raquel Massulo Souza: Conceptualization; Data curation; Formal analysis; Investigation; Methodology; Writing - original draft. **Leda Coltro:** Conceptualization; Investigation; Supervision; Methodology; Writing - original draft; Writing - review & editing. **Pedro Ricardo Lodi Azevedo:** Methodology; Formal analysis. **Rosa Maria Vercelino Alves:** Conceptualization; Investigation; Methodology; Writing - review & editing.

DECLARATION OF COMPETING INTEREST

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work report in this paper.

ACKNOWLEDGMENT

We gratefully acknowledge to Dow Pack Studios for the support in analysis of recycling. We are also thankful to those who provided the films for this study. The present work was financially supported by the Brazilian Coordination for the Improvement of Upper-Level Personnel (CAPES) - Financial code 001.

REFERENCES

- ABNT 14937-10. Plastic bags, type shirt - Requirements and test methods (In Portuguese). Rio de Janeiro, RJ: Brazilian Association of Technical Standards.
- Alves, R. M. V., Bordin, M. R., 1998. Estimation of the shelf life of soluble coffee by mathematical model (In Portuguese). *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, 18, 1, 19-24.
<https://doi.org/10.1590/S0101-20611998000100006>
- Andregheti, A. M. S., 2015. Packaging for highly hygroscopic product: instant coffee (In Portuguese). University Center of the Mauá Institute of Technology [Specialization in Packaging Engineering]. Brazil.
- ANVISA (Brazilian Health Regulatory Agency), 2005. RDC 277/2005 - Technical regulations for coffee, barley, tea, yerba mate and soluble products (In Portuguese).

<https://www.saude.rj.gov.br/comum/code/MostrarArquivo.php?C=MjIwMg%2C%2C>
C (accessed 30 July 2021).

ASTM D792-20. Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement. West Conshohocken, PA: ASTM International. <https://doi.org/10.1520/D0792-20>

ASTM D882-18. Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. West Conshohocken, PA: ASTM International. <https://doi.org/10.1520/D0882-18>

ASTM D1003-21. Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics. West Conshohocken, PA: ASTM International. <https://doi.org/10.1520/D1003-21>

ASTM D1238-20. Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer. West Conshohocken, PA: ASTM International. <https://doi.org/10.1520/D1238-20>

ASTM E96/E96-M-16. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. West Conshohocken, PA: ASTM International. https://doi.org/10.1520/E0096_E0096M-16

ASTM F1249-20. Standard Test Method for Water Vapor Transmission Rate through Plastic Film and Sheeting Using a Modulated Infrared Sensor. West Conshohocken, PA: ASTM International. <https://doi.org/10.1520/F1249-20>

ASTM D1709-16ae1. Standard Test Methods for Impact Resistance of Plastic Film by the Free-Falling Dart Method. West Conshohocken, PA: ASTM International. <https://doi.org/10.1520/D1709-16AE01>

ASTM D1922-15(2020). Standard Test Method for Propagation Tear Resistance of Plastic Film and Thin Sheeting by Pendulum Method. West Conshohocken, PA: ASTM International. <https://doi.org/10.1520/D1922-15R20>

ASTM D3418-15. Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry. West Conshohocken, PA: ASTM International. <https://doi.org/10.1520/D3418-15>

- Barlow, C.Y., Morgan, D.C., 2013. Polymer film packaging for food: An environmental assessment. *Resour. Conserv. Recycl.* 78, 74-80.
<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2013.07.003>
- Briassoulis, D., Aristopoulou, A., Bonora, M., Verlodt, I., 2004. Degradation characterization of agricultural low-density polyethylene films. *Biosystems Engineering*. 88 (2), 131-143.
<https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2004.02.010>
- Ellen MacArthur Foundation, 2021. Universal circular economy policy goals: enabling the transition to scale.
<https://www.ellenmacarthurfoundation.org/publications/universal-circular-economy-policy-goals-enabling-the-transition-to-scale> (accessed 23 July 2021).
- Eriksen, M.K., Christiansen, J.D., Daugaard, A.E., Astrup, T.F., 2019. Closing the loop for PET, PE and PP waste from households: influence of material properties and product design for plastic recycling. *Waste Management*, 96, 75-85.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.07.005>
- Food Packaging Forum, 2019. News. <https://www.foodpackagingforum.org/news> (accessed 30 July 2021).
- Guinée, J.B., Gorrae, M., Heijungs, R., Huppes, G., Kleijn, R., Koning, A. de, Oers, L. van, Wegener Sleeswijk, A., Suh, S., Udo de Haes, H.A., Bruijn, H. de, Duin, R. van, Huijbregts, M.A.J. Handbook on life cycle assessment. Operational guide to the ISO standards. I: LCA in perspective. IIa: Guide. IIb: Operational annex. III: Scientific background. Kluwer Academic Publishers, ISBN 1-4020-0228-9, Dordrecht, 2002, 692 pp.
- Horodytska, O., Valdés, F. J., Fullana, A., 2018. Plastic flexible films waste management – A state of art review. *Waste Management*. 77, 413-425.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.04.023>
- ISO 4593-93 (2020). Plastics - Film and Sheeting - Determination of thickness by mechanical scanning. Switzerland, International Standard Organization.
- Kaiser, K., Schmid, M., Schlummer, M., 2018. Recycling of polymer-based multilayer packaging: A review. *Recycling*. 3, 1. <https://doi.org/10.3390/recycling3010001>

- Klaiman, K., Ortega, D. L., Garnache, C., 2016. Consumer preferences and demand for packaging material and recyclability. *Resour. Conserv. and Recycl.* 115, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2016.08.021>
- PE: GaBi software system and databases for life cycle engineering. Copyright, TM. Stuttgart, Echterdingen, 1992-2015.
- Picuno, P., Sica, C., Laviano, R., Dimitrijevic, A., Scarascia-Mugnozza, G., 2012. Experimental tests and technical characteristics of regeberated films from agricultural plastics. *Polymer Degradation and Stability.* 97, 1654-1661. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.06.024>
- Recyclclass, 2021a. Recyclability evaluation protocol for PE films, Standard laboratory practice, version 2.0. https://recyclclass.eu/wp-content/uploads/2021/05/RecyClass-Recyclability-Evaluation-Protocol-for-PE-Films-v.2.0_NEW-DESIGN.pdf (accessed 2 August 2021).
- Recyclclass, 2021b. Recyclability evaluation protocol for PP films, Standard laboratory practice, version 1.0. https://recyclclass.eu/wp-content/uploads/2021/05/RecyClass-Recyclability-Evaluation-Protocol-for-PP-films_NEW-DESIGN.pdf (accessed 2 August 2021).
- Robertson, G. L., 2013. Food packaging and shelf life: a practical guide, first ed. CRC Press, Boca Raton. ISBN: 978-1420078442.
- Rokka, J., Uusitalo, L., 2008. Preference for green packaging in consumer product choices - do consumers care? *International Journal of Consumer Studies.* 32 (5), 516–525. <https://doi.org/10.1111/j.1470-6431.2008.00710.x>
- Tartakowski, Z., 2010. Recycling of packaging multilayer films: New materials for technical products. *Resour. Conserv. and Recycl.* 55, 167-170. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2010.09.004>
- The Association of Plastic Recuclers, 2020. FPE-CG-01: Critical guidance protocol for PE film and flexible packaging. <https://plasticsrecycling.org/images/Design-Guidance-Tests/APR-PE-film-critical-guidance-FPE-CG-01.pdf> (accessed 27 July 2021).

- Teixeira, M. M., 2013. Recycling of stand up pouch packaging: technical feasibility and industrial testing (In Portuguese). University of São Paulo [Graduation in Chemical Engineering], Brazil.
- Shen, L., Worrell. E., 2014. Plastic Recycling, in: Worrell, E., Reuter A. M. (Eds). Handbook of Recycling. Elsevier Inc., Utrecht, 179-190.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-396459-5.00013-1>
- Souza, R. M., Moreira, C. Q., Vieira, R. P., Coltro, L., Alves, R. M. V. Instant Coffee: Characteristics and moisture barrier for alternative flexible plastic packaging. Food and Packaging Shelf Life (submitted in 2021)
- Wang, Q., Zhang, W., Tseng, M-L., Sun, Y., Zhang, Y., 2021. Intention in use recyclable express packaging in consumers' behavior: na empirical study. Resour. Conserv. Recycl.164. <https://doi.org/105115.10.1016/j.resconrec.2020.105115>
- Wyser, Y., Leterrier, Y., Månson, J.-A. E., 2000. Effect of inclusions and blending on the mechanical performance of recycled multilayer PP/PET/SiO_x films. Journal of Applied Polymer Science. 78, 910-918. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20001024\)78:4%3C910::AID-APP260%3E3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20001024)78:4%3C910::AID-APP260%3E3.0.CO;2-O)

CONCLUSÕES GERAIS

- Apesar da RDC n° 277 (Brasil, 2005) estabelecer como padrão de qualidade para café solúvel umidade máxima de 5 % (base úmida), os resultados demonstraram que os cafés solúveis avaliados, adquiridos no comércio, apresentam perda de aspecto característico quando a umidade do produto atinge um valor mínimo de 7 % (base seca) o que sugere que esta Resolução poderia ser revisada e atualizada.
- A modelagem matemática mostrou-se uma ferramenta eficiente para ser utilizada na previsão da vida útil de produtos em pó, como o café solúvel. Dentre os modelos avaliados, o modelo GAB apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais.
- As taxas de permeabilidade ao vapor d'água dos materiais plásticos flexíveis alternativos indicaram que eles podem ser utilizados para acondicionar café solúvel, um produto de alto giro de mercado. No entanto, a área da embalagem e o prazo de validade estabelecidos devem ser muito bem dimensionados.
- Com base nos protocolos de reciclagem disponíveis, apenas a estrutura alternativa composta somente por polietileno **(1)** PEBD 33 μm / PEAD 33 μm / PEBD 32 μm apresentou todas as propriedades de grânulos e filmes totalmente compatíveis com as atuais linhas de reciclagem de PE.
- Embora os materiais alternativos **(3)** PET 12 μm / PETmet 12 μm / LDPE 67 μm e **(4)** PET 10 μm / BOPPmet 11 μm / LDPE 53 μm demonstrem incompatibilidade com as linhas de reciclagem de PE, segundo os critérios avaliados neste estudo, eles demonstraram aumento em propriedades mecânicas importantes para uso em determinadas aplicações, como alta resistência à tração e ao rasgo.
- Em relação ao desempenho ambiental, a maior redução dos impactos ambientais negativos avaliados neste estudo, em relação à estrutura comercial do *stand up pouch* contendo folha de alumínio, também foi alcançada pela estrutura **(1)** como embalagem de café solúvel, seguida pela estrutura **(4)**.

TRABALHO APRESENTADO EM CONGRESSO

Trabalho intitulado: “**FLEXIBLE PLASTIC PACKAGING FOR INSTANT COFFEE: PRODUCT CHARACTERISTICS AND PACKAGING PROPERTIES**” - Apresentação oral - 22nd World Packaging Conference - IAPRI, Udem, México. No período de 13 a 18 de junho de 2020.

SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a vida útil dos cafés solúveis acondicionados nos materiais de embalagem alternativos;
- Realizar estudos de vida útil de produtos secos que contenham café solúvel em sua formulação, a exemplo de *cappuccinos*, acondicionados nos materiais de embalagem alternativos;
- Avaliar as linhas de reciclagem de PE e PP para sugerir modificações que as tornem compatíveis à utilização de estruturas plásticas flexíveis mais complexas.