**Universidade Federal da Bahia**
**Faculdade de Farmácia**
**Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos**
**Mestrado em Ciência de Alimentos**

# PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA EFICÁCIA DE BIOFILMES A BASE DE FÉCULA DE MANDIOCA (*Manihot esculenta Crantz*) E INCORPORADOS COM POLPAS DE MANGA (*Mangifera indica* L) E DE ACEROLA (*Malpighia emarginata* L) COMO ADITIVOS ANTIOXIDANTES

**CAROLINA OLIVEIRA DE SOUZA**

**Salvador**
**2010**

**CAROLINA OLIVEIRA DE SOUZA**

# PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA EFICÁCIA DE BIOFILMES A BASE DE FÉCULA DE MANDIOCA (*Manihot esculenta Crantz*) E INCORPORADOS COM POLPAS DE MANGA (*Mangifera indica* L) E DE ACEROLA (*Malpighia emarginata* L) COMO ADITIVOS ANTIOXIDANTES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência de Alimentos, Faculdade de Farmácia, Universidade Federal da Bahia, como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Ciência de Alimentos.

**Orientadora: Professora Dra. Janice Izabel Druzian**

**Salvador**
**2010**

TERMO DE APROVAÇÃO

CAROLINA OLIVEIRA DE SOUZA

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA EFICÁCIA DE BIOFILMES A BASE DE FÉCULA DE MANDIOCA (*Manihot esculenta Crantz*) E INCORPORADOS COM POLPAS DE MANGA (*Mangifera indica* L) E DE ACEROLA (*Malpighia emarginata* L) COMO ADITIVOS ANTIOXIDANTES**

DISSERTAÇÃO APROVADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA DE ALIMENTOS, UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA, PELA SEGUINTE BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Renato Souza Cruz_____

Doutor em Ciência e Tecnologia de Alimentos (UFV)

Universidade Estadual de Feira de Santana (UEFS)

Profa. Dra. Lígia Regina Radomille de Santana_____

Doutora em Engenharia Agrícola (UNICAMP)

Universidade do Estado da Bahia (UNEB)

Profa. Dra. Janice Izabel Druzian – Orientadora _____

Doutora em Ciências de Alimentos (UNICAMP)

Universidade Federal da Bahia (UFBA)

Salvador, 11 de Maio de 2010.

## AGRADECIMENTOS

À Deus, pela presença constante em minha vida e pelo amor incondicional, por me segurar pelas mãos e fazer meus passos bem mais firmes.

A minha mãe, por toda confiança, orgulho e principalmente por todo amor que recebi durante toda a minha vida. Merecedora da minha admiração e respeito, será para sempre meu maior exemplo de determinação e força. Minha base, meu alicerce, minha vida.

A Diego, por todo amor prestado ao meu lado desde o início dessa caminhada, por me incentivar, apoiar e entender todas as minhas ausências.

As minhas irmãs Karla e Camila obrigada pelo amor, amizade, carinho, enfim, por fazerem parte da minha vida.

A minha orientadora, profª. Dra Janice I. Druzian, pelos ensinamentos, apoio e pela valiosa orientação prestada no decorrer de todos esses anos, por acreditar na minha capacidade, obrigada pela amizade e incentivo.

Aos amigos mais do que especiais Luciana Tosta e Jaff Ribeiro, não só pelas noites e finais de semanas de ajuda, mas pelo companheirismo, amizade e apoio prestado desde a iniciação científica. Muito obrigada!!!

Aos estagiários, Anderson, Lívia, Aline e Emily, que por muitas vezes aturaram meu mau humor, pelo tempo que vocês passaram lavando plaquinhas, preparando e selando os filmes, vocês foram fundamentais nesse trabalho.

A toda a equipe LAPESCA, que de forma direta ou indireta contribuiu para o desenvolvimento do trabalho.

Aos colegas de mestrado pelo compartilhamento de dificuldades e alegrias durante toda essa jornada.

Aos professores do Departamento de Análises Bromatológicas da Faculdade de Farmácia da UFBA pela fundamentação e ajuda profissional.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desse trabalho.

***Obrigada!!!***

*“Nunca ande pelo caminho traçado, pois ele conduz somente até onde os outros foram”.*

**Alexandre Graham Bell**

*“A percepção do desconhecido é a mais fascinante das experiências. O homem que não tem os olhos abertos para o misterioso passará pela vida sem ver nada”*

**Albert Einstein**

**SUMÁRIO**


**Introdução Geral** **16**

Referências Bibliográficas 19

**Objetivos** **21**

Objetivos gerais 21

Objetivos específicos 21

**Capítulo I** **22**

**Revisão Bibliográfica** **22**

1. Embalagens 23

1.1 Embalagens Ativas 24

1.2 Embalagens Biodegradáveis 25

2. Oxidação Lipídica 29

3. Antioxidantes 32

3.1Carotenóides 34

3.2 Compostos Fenólicos 37

3.3 Vitamina C 39

4. Fontes Naturais de Compostos Ativos 41

4.1 Manga 41

4.2 Acerola 44

5. Fibras x Biofilmes 46

6. Caracterização dos Biofilmes 48

6.1 Espessura 48

6.2 Propriedades de Barreira 49

6.3 Propriedades Mecânicas 50

6.4 Análise Térmica 51

Referências Bibliográficas 53

**Capítulo II** **66**

**Preparação e avaliação da eficácia de filmes comestíveis antioxidantes de fécula de mandioca – manga – acerola.** **66**

Resumo 67

Abstract 68

1. Introdução 69
2. Material e Métodos 71
2.1Materiais 71
2.2 Preparação dos Biofilmes 71
2.3 Moldagem dos Biofilme 72
2.4 Monitoramento da estabilidade do produto embalado nos biofilmes e noscontroles durante armazenamento. 72
2.4.1 Índice de Peróxidos (IP) 72
2.4.2 Teor de Hexanal (HE) 72
2.4.3 Teor de Dienos Conjugados (DC) 73
2.4.4 Teor de Carotenóides Totais (CT) 73
2.5 Monitoramento da estabilidade dos aditivos incorporados nas diferentes formulações de biofilmes durante armazenamento do produto embalado. 74
2.5.1 Teor de Carotenóides Totais (CT) 74
2.5.2 Teor de Polifenóis Totais (PT) 75
2.5.3 Vitamina C (VC) 75
2.6 Análise Estatística 75
3. Resultados e Discussão 77
3.1 Monitoramento da estabilidade dos aditivos incorporados nas diferentes formulações de biofilmes durante armazenamento do produto embalado. 77
3.2 Monitoramento da estabilidade do produto embalado nos biofilmes e nos controles durante armazenamento. 84
3.3 Correlação entre os parâmetros das formulações de biofilmes e do produto embalado durante armazenamento 89
4. Conclusões 94
Referências Bibliográficas 95
**Capítulo III 99**
**Caracterização de filmes antioxidantes comestíveis de fécula de mandioca-manga-acerola 99**
Resumo 100
Abstract 101
1. Introdução 102
2. Material e Métodos 104
2.1Materiais 104

2.2 Preparação dos Biofilmes 104
2.3 Caracterização Térmica e Mecânica dos Biofilmes 104
2.3.1Espessura 104
2.3.2 Propriedades Mecânicas 104
2.3.4 Permeabilidade ao Vapor de Água 105
2.3.5 Teor de Sólidos Totais 105
2.3.6 Temperatura de Transição Vítrea 106
2.4 Análise Estatística 106
3. Resultados e Discussão 107
4. Conclusões 118
Referências Bibliográficas 119
**Conclusões Gerais** **122**
**Anexo I** **123**
**Anexo II** **132**
**Anexo III** **136**
**Anexo IV** **138**

## LISTA DE FIGURAS

**Capítulo I**

**Figura 1.** Esquema do processo de autoxidação de óleos e gorduras. 30

**Figura 2.** Estrutura do β-caroteno. 35

**Figura 3.** Estrutura de alguns carotenóides. 36

**Figura 4.** Estrutura química dos flavonóides. 38

**Figura 5.** Estrutura química do ácido hidroxibenzóico (a), do ácido hidroxicinâmicos (b) e resveratrol (c). 38

**Capítulo II**

**Figura 1.** Conteúdo de Carotenóides Totais, Polifenóis Totais e de Vitamina C das diferentes formulações de biofilmes antes do armazenamento do azeiete de dendê . 78

**Figura 2.** Gráficos de Pareto para a redução nos teores de carotenóides totais nos biofilmes nos dias 7(A), 15 (B), 30 (C) e 45 (D) dias de armazenamento respectivamente. 81

**Figura 3.** Gráficos de Pareto para a redução nos teores de polifenóis totais nos biofilmes nos dias 7(E), 15 (F), 30 (G) e 45 (H) dias de armazenamento respectivamente. 82

**Figura 4.** Superfícies de resposta das reduções dos teores de Carotenóides Totais (CT) e Polifenóis Totais (PT) dos biofilmes em função das concentrações de polpas de manga e de acerola nos dias 7, 15, 30 e 45 dias de estocagem do azeite de dendê. 83

**Figura 5.** Comportamento do aumento do Índice de Peróxido (meq/kg) do azeite de dendê embalados nos biofilmes das formulações F1 (mínima concentração de aditivo) e F4 (maior concentração de ambos os aditivos) e dos controles, C1 (biofilmes sem aditivos), C2 (PEBD) e C3 (produto sem embalagem) após 45 dias de armazenamento. 86

**Figura 6.** Gráficos de Pareto para o aumento no índice de peróxido do azeite de dênde embalado nos biofilmes nos dias 7(A), 15 (B), 30 (C) e 45 (D) dias de armazenamento e Superfícies de resposta para o aumento do Índice de Peróxido em função das concentrações de polpas de manga e de acerola após 45 dias. 87

**Figura 7.** Teor de Carotenóides Totais (µg/g), Índice de Peróxido (meq/kg), Hexanal (ug/10mL) e Dienos Conjugados (mg/100g) do azeite de dendê embalado nas formulações de biofilmes e nos controles C1 (biofilme sem antioxidante), C2 (PEBD) e C3 (sem embalagem), após 45 dias de armazenamento. 88

**Figura 8.** Correlações lineares entre percentuais dos parâmetros dos biofilmes: Carotenóides Totais (CT), Polifenóis Totais (PT) e Vitamina C (VC) vs os dos produtos embalados nas diferentes formulações, após 45 dias de armazenamento. 91

**Figura 9:** Interação dos percentuais de redução dos parâmetros analisados nas formulações dos biofilmes: Carotenóides Totais (CT), Polifenóis Totais (PT) e Vitamina C (VC) com a porcentagem de aumento no teor do IP do produto embalado nas diferentes formulações, após 45 dias de armazenamento. 94

**Capítulo III**

**Figura 1.** Correlações entre a permeabilidade ao vapor de água e os teores polpas de manga e de acerola incorporados aos biofilmes secos. 111

**Figura 2.** Correlações entre os teores de sólidos totais e teores de polpas de manga e acerola incorporados aos biofilmes secos. 112

**Figura 3.** Comportamento da deformação (%) e de resistência à tração (MPa) do controle (C) e das formulações F1 (2,9% de polpa de manga e de acerola), F4 (17,1% de polpa de manga e de acerola) e F9 (10% de polpa de manga e de acerola) para 7 medidas. 113

## LISTA DE TABELAS

**Capítulo I**

**Tabela 1.** Composição centesimal e informação nutricional de manga variedade “tommy atkins”. 42

**Tabela 2.** Concentração de carotenóides totais (µg/g) em diferentes estágios de maturidade de manga da variedade “Keitt” e “Tommy Atkins”. 43

**Tabela 3.** Composição centesimal e informação nutricional de polpa de acerola. 45

**Tabela 4.** Teor (g%) de fibra alimentar de frutos in natura e suas respectivas polpas. 47

**Capítulo II**

**Tabela 1.** Valores codificados e reais das variáveis independentes (teores de antioxidantes) do delineamento estatístico das diferentes formulações de biofilmes de fécula de mandioca. 76

**Tabela 2.** Concentrações de Carotenóides Totais (µg/g), Polifenóis Totais (mg/g) e Vitamina C (mg/100g) nas polpas industrializadas de manga e acerola. 77

**Tabela 3**. Redução nos dos teores de Carotenóides Totais (CT) em µg/g e em percentual e de Polifenóis Totais (PT) em mg/g e em percentual das 11 formulações de biofilmes durante armazenamento do produto embalado. Redução no teor de Vitamina C (VC) em mg/g e em percentual das 11 formulações de biofilmes após 45 dias de armazenamento do produto embalado. 78

**Tabela 4:** Equações das retas com as coeficientes de correlação ($R^2$) para as reduções nos teores de Carotenóides Totais (CT) e Polifenóis Totais (PT) durante os 45 dias de armazenamento. 81

**Tabela 5.** Aumentos nos teores de Índice de Peróxido (IP) em meq/kg e em percentual e redução de Carotenóides Totais (CT) em µg/g e em percentual do azeite de dendê embalado nas diferentes formulações de biofilmes durante armazenamento. Aumento dos teores de Hexanal (HE) em mg/mL e em percentual e de Dienos Conjugados (DC) em mg/100g e em percentual, após 45 dias de armazenamento. 85

**Tabela 6.** Equações das retas com as coeficientes de correlação ($R^2$) para as reduções nos teores de Carotenóides Totais (CT) e Polifenóis Totais (PT) durante os 45 dias de armazenamento. 86

**Tabela 7.** Valores do coeficiente de determinação ($R^2$) para os percentuais dos parâmetros analisados nas formulações dos biofilmes e no produto embalado, após 45 dias de armazenamento. 92

**Capítulo III**

**Tabela 1.** Valores codificados e reais do delineamento estatístico das variáveis independentes (teores de aditivos) incorporados às formulações de biofilmes de fécula de mandioca (4 % m/m), Sacarose, (0,7 % m/m), e açúcar invertido, (1,4 % m/m). 107

**Tabela 2.** Médias (± desvio padrão) das análises de caracterização das formulações de biofilmes e controle (C). E (espessura - mm); ST (sólidos totais - %); Umidade (%) e TPVA, (permeabilidade ao vapor de água - $gH_2O.\mu m/m^2.h.mmHg$). 108

**Tabela 3.** Teores de Umidade (%) e Sólidos Totais (%) nas polpas industrializadas de manga e acerola. 109

**Tabela 4.** Percentual (% m/m ± dp) dos componentes utilizados na elaboração das 11 formulações de biofilmes e no controle após o processo de secagem. 110

**Tabela 5.** Parâmetros mecânicos e térmicos (DSC) das formulações dos biofilmes selecionadas e do controle. RT (resistência à tração; PA (porcentagem de alongamento); Tgs (temperatura de transição vítrea); ΔHs (Entalpia); F1 (2,9% de polpa de manga e 2,9% de polpa de acerola); F4 (17,1% de polpa de manga e 17,1% de polpa de acerola); F9 (10% de polpa de manga e 10% de polpa de acerola); e C (biofilme sem adição das polpas de manga e de acerola). 115

**Resumo**

Com o intuito de desenvolver embalagens ativas antioxidantes à base de produtos naturais utilizando uma matriz polimérica que não agrida o ambiente, este trabalho avaliou a caracterização e incorporação de polpas de manga e acerola como aditivos antioxidantes para embalagens biodegradáveis ativas obtidas de fécula de mandioca e plastificantes (sacarose e açúcar invertido). Carotenóides Totais, Compostos Fenólicos e Vitamina C oriundos de polpas de manga e de acerola foram investigados como agentes antioxidantes a serem adicionados a biofilmes. O armazenamento do azeite de dendê embalado nos biofilmes contendo aditivos ricos em compostos ativos (0-17,1% m/m de polpa de manga e/ou 0-17,1% m/m polpa de acerola) foi monitorada por 45 dias sob condições de oxidação acelerada (63%UR/30ºC). Azeite de dendê embalado em biofilme sem os aditivos (C1), em polietileno de baixa densidade (C2) e sem embalagem (C3) foram utilizados como controles. Após 45 dias de armazenamento o azeite de dendê embalado com os biofilmes que continham as maiores concentrações de ambos os aditivos, apresentaram os menores índices de oxidação, e como esperado, essas embalagens apresentaram as maiores porcentagens de perdas dos antioxidantes, demonstrando que ao invés do produto a embalagem foi quem sofreu oxidação. A incorporação das polpas aos biofilmes provocou mudanças em suas características físico-químicas, mecânicas e térmicas. A permeabilidade ao vapor de água e o número de temperaturas de transição vítreas diminuiram quando incorporadas as maiores concentrações de aditivos (17,1% m/m de polpa de manga e 17,1% m/m de polpa de acerola) enquanto que ocorreu um aumento na resistência a tração e na porcentagem de alongamento. Observou-se também uma diminuição nos números de temperaturas de transições vítreas nessas concentrações, quando comparado ao controle. Biofilme de fécula de mandioca sem os aditivos foi utilizado como controle (C). Portanto, a incorporação de polpas de manga e de acerola nos biofilmes de fécula de mandioca conferiu um pronunciado efeito protetor contra a oxidação lipídica, alterando as propriedades físico-químicas, mecânicas e térmicas.

**Palavras-chaves:** Antioxidante, embalagem ativa, biofilme biodegradável, manga e acerola, propriedades mecânicas e térmicas.

**Abstract**

With the intention of developing antioxidant natural active packages that uses a polymeric environment friendly matrix, this paper evaluates the characterization and incorporation of mango and acerola pulps as antioxidant additives for active bio-degradable packages made of cassava starch and plasticizers (sucrose and inverted sugar). Total Carotenoids, Phenol Compounds and Vitamin C extracted from mango and acerola pulps were investigated as antioxidant agents to be added in the bio-films. Palm oil´s lifetime packed in the enriched active compound bio-packages (0-17,1% m/m of mango pulp and/or 0-17,1% m/m of acerola pulp) was monitored for 45 days under accelerated oxidative conditions (63%UR/30 ºC). Palm oil packed in non added bio-films (C1), in low density polyethylene (C2) and without any package (C3) was used as controlling samples. After 45 days of storage, the palm oil packed in the most concentrated additives bio-films has presented the lowest oxidation index, and as expected, those packages presented the highest antioxidant losses, which demonstrates that, instead of the product, the packages has suffered most of the oxidation process. The pulp incorporation in the bio-films has triggered significant changes in their physical, chemical, mechanical and thermal characteristics. The permeability to water steam and the number of glazed transition temperatures were reduced when incorporated the biggest additives concentration (17,1% m/m of mango pulp and 17,1% m/m of acerola pulp) compared to the controlling samples, and has occurred an increase in the traction resistance and stretching percentage. A bio-film made of cassava starch without the additives was used as controlling sample (C). Therefore, the incorporation of mango and acerola pulps in the cassava starch bio-films has conferred a pronounced protective effect against lipid oxidation, significantly changing their physical, chemical, mechanical and thermal characteristics.

**Key-words**: Mango, acerola, additives, antioxidants, active packaging, biodegradable film, characterization.

## Introdução

Durante a última década muitos esforços têm sido realizados, na tentativa de diminuir o impacto ambiental causado pela deposição de materiais de embalagem no meio ambiente. A necessidade da redução do acúmulo de resíduos sólidos não biodegradáveis é um fator primordial, devido aos distúrbios ecológicos e as questões sociais (COLLA, 2004).

As embalagens são utilizadas para estender o armazenamento dos produtos embalados conferindo proteção mecânica, química e biológica. No entanto, na tentativa de satisfazer consumidores cada vez mais exigentes, têm sido desenvolvidos materiais inovadores, como as embalagens ativas, que além de proteger, como as embalagens convencionais, interagem com o produto embalado, (ROONEY, 1995; HOTCHKISS, 1997; VERMEIREN et al., 1999), trazendo benefícios extras.

A oxidação lipídica é a principal causa do aparecimento de sabores e odores estranhos em alimentos. Além de promover a redução dos níveis de ácidos graxos essenciais e nutrientes, reduzindo a qualidade do produto e consequentemente a sua estabilidade. A oxidação lipídica é uma das reações de degradação mais importantes visto que esta pode ocorrer em alimentos que contenham apenas 1% de gordura. (ORDÓÑEZ et al., 2005).

Entre os diversos tipos de embalagens ativas, as antioxidantes, que retardam a oxidação lipídica dos produtos embalados, são de grande importância para a indústria, principalmente do ramo alimentício (BRODY, 2001).

A procura por embalagens antioxidantes tem aumentado bastante nos últimos anos, com o objetivo de prolongar o armazenamento dos produtos e até mesmo diminuir ou eliminar a adição de antioxidantes sintéticos em alimentos (HAYASHI et al., 2006).

Frequentemente são adicionados, no produto ou na embalagem, substâncias antioxidantes, que são capazes de remover o oxigênio do meio ou impedir a reação em cadeia produzida pelos radicais livres formados durante o processo de oxidação. Comumente são utilizados antioxidantes sintéticos dentre os quais, os mais utilizados são o BHA (Butil-hidroxianisol) e BHT (Butil-hidroxitolueno). Atualmente a utilização dos antioxidantes sintéticos tem sido bastante questionada, devido ao aparecimento de diversos estudos que alegam que estes antioxidantes podem promover efeitos tóxicos e carcinogênicos no organismo. Devido a esta grande preocupação com a segurança alimentar da população, tem crescido a busca de produtos naturais que possam servir como fontes de antioxidantes, para substituir os antioxidantes sintéticos (MARTINEZ-TOME et al., 2001; BERNARDO-GIL et al, 2002; RIBEIRO et al., 2001).

Tradicionalmente, as embalagens ativas antioxidantes existentes no mercado utilizam antioxidantes sintéticos e matrizes poliméricas não biodegradáveis em sua formulação, para retardar a reação em cadeia dos radicais livres do produto embalado (BRODY, 2001). No entanto, pouco tem sido estudado sobre antioxidantes naturais e, menos ainda, sobre a sua incorporação em filmes biodegradáveis.

Os materiais mais comuns usados na produção de filmes e coberturas comestíveis são os polissacarídeos, as proteínas e os lipídeos. Muitos desses materiais têm boas propriedades de formação de filmes (GILBERT et. al., 1997).

Entre os polímeros naturais, o amido tem sido considerado como um dos candidatos mais promissores, principalmente porque alia manejo do ciclo de carbono com disponibilidade, preço baixo e desempenho (WILHELM et al., 2003). Filmes biodegradáveis à base de amido apresentam baixa permeabilidade a gases (CO2 e O2), entretanto, sua limitação está nas propriedades mecânicas inferiores aos dos filmes convencionais e a alta permeabilidade ao vapor de água. Uma alternativa para viabilizar o uso deste biopolímero em embalagens consiste na incorporação de outros materiais que melhorem suas propriedades (YU et al., 2006).

As vantagens dos filmes biodegradáveis têm despertado interesses em função de suas possibilidades: controlar a migração de vapor d'água, a permeabilidade ao oxigênio e dióxido de carbono e a migração lipídica de um sistema alimentício. Além disso, podem ser introduzidos aditivos ao filme, como: antioxidantes, aromas e agentes antimicrobianos, melhorando assim a integridade do produto (KESTER & FENNEMA, 1986).

Filmes flexíveis obtidos a partir de fécula de mandioca já foram utilizados com sucessos como matrizes poliméricas biodegradáveis para a incorporação de antioxidantes naturais para serem utilizados como embalagens ativas (GRISI et al., 2008; HAYASHI et al., 2006).

Compostos antioxidantes naturais estão presentes em flores, folhas, frutos, raízes etc. e incluem flavonóides, carotenóides, ácidos fenólicos e vitaminas (BROINIZI et al., 2007; RIBEIRO et al., 2001). Considerando alguns compostos naturais e comestíveis com atividade antioxidante comprovada, destacam-se os compostos fenólicos, carotenóides e vitamina C (PASSOTO et al., 1998; SUN et al., 2002; MAJO et al., 2005).

A presença de compostos antioxidantes nas polpas de manga de acerola já foi comprovada (KUSKOSKI et al., 2006; MELO et al., 2008), embora ainda não tenham sido utilizados como aditivos para embalagens.

A utilização desses aditivos na confecção de um filme que além de biodegradável pode também ter ação antioxidante e características melhoradas, poderia viabilizar a utilização industrial de embalagens que, além de serem biodegradáveis e advindas de fontes renováveis, também são de baixo custo.

Este trabalho teve por objetivo desenvolver e avaliar a ação antioxidante de biofilmes simples feitos de fécula de mandioca, sacarose, açúcar invertido e polpas de manga e de acerola e caracterizá-los quanto à permeabilidade ao vapor de água, propriedades mecânicas e análises térmicas.

**Referências Bibliográficas**


BERNARDO-GIL, M. G.; RIBEIRO, M. A.; ESQUÍVEL, M. M. Produção de extractos para a indústria alimentar: uso de fluidos supercríticos. **Boletim de Biotecnologia**, v. 73, n. [s/n], p. 14-21, 2002.

BRODY, A. L. What´s active in Active Packaging. **Food Technology**, v. 55, n. 9, 2001.

BROINIZI, P. R. B.; ANDRADE-WARTHA, E. R. S.; SILVA, A. M. O.; NOVOA, A. J. V.; TORRES, R. P.; AZEREDO, H. M. C.; ALVES, R. E.; MANCINI-FILHO, J. Avaliação da atividade antioxidante dos compostos fenólicos naturalmente presentes em subprodutos do pseudofruto de caju (Anacardium occidentale L.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.27, n. 4, p. 902-908, 2007.

COLLA R. E. Biofilmes de farinha de amaranto adicionados de ácido esteárico: elaboração e aplicação em morangos frescos (Fragaria ananassa), 2004, 198p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas-SP.

GRISI, C. V. B.; SILVA, L. T.; CABRAL-ALBUQUERQUE, E. C.; DRUZIAN, J. I. **Evaluation of the viability of incorporating natural antioxidants in bio-based packagings**. Nova Science Publishers - Food Chemistry Research Developments. v. 1, p. 1-11, 2008.

GUILBERT, S.; CUQ, B.; GONTARD, N. Recent innovations in edible and/or biodegradable packaging materials. **Food Additives and Contaminants**, v.14, p.741-751, 1997.

HAYASHI, A.; VEIGA-SANTOS, P.; DITCHFIELD, C.; TADINI, C. C. Investigation of Antioxidant Activity of Cassava Starch Biobased Materials. **VI International Symposium on Future of Food Engineering**, Warsaw, Poland, in CD. 2006.



HAYASHI, A.; VEIGA-SANTOS, P.; DITCHFIELD, C.; TADINI, C. C. Investigation of Antioxidant Activity of Cassava Starch Biobased Materials. **VI International Symposium on Future of Food Engineering**, Warsaw, Poland, in CD. 2006.



HOTCHKISS, J. Food packaging interactions influencing quality and safety. **Food Additives and Contaminants**, v. 14, p. 601-60, 1997.

KESTER, J. J. & FENNEMA. O.R. Edible films and coatings: a review. **Food Technology,** v.40, n.12, p.47-59, 1986.

KUSKOSKI, E. M.; ASUERO, A. G.; MORALES, M. T.; FETT R. Frutos tropicais silvestres e polpas de frutas congeladas: atividade antioxidante, polifenóis e antocianinas. **Ciência Rural**, v. 36, n. 4, p. 1283-1287, 2006.

MAJO, D; GIAMMANCO, M.; LA GUARDIÃ, M.; TRÍPOLI, E.; GIAMMANCO, S.; FINOTTI, E. Flavanones in Citrus fruit: Structure antioxidant activity relationships. **Food Research International,** v. 38, p. 1161-1166, 2005.

MARTINEZ-TOME, M. et al. Antioxidant properties of Mediterranean spices compared with common food additives. **Journal of Food Protection**, v. 64, n. 9, p. 1412-1419, 2001.

MELO, E. A.; MACIEL, M. I. S.; LIMA, V. L. A. G.; ARAÚJO, C. R. Teor de fenólicos totais e capacidade atioxidante de polpas congeladas de frutas. **Brazilian Journal of Food and Nutrition**. v. 19, n. 1, p. 67-72, 2008.

ORDONEZ , J. A. **Tecnologia de alimentos**: componentes dos alimentos e processos. Porto Alegre: Artmed, p. 33-49, 2005.

PASSOTO, J.A.; PENTEADO, M.V.C.; MANCINI-FILHO, J. Activity of β-carotene and vitamin A. A comparative study with synthetic antioxidant. **Food Science Technology**, v. 18, n. 3, p. 624-632, 1998.

RIBEIRO, M. A.; BERNARDO-GIL, M. G.; ESQUÍVEL, M. M. Melissa officinalis, L.: study of antioxidant activity in supercritical residues. **Journal of Supercritical Fluids,** v. 21, n. 1, p. 51-60, 2001.

RIBEIRO, M. A.; BERNARDO-GIL, M. G.; ESQUÍVEL, M. M. Melissa officinalis, L.: study of antioxidant activity in supercritical residues. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 21, n. 1, p. 51-60, 2001.

ROONEY, M. L. Overview of active food packaging. **Active Food Packaging**. London: Blackie Academic & Professional. London, UK. p. 1-37, 1995.

VERMEIREN, L.; DEVLIEGHERE, F.; VAN BEEST, M.; KRUIJF, N.; DEBEVERE, J. Development in the active packaging of food. **Trends in Food Science & Tecnology**, v. 10, n. 3, p. 77-86, 1999.

WILHELM, H.M.; SIERAKOWSKIA, M.R.; SOUZAB, G.P.; WYPYCHC, F.; Starch films reinforced with mineral clay. **Carbohydrate Polymers**, v. 52, p. 101–110, 2003.

YU, L.; DEAN, K.; LI, L.; Polymer blends and composites from renewable resources. **Prog. Polym. Sci**; v.31; p. 576-602; 2006.

## Objetivos

### Objetivos gerais

Preparar e caracterizar filmes comestíveis ativos formulados pela incorporação de polpas de manga e acerola a matriz de fécula de mandioca plastificada com sacarose e açúcar invertido, assim como, avaliar a eficácia da atividade antioxidante dos compósitos.

### Objetivos específicos

1. Definir metodologia para elaboração dos filmes flexíveis com os aditivos a serem investigados, garantindo a produção de um material homogêneo;

2. Avaliar o uso de polpas de manga e de acerola como fontes de compostos ativos quando incorporadas a biofilmes através da análise de um produto (azeite de dendê) embalado nos biomateriais pelo do monitoramento do índice de peróxidos, teor de carotenóides totais, teor de dienos conjugados e teor de hexanal durante 45 dias de estocagem;

2. Avaliar a degradação dos compostos antioxidantes após a formação do biomaterial e durante a estocagem através do monitoramento do teor de carotenóides totais e fenóis totais nos biofilmes;

3. Analisar o efeito da incorporação das polpas de manga e de acerola na matriz biodegradável de fécula de mandioca, através da avaliação das propriedades físico-químicas, térmicas e mecânicas dos novos compósitos.

# Capítulo I

Revisão Bibliográfica

## 1. Embalagens

O uso de embalagens para prolongar o armazenamento dos alimentos não constitui uma prática recente. Povos antigos descobriram junto com o advento da atividade rural, criação de animais e cultivo de cereais, a necessidade de estocar o alimento e mantê-lo em condições adequadas até o momento do consumo. Desta maneira, tonéis de madeira, potes de barro, cestas tecidas com gramíneas e, eventualmente, recipientes de metal e vidro foram utilizados para suprir esta necessidade (EMBLEM, 2000).

Ao longo do tempo, à medida que novas necessidades foram surgindo, novas tecnologias e novos produtos passaram a ser utilizados no desenvolvimento de embalagens. Atualmente, a crescente preocupação com a segurança alimentar, a relação custo-eficiência, a conveniência para o consumidor e problemas ambientais, têm impulsionado o desenvolvimento de novas embalagens bem como de novas matérias-primas para a sua elaboração (AHVENAINEN, 2003; COLES, 2003).

A principal função da embalagem é a proteção contra a luz, oxigênio, umidade, microrganismos, estresses mecânicos e poeira. Outras funções básicas que contribuem para a importância da embalagem baseiam-se na informação (explicação da forma de consumo), comercialização (tornando o produto atraente aos olhos do consumidor), transporte, etc. Alguns dos requerimentos básicos de uma embalagem são: preços razoáveis, viabilidade técnica, adequação para contato com alimentos, possibilidade de reciclagem ou reutilização e, baixo impacto ambiental (EMBLEM, 2000; AHVENAINEN, 2003; THARANATHAN, 2003).

Tradicionalmente, a embalagem é selecionada no sentido de se ter o mínimo de interação com o alimento que acondiciona, constituindo assim, uma barreira inerte. Entretanto, apesar da embalagem convencional ter contribuído significativamente para um rápido desenvolvimento dos sistemas de distribuição de alimentos, no presente ela não é capaz de satisfazer a todos os requisitos devido às mudanças na produção, distribuição, armazenamento e vendas dos gêneros alimentícios. Diversos sistemas de embalagem têm sido desenvolvidos com o objetivo de interagir de forma desejável com o alimento (AZEREDO et al., 2000). Estes sistemas podem agir monitorando as condições do produto embalado, oferecendo informações sobre o mesmo durante seu transporte ou estocagem, sendo denominadas de embalagens inteligentes. Outro tipo de embalagem que interage de forma desejável com o alimento, são as embalagens ativas. Estas embalagens agem interagindo com o produto embalado de forma a aumentar seu tempo de armazenamento, sua segurança ou

melhorar suas propriedades sensoriais, mantendo a qualidade do produto (VERMEIREN et al., 1999; AZEREDO et al., 2000; AHVENAINEN, 2003).

### 1.1 Embalagens Ativas

Tradicionalmente, as embalagens nos alimentos exercem somente a função de *marketing* e de proteção passiva. Entretanto, esse conceito vem se modificando, e além destas funções tem agregado o papel da embalagem como fator ativo na conservação, na manutenção da qualidade e na segurança dos alimentos vem aumentando nos últimos anos (VERMEIREN et al., 1999).

Entende-se por embalagem ativa aquela que exerce algum outro papel na preservação dos alimentos, que não apenas, de promover uma barreira inerte a influências externas. A embalagem ativa é aquela que, além de proteger, interage com o produto e, em alguns casos, responde realmente a mudanças, trazendo alguns benefícios extras que não são encontradas nas embalagens convencionais. O sistema ativo pode ser parte integral da embalagem ou ser um componente separado, posicionado no interior da embalagem (ROONEY, 1995; GONTARD & GUILBERT, 1996; HONG & PARK, 2000).

As embalagens ativas têm sido utilizadas em uma variedade de produtos, como pães, biscoitos, bolos, pizzas, massas frescas, queijos, carnes, frutas, entre outros. Cada um desses produtos tem mecanismos diferentes de deterioração, sendo necessário ter conhecimento específico para que se possa selecionar a embalagem ativa adequada (VERMEIREN et al., 1999).

Entre os diversos tipos de embalagens ativas podem-se destacar alguns tipos de sistemas ativos: antioxidantes, que retardam a oxidação lipídica dos produtos embalados (BRODY, 2001); as flavor, interativas que intencionam evitar ou garantir a perda de flavor do produto embalado (HOTCHKISS, 1997; SOARES & HOTCHKISS, 1998); as sequestrante de gases, que podem desacelerar a maturação de frutas e vegetais, evitam as reações de oxidação e a deterioração do produto embalado por acúmulo de $CO_2$ (MALOBA et al., 1996; VERMEIREN et al., 1999) as reguladoras de umidade, que controlam a umidade no interior da embalagem, preservando a atividade de água inicial do produto, reduzindo o risco de contaminação microbiológica (VERMEIREN et al., 1999); as anti-embaçantes (anti-fogs), que têm a finalidade de impedir ou diminuir a formação de vapor no interior da embalagem, dificultando a visualização do produto (VERMEIREN et al., 1999); as absorvedoras de umidade, que absorvem líquidos exudados dos alimentos durante seu armazenamento

(BRODY, 2001), as absorvedoras de luz ultravioleta (UV), que vêm sendo desenvolvidas para evitar a degradação da cor, flavor e aspectos nutricionais de alguns produtos (VERMEIREN et al., 1999); as indicadoras de temperatura, que permitem a visualização de alterações indesejáveis de temperatura ou da avaliação tempo/temperatura à que a embalagem foi exposta sem necessidade da abertura da embalagem e/ou acompanhamento do armazenamento e estocagem do produto (FANNI & RAMET, 1996; SHIGEMI & TADAO, 1999; VEIGA-SANTOS & SCAMPARINI, 2004); as embalagens antimicrobianas, que agem reduzindo, inibindo ou retardando o crescimento microbiano que pode estar presente no produto embalado ou no próprio material da embalagem (HOTCHKISS, 1997); e as indicadoras de pH, que reportam a correlação entre o produto embalado e seu pH durante a estocagem (HONG & PARK, 2000).

Entre os diversos tipos de embalagens ativas conhecidas, as antioxidantes, com ação antioxidante sobre um produto embalado são de grande importância para as indústrias, principalmente as do ramo alimentício e farmacêutico. Este tipo de embalagem permite uma redução no teor de conservantes a ser adicionado aos alimentos, atendendo uma tendência atual do consumidor que é a busca por alimentos processados com menores teores de aditivos. Existem diversos aditivos químicos que podem ser liberados de forma controlada sobre a superfície dos alimentos, através de difusão e evaporação, a partir do filme ou através de reações químicas ou enzimáticas, para prolongar o armazenamento dos alimentos (ROONEY, 1995 & HAYASHI et al., 2006).

A principal preocupação da indústria de alimentos sobre a introdução destes sistemas ativos é o possível receio dos consumidores. Por este motivo ainda são necessários estudos sobre a reação do consumidor quanto a estes novos produtos, bem como sobre os seus impactos. Atualmente, apesar do potencial, ainda é reduzido o mercado para estes sistemas, mas a tendência é que a sua utilização tenha um aumento gradual, à medida que mais estudos forem desenvolvidos, ganhando a confiança do consumidor (AHVENAINEN, 2003).

### 1.2 Embalagens Biodegradáveis

As matrizes obtidas a partir de polímeros sintéticos já foram rotuladas como “materiais falsos e de baixa qualidade”. No entanto, nas décadas de 50 e 60, investimentos foram feitos e estas matrizes poliméricas foram se tornando materiais de alta qualidade e com um número de aplicações cada vez maior. Os plásticos mais utilizados como embalagens, desde 1940, têm sido polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poli (tereftalato de etileno) (PET)

e poli (cloreto de vinila) (PVC). O sucesso dos plásticos sintéticos pode ser explicado principalmente pelo baixo custo, fácil processamento, alta aplicabilidade e durabilidade, sendo esta última característica o ponto de maior desvantagem da sua aplicação na fabricação de embalagens descartáveis (FEIL, 1995; NAYAK, 1999; FRANCHETTI & MARCONATO, 2006; ABRE, 2009).

Nos últimos anos, têm-se reconhecido a necessidade de reduzir a quantidade de materiais plásticos desperdiçados e descartados. Assim, muitas pesquisas vêm sendo realizadas na tentativa de substituir os polímeros sintéticos por materiais que possam ser assimilados pelo meio ambiente. Estas ações são ainda complementadas com o aumento dos esforços visando a reciclagem desse material por meio de iniciativas que combinem praticidade e economia (FEIL, 1995; GONTARD & GUILBERT, 1996; NAYAK, 1999).

Devido ao grande volume de resíduos plásticos não-renováveis, aos problemas associados à gestão dos mesmos e ao longo período que levam para se degradarem – muitos plásticos exigem mais de 100 anos para degradação total devido a sua alta massa molar média e hidrofobicidade que dificultam a ação dos microrganismos e de suas enzimas na superfície do polímero – pesquisadores têm procurado por materiais renováveis e biodegradáveis capazes de substituir os polímeros à base de petróleo (SHEY, et al, 2006)

Dentro deste contexto, o interesse em utilizar insumos de fontes renováveis na elaboração de materiais que substituam os plásticos convencionais derivados de petróleo, vem sendo estimulado e intensificado, com resultados bastante promissores, pois existe um crescente interesse da comunidade científica e do setor industrial no desenvolvimento de embalagens biodegradáveis e obtidas a partir de fontes renováveis. Entre as matrizes poliméricas oriundas de matérias-primas vegetais mais utilizadas para a obtenção de materiais biodegradáveis, o amido recebe especial atenção, principalmente pelo baixo custo. É o único biopolímero termoplástico que, em escala industrial, tem o custo menor que polímeros sintéticos como o polietileno, estando disponível o ano inteiro (FEIL, 1995; ARVANITOYANNIS & BILIADERIS, 1998; THARANATHAN, 2003).

Entre os primeiros filmes biodegradáveis e comestíveis estão os elaborados a partir do amido, por serem uma alternativa mais viável economicamente às resinas tradicionais e por advirem de fontes renováveis. Tais filmes possuem moderada permeabilidade ao oxigênio, baixa barreira à umidade e baixa resistência mecânica. Adquirem propriedades termoplásticas quando plastificantes, como a água, são adicionados (KIM, 2000; MAIA et al., 2000).

Filmes flexíveis obtidos a partir de fécula de mandioca foram desenvolvidos com sucesso. A utilização dos plastificantes, sacarose e açúcar invertido possibilitam uma maior

porcentagem de alongamento aos biofilmes, aumentando a viabilidade do material (VEIGA-SANTOS et al., 2005).

A obtenção de biofilmes a partir da fécula de mandioca é baseada na sua gelificação, que ocorre com aquecimento acima de 70°C, seguido de resfriamento. Ocorre então a retrogradação, com conseqüente formação de um filme transparente, com alto brilho, atóxico e de baixo custo (HENRIQUE et. al, 2008). No entanto, podem apresentar-se quebradiços (KIM, 2000) e com pouca elongação (VEIGA-SANTOS et al., 2005). Alguns estudos têm mostrado o amido de mandioca como um material viável na formação de revestimentos, também chamados de *coatings* (FAMÁ et al., 2006; HENRIQUE et. al., 2008) e de filmes flexíveis (PARRA et al., 2004; VEIGA-SANTOS et al., 2007; GRISI et al., 2008).

A utilização de aditivos, ou alterações de processamento, que melhorem características mecânicas ou de barreira de filmes biodegradáveis elaborados à base de fécula de mandioca, poderia viabilizar a utilização industrial de embalagens que, além de serem biodegradáveis e advindas de fontes renováveis, também são de baixo custo. Para o Brasil, a viabilização de tais biofilmes representaria, além da detenção da tecnologia de produção de um material de grande interesse industrial e ecológico, também uma forma de agregar valor a importantes matérias-primas produzidas no país, como a mandioca e a sacarose (VEIGA-SANTOS, 2004).

O amido, além de ser empregado nas indústrias de alimentos, cosméticos, produtos farmacêuticos, papel e têxtil, tem sido utilizado também como um material termoplástico para aplicações em embalagens, tubetes para plantação, pratos e talheres. Isso porque é totalmente biodegradável, não tóxico, renovável, tem um custo relativamente baixo e é um importante segmento da economia (DA ROZ, 2003).

Na legislação brasileira, fécula e amido são sinônimos. Na maioria dos países existe apenas uma palavra, amido, como designação geral, seguida de especificação da fonte botânica. Denomina-se amido a fração amilácea encontrada nos órgãos aéreos, tais como grãos e frutos, e fécula é encontrada em órgãos subterrâneos como raízes e tubérculos (BRASIL, 1978). A diferenciação não ocorre na composição química, mas sim na origem do produto e em propriedades funcionais e tecnológicas (VEIGA-SANTOS et al., 1994).

A produção mundial de amido em 2005 foi de 70 milhões de toneladas, sendo 46% desta produção oriundo da extração de milho. A fécula de mandioca representa 4,5% da produção mundial. O Brasil, em 2008, produziu 565 mil toneladas de fécula de mandioca (ABAM, 2009).

Segundo ZOBEL (1988), os grânulos de amido, que são específicos de cada planta, são compostos principalmente de 2 α-poliglucanas, a amilose e a amilopectina, as quais apresentam diferentes propriedades físico-químicas.

A amilose e amilopectina estão presentes numa taxa aproximada de 1 para 4, respectivamente, para a maioria dos amidos (PERRY & DONALD, 2000). O amido deve muito de sua funcionalidade a estas duas macromoléculas, assim como a organização física das mesmas dentro da estrutura granular (BILIADERIS, 1991). Entretanto, essa relação é específica para cada planta e pode variar para plantas naturais e as modificadas geneticamente.

A amilose é instável em soluções aquosas diluídas, formando um retículo pela retrogradação e seu conteúdo no grânulo é um fator que afeta significativamente as propriedades reológicas do amido (BILIADERIS, 1991; SINGH et al., 2003). Quando grânulos de amidos são aquecidos, em excesso de água, a estrutura cristalina é rompida e as moléculas de água se unem por pontes de hidrogênio aos grupos hidroxila expostos da amilose e da amilopectina, o que causa um aumento do inchaço e da solubilidade dos grânulos (KOKINI et al., 1992). O amido passa por uma fase de transição de ordem-desordem descrita sob o termo de gelatinização. A gelatinização é associada à difusão da água no grânulo, ao inchaço pela penetração de água da região interior amorfa, à hidratação e inchaço radial do grânulo de amido, à perda da ordem cristalina, ao desenrolamento e dissociação das duplas hélices da região cristalina e, finalmente, à lixiviação da amilose (HOOVER, 2001). Os géis de amido formados durante a gelatinização não são estáveis. Por esfriamento e/ou por armazenamento produzem-se diferentes transformações estruturais que, em seu conjunto, se definem como retrogradação. A retrogradação do amido é o processo que ocorre quando as moléculas se reassociam e formam uma estrutura ordenada durante o armazenamento. Num primeiro passo, duas cadeias podem associar-se. Sob condições favoráveis, uma ordem cristalina aparece e ocorre a separação de fases. Durante essa reassociação, há liberação de água, processo que recebe o nome de sinerese (ATWELL et al., 1988).

A mandioca, *Manihot esculenta Crantz*, é uma planta perene, arbustiva, pertencente à família das Euforbiáceas. A parte mais importante da planta é a raiz. As raízes de mandioca apresentam em média 62,0 % de umidade, 1,3 % de fibras, 34,0 % de carboidratos e 1,1 % de cinzas (FRAIFE-FILHO & BAHIA, 2009).

O cultivo da mandioca é de grande relevância econômica como principal fonte de carboidratos para milhões de pessoas, essencialmente nos países em desenvolvimento. O Brasil com aproximadamente dois milhões de hectares, é um dos maiores produtores

mundiais, com produção de 23 milhões de toneladas de raízes frescas de mandioca em 2008 (FRAIFE-FILHO & BAHIA, 2009). É um dos principais produtos, em área plantada, da Região Norte, seja para fins comerciais seja para subsistência (PARENTE et al., 2003).

Dados estimam em mais de cento e cinquenta o número de subprodutos provenientes das raízes de mandioca, sendo o polvilho azedo, a farinha e o amido (fécula ou polvilho doce) os mais conhecidos. As indústrias de alimentos representam o maior mercado, com 69% do consumo total de amido, sendo o restante aplicado nas indústrias de papel e celulose, têxtil, farmacêutica, de cosméticos e em lamas para perfuração de poços de petróleo, entre outros (LEONEL, et al., 1998; MOORE, 2001).

## 2. Oxidação Lipídica

A rancificação auto-oxidativa, uma das principais reações de deterioração dos alimentos, implica no aparecimento de sabores e odores anômalos (conhecidos como ranço). Essa reação de deterioração provoca redução no valor nutritivo do alimento, como conseqüência perda de ácidos graxos essenciais, sendo alguns produtos resultantes da reação potencialmente tóxicos. A rancificação limita o tempo de conservação de muitos alimentos, já que pode ocorrer em conteúdo de gordura de apenas 1% (ORDÓÑEZ et al., 2005).

Os principais substratos da reação de oxidação lipídica são os ácidos graxos insaturados, pois as ligações duplas são centros os ativos que podem reagir com o oxigênio. Os ácidos graxos insaturados oxidam-se mais facilmente quando estão livres e o grau de insaturação também influi na velocidade da reação (ANDREO & JORGE, 2006).

O principal componente do óleo e da fração lipídica do alimento é o triglicerídeo, que é composto de uma molécula de glicerina e três moléculas de ácidos graxos. As propriedades físicas e químicas da fração lipídica estão relacionadas principalmente com o comprimento da cadeia carbônica e o seu grau de insaturação. Normalmente, quanto menor a cadeia carbônica, menor seu ponto de fusão, e quanto maior o número de insaturações dos ácidos graxos, menor será o seu ponto de fusão e sua estabilidade para a oxidação. Os ácidos graxos poliinsaturados com duplas ligações conjugadas são oxidados mais rapidamente que aqueles com duplas ligações não conjugadas (LIN, 1991)**.** Os óleos vegetais são bastante suscetíveis a processos oxidativos, que os deterioram, e diminuem seu armazenamento. Estes processos oxidativos causam alterações organolépticas e nutricionais nos óleos (ROVELLINI et al., 1997).

Os lipídios podem ser oxidados por diferentes caminhos: Reações hidrolíticas, Oxidação enzimática, Fotoxidação e Autoxidação (SILVA et al., 1999; ANDREO, 2006; RAMALHO & JORGE, 2006).

As reações hidrolíticas são catalisadas pelas enzimas lipase ou pela ação de calor e umidade, com formação de ácidos graxos livres. A oxidação enzimática que ocorrem pela ação das enzimas lipoxigenases que atuam sobre os ácidos graxos poliinsaturados, catalisando a adição de oxigênio à cadeia hidrocarbonada poliinsaturada. O resultado é a formação de peróxidos e hidroperóxidos com duplas ligações conjugadas que podem envolver-se em diferentes reações degradativas (SILVA et al., 1999).

A fotoxidação é promovida essencialmente pela radiação UV em presença de fotossensibilizadores (clorofila, mioglobina, riboflavina e outros) que absorvem a energia luminosa de comprimento de onda na faixa do visível e a transferem para o oxigênio triplete ($^3O_2$), gerando o estado singlete ($^1O_2$), (CHORILLI, et al., 2007).

A autoxidação é o principal mecanismo de oxidação dos óleos e gorduras, ela está associada à reação do oxigênio com ácidos graxos insaturados e ocorre em três etapas; (Figura 1):

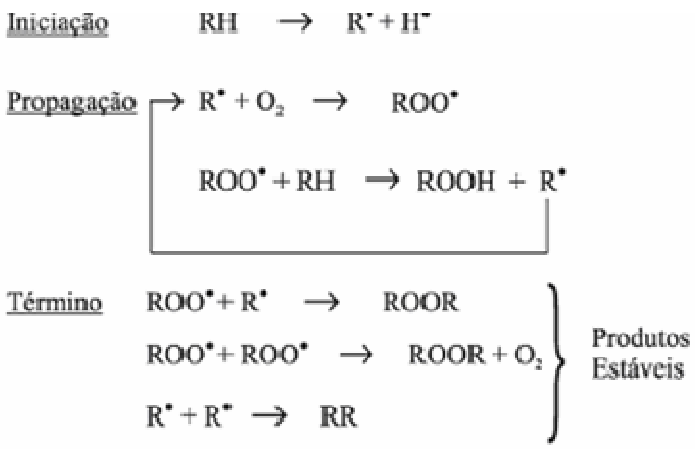



**Figura 1:** Esquema do processo de autoxidação de óleos e gorduras.

• Iniciação – ocorre a formação dos radicais livres do ácido graxo devido à retirada de um hidrogênio do carbono alílico na molécula do ácido graxo, em condições favorecidas por luz e calor.

• Propagação – os radicais livres que são prontamente susceptíveis ao ataque do oxigênio atmosférico, são convertidos em outros radicais, aparecendo os produtos primários de oxidação (peróxidos e hidroperóxidos) cuja estrutura depende da natureza dos ácidos

graxos presentes. Os radicais livres formados atuam como propagadores da reação, resultando em um processo autocatalítico.

• Término – dois radicais combinam-se, com a formação de produtos estáveis (produtos secundários de oxidação) obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos (epóxidos, compostos voláteis e não voláteis) (RAMALHO & JORGE, 2006).

Um dos principais problemas na conservação dos alimentos lipídicos é o desencadeamento do processo oxidativo, que resulta na produção de odores e sabores desagradáveis, tornando os alimentos inadequados para o consumo. Como resultado da reação entre o oxigênio e os ácidos graxos insaturados ocorre a formação de compostos de baixo peso molecular, que são os principais responsáveis pelo desenvolvimento de odores indesejáveis, (PASSOTO et. al.,1998).

Para se avaliar o estado de oxidação de óleos e gorduras, alguns métodos monitoram as alterações ocorridas na amostra mediante análises como: índice de peróxidos, análise sensorial, determinação de dienos conjugados, valor de carbonila, análise de voláteis, entre outras (ANTONIASSI, 2001).

Dentre estes, o índice de peróxidos é um dos métodos mais utilizados para medir o estado de oxidação de óleos e gorduras. Como os peróxidos são os primeiros compostos formados quando ocorre a deterioração de óleos e gorduras, toda gordura oxidada dá resultado positivo nos testes de peróxido.

A oxidação dos ácidos graxos poli-insaturados ocorre com formação de hidroperóxidos e deslocamento das duplas ligações, com conseqüente formação de dienos conjugados. Os dienos conjugados absorvem a 233 nm. Os produtos secundários da sua oxidação, em particular as a-dicetonas ou as cetonas insaturadas, apresentam um máximo de absorção a 272 nm. Esta diferença permite diferenciar estados de evolução oxidativa com base na relação $A_{272\ nm}/A_{233\ nm}$: quanto maior o valor da absorbância a 233 nm, mais elevado será o conteúdo em peróxidos, correspondendo, portanto, ao início do processo de oxidação; pelo contrário, quanto maior for o valor de absorbância a 272 nm, maior será o teor de produtos secundários presentes (AOCS, 1993; SILVA et al., 1999).

O hexanal, assim como outros compostos voláteis é um hidrocarboneto que resulta da decomposição dos produtos primários do processo oxidativo (peróxidos). Aparecem numa fase bastante precoce do ciclo degradativo e estão na origem do ranço. O hexanal é comumente analisado por cromatografia gasosa (CG) por headspace (MIRANDA & EL-DASH, 2002; GOODRIDGE et al., 2003; MARINI et al., 2005).

Para evitar a autoxidação de óleos e gorduras há a necessidade de diminuir a incidência de todos os fatores que a favorecem, mantendo ao mínimo os níveis de energia (temperatura e luz) que são responsáveis pelo desencadeamento do processo de formação de radicais livres, evitando a presença de traços de metais no óleo, evitando ao máximo o contato com oxigênio e bloqueando a formação de radicais livres por meio de antioxidantes, os quais, em pequenas quantidades, atuam interferindo nos processos de oxidação de lipídios (JORGE & GOLÇALVES, 1998).

A estabilidade oxidativa, parâmetro global para avaliação de qualidade de óleos e gorduras e produtos que os contém, não depende apenas da composição química, mas também da qualidade da matéria-prima, das condições de processamento e de estocagem (SILVA et al., 1999; ANTONIASSI, 2001).

Os óleos, gorduras e alimentos gordurosos, normalmente são acrescidos de substâncias capazes de retardar ou inibir a oxidação do substrato quando submetidos a altas temperaturas e, eventualmente, prolongar o armazenamento (RAMALHO & JORGE, 2006).

## 3. Antioxidantes

Uma ampla definição de antioxidante é “qualquer substância que, presente em baixas concentrações quando comparada a do substrato oxidável, atrasando ou inibindo a oxidação deste substrato de maneira eficaz” (BIANCHI & ANTUNES, 1999).

Quando adicionados à alimentos, os antioxidantes minimizam a rancidez, retardam a formação de produtos de oxidação tóxicos, mantendo a qualidade nutricional, e aumentam o armazenamento, (FUKUMOTO & MAZZA, 2000 ).

Há duas categorias básicas de antioxidantes: sintética e natural. Atualmente, existe uma grande quantidade de compostos, tanto naturais quanto sintéticos, com propriedades antioxidantes, embora tenham que cumprir certos requisitos para seu uso em alimentos, sendo um deles a segurança para a saúde (GENEMA, 2002).

Em geral, antioxidantes sintéticos são compostos com estruturas fenólicas que apresentam vários graus de substituição alquil, ao passo que antioxidantes naturais podem ser: compostos fenólicos (tocoferóis, flavonóides, e ácidos fenólicos), compostos nitrogenados (alcalóides, derivados da clorofila, aminoácidos e aminas), ou carotenóides, bem como ácido ascórbico (GENEMA, 2002).

Os antioxidantes também podem ser classificados em primários, sinergistas, removedores de oxigênio, biológicos, agentes quelantes e antioxidantes mistos. Os

antioxidantes primários são compostos fenólicos que promovem a remoção ou inativação dos radicais livres formados durante a iniciação ou propagação da reação oxidativa. Os principais representantes desse grupo são os polifenóis, como butil-hidroxi-anisol (BHA), butil-hidroxitolueno (BHT), terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e propil galato (PG). Os sinergistas são substâncias com pouca ou nenhuma atividade antioxidante, que podem aumentar a atividade dos antioxidantes primários quando usados em combinação adequada com eles. Os removedores de oxigênio são compostos que atuam capturando o oxigênio presente no meio, através de reações químicas estáveis tornando-os, conseqüentemente, indisponíveis para atuarem como propagadores da autoxidação (RAMALHO & JORGE, 2006). Em associação com a crescente preocupação dos consumidores quanto à segurança alimentar relacionada aos aditivos, tem crescido o interesse em se identificar fontes naturais de compostos antioxidantes para a preservação de alimentos, (PESCHEL et al., 2006). Os antioxidantes sintéticos BHT, BHA e TBHQ são amplamente utilizados pela indústria alimentícia (MARTINEZ-TOME et al., 2001; BERNARDO-GIL et al., 2002). Porém, estudos em animais evidenciaram que a exposição aguda e prolongada destes compostos leva ao desenvolvimento de tumores de fígado, pâncreas e fígado. Frente a estas evidências, surgem os antioxidantes de origem natural, com a perspectiva de utilização como aditivos alimentares, (JARDINI & MANCINI-FILHO, 2007).

Os antioxidantes biológicos incluem várias enzimas, como glucose oxidase, superóxido dismurtase e catalases que podem remover oxigênio ou compostos altamente reativos de um sistema alimentício. Os agentes quelantes/seqüestrantes complexam íons metálicos, principalmente cobre e ferro, que catalisam a oxidação lipídica. Os antioxidantes têm sido isolados de diferentes partes de plantas tais como sementes, frutas, folhas e raízes. Esses compostos incluem flavonóides, ácidos fenólicos, vitaminas, carotenóides, tocoferóis mixados, fosfolipídios, ácidos orgânicos polifuncionais e também extratos de plantas, (KAUR & KAPOOR, 2001; RIBEIRO et al., 2001).

Para evitar o desenvolvimento da reação oxidativa, os antioxidantes são empregados como aditivos alimentares. Os antioxidantes são muito efetivos para a inibição da reação de oxidação (POKORNY et al., 2001).

A estrutura química dos carotenóides é baseada em uma cadeia de carbonos com a presença de ligações duplas, compartilhadas ou não. Estas ligações duplas características fazem desses compostos potenciais antioxidantes, uma vez que suas moléculas são capazes de receber elétrons de espécies reativas, neutralizando os radicais, (MACHADO, 2005). PASSOTO et. al., (1998), relata que o beta caroteno é um tipo de carotenóide, com ação

supressora dos radicais ativos pelo bloqueio do oxigênio singlet, quando adicionado em sistema contendo óleo de soja, reduzindo o nível da oxidação lipídica. Outra classe de antioxidantes naturais são os compostos fenólicos, que funcionam como seqüestradores de radicais e algumas vezes como quelantes de metais agindo tanto na etapa de iniciação como na propagação do processo oxidativo (SHAHIDI et al., 1992). O ácido ascórbico pode contribuir como antioxidante em produtos alimentícios por diferentes caminhos. Sua ação principal está na destruição de radicais livres resultando em produtos metabólicos com o oxigênio, este é um sistema de reações em cadeia. A capacidade antioxidante da vitamina C é resultado do seu alto poder redutor, capaz de fornecer íons hidrogênio e elétrons, seja atuando diretamente sobre as espécies reativas de oxigênio, seja regenerando outros compostos de caráter antioxidante como vitamina E (LIAO & SEIB, 1988, apud KIRBY et al., 1991).

### 3.1 Carotenóides

Os carotenóides formam um dos mais importantes grupos de pigmentos naturais devido a sua ampla distribuição, a diversidade de suas estruturas e funções. Estes pigmentos são responsáveis pela coloração amarela, laranja e vermelha de flores e frutas, e também estão presentes em insetos, pássaros e outros animais, os quais o adquirem através da alimentação, já que somente as plantas e a alguns microrganismos podem sintetizá-los. Até o momento mais de 600 carotenóides já foram encontrados na natureza. Os carotenóides estão presentes em todos os organismos fotossintéticos, nas plantas estão localizados nos plastídios onde são sintetizados (FRASER & BRAMLEY, 2004; MERCADANTE & EGELAND, 2004).

O grande interesse na exploração destes pigmentos ocorreu devido à variabilidade de aplicação dos mesmos, pois além da utilização como corante nas indústrias alimentícias e de ração animal, estes compostos possuem propriedades antioxidantes, o que torna possível o emprego dos carotenóides em tratamentos de prevenção ao câncer, às doenças do coração e a degeneração macular (BRITTON, 1995; KRINSKY & JOHNSON, 2005).

Carotenóides são lipofílicos, solúveis em lipídeos ou em solventes orgânicos não polares. A coloração é devida ao sistema de duplas ligações conjugadas, principalmente na configuração trans, sua forma natural. Possuem baixa energia no estado excitado e, portanto, a energia de transição está localizada na região do visível (400 a 500 nm). A cadeia carbônica é altamente reativa e susceptível ao ataque de reagentes eletrofílicos responsáveis pela instabilidade dos carotenóides à oxidação (RODRIGUEZ-AMAYA, 1999; DELGADO - VARGAS et al., 2000). Considerando a alta sensibilidade destes pigmentos à luz, calor,

oxigênio, ácidos e em alguns casos ao álcali; estas condições devem ser evitadas durante as análises ou quando incorporados a alimentos ou novos produtos (DAVIES, 1976).

A estrutura básica dos carotenóides é um tetraterpeno com 40 átomos de carbono, formado por oito unidades isoprenóides de cinco carbonos, ligados de tal forma que a molécula é linear com simetria invertida no centro. A principal característica dos carotenóides é um sistema de ligações duplas conjugadas, que corresponde ao cromóforo, e que permite a estes compostos absorver luz na região do visível, como pode ser observado na estrutura do β-caroteno (RODRIGUEZ-AMAYA, 1999; DELGADO – VARGAS et. al., 2000) (Figura 2).

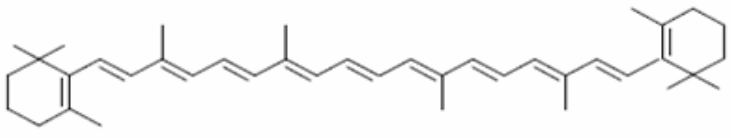


**Figura 2:** Estrutura do β-caroteno.

De acordo com GOODWIN (1993), as estruturas conhecidas dos carotenóides são variações das cadeias do licopeno, do gama-caroteno e do β-caroteno (Figura 3). A origem das diferentes estruturas ocorre devido às modificações nestes esqueletos carbônicos por reações de hidrogenação, desidrogenação, ciclização, oxidação, isomerização, migração da dupla ligação, encurtamento ou extensão da cadeia, rearranjo, introdução de funções oxigenadas e/ou a combinação destas, contanto que os grupos metílicos centrais sejam mantidos (RODRIGUEZ-AMAYA, 1999). Os carotenóides podem ser acíclicos (licopeno), monocíclico (γ-caroteno) ou bicíclico (β-caroteno). Estes anéis podem aparecer presentes em um ou em ambos os extremos da molécula (RODRIGUEZ-AMAYA, 1997).

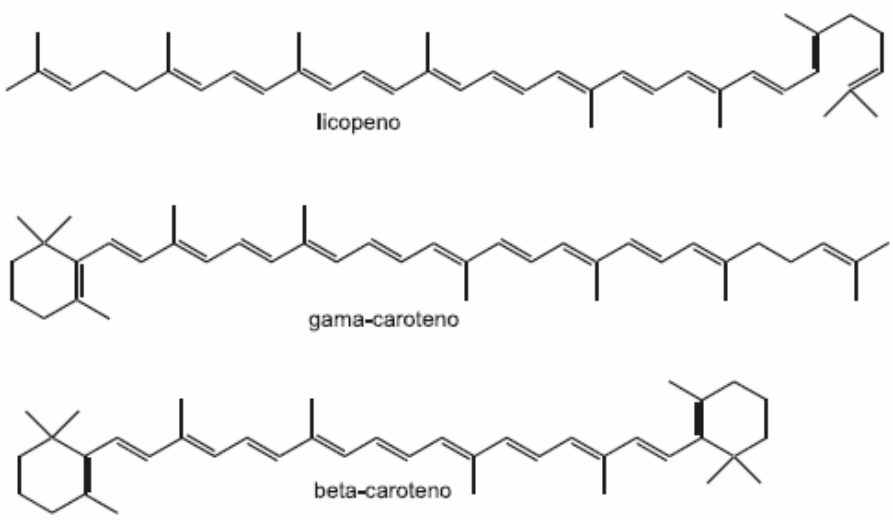



**Figura 3:** Estrutura de alguns carotenóides (GOODWIN, 1993).

Os carotenóides são classificados segundo sua estrutura química como carotenos quando constituídos por carbono e hidrogênio, ou como xantofilas quando constituídos por carbono, hidrogênio e oxigênio. Possuem sistema de ligação dupla conjugada na cadeia poliênica, podem ter ou não anel nas extremidades da cadeia e grupos funcionais (carbonila, hidroxila, entre outros). Estas propriedades influenciam tanto na capacidade de absorver luz no visível, como na atividade anti-radical livre do carotenóide (GOODWIN, 1993).

A principal e mais antiga função conhecida dos carotenóides é a atividade pro-vitamínica A, mas esta propriedade não é característica de todos os carotenóides, pois para que o pigmento apresente esta função, a sua estrutura molecular deve ser composta, no mínimo, por uma cadeia poliênica de 11 carbonos contendo um anel β-ionona. Assim, dentre os mais de 600 carotenóides conhecidos, somente 50 deles são precursores da vitamina A, como o β-caroteno, o γ-caroteno, o α-caroteno, a β-criptoxantina e a α-criptoxantina. O β-caroteno é o mais importante precursor da vitamina A, pois possui na sua estrutura molecular dois anéis β-ionona que originarão duas moléculas de vitamina A durante a etapa de conversão no organismo (BAUERNFEIND et al., 1981; RODRIGUEZ-AMAYA, 1997).

A transformação dos carotenóides pró-vitamínicos em vitamina A ocorre por clivagem central (mecanismo principal), onde o carotenóide é dividido ao meio, formando duas moléculas de retinal no caso do β-caroteno ou uma molécula no caso dos demais carotenóides próvitamínicos A, que são posteriormente transformadas em retinol (OLSON, 1999).

Existem efeitos benéficos dos carotenóides à saúde que são independentes da atividade pró-vitamínica A e têm sido relacionados a uma propriedade antioxidante destes

componentes, através da desativação de radicais livres e pelo seqüestro do oxigênio singlete. (RODRIGUEZ-AMAYA, 1999).

Os carotenóides podem desativar o oxigênio singlete de duas maneiras, reagindo com ele e formando produtos de oxidação (processo químico) ou dissipando a energia adquirida do oxigênio singlete na forma de calor (processo físico) e, desta forma, voltam ao estado fundamental. Esta segunda maneira é a que ocorre preferencialmente (STRATTON et al., 1993).

A capacidade do carotenóide em seqüestrar oxigênio singlete está ligada ao sistema de duplas ligações conjugadas. A máxima proteção é demonstrada por carotenóides com nove ou mais dessas duplas ligações (RODRIGUEZ-AMAYA, 1999).

Além da propriedade antioxidante, acredita-se que os carotenóides têm várias ações celulares que os tornam moduladores fisiológicos. A regulação do crescimento e da diferenciação celular e a estimulação da comunicação entre células são mecanismos muito importantes na proteção contra o câncer, uma vez que a proliferação e crescimento descontrolado de células são características fundamentais da carcinogênese. Os carotenóides também apresentam atividade imunoestimuladora, inibindo assim a progressão de doenças (KHACHIK et al., 1995; RODRIGUEZ-AMAYA, 1999).

### 3.2 Compostos Fenólicos

Os compostos fenólicos constituem uma das maiores classes de compostos presentes na natureza, cerca de 8000 compostos, e encontram-se amplamente distribuídas no reino vegetal, como em frutos, vegetais, grãos, sementes e flores, onde constituem um dos principais grupos de metabólitos secundários com uma gama de diferentes estruturas e funções, mas geralmente possuem um anel aromático ligado a uma ou mais hidroxilas. Sua distribuição ocorre em todas as partes da planta, porém de forma quantitativa desigual, variando nos diferentes órgãos da mesma planta e ainda dentro de diferentes populações de uma mesma espécie (ROBARDS et al., 1999; WOLLGAST & ANKLAN, 2000)

Nas plantas os compostos fenólicos, são essenciais no crescimento e reprodução dos vegetais, além de atuarem como agente antipatogênico e contribuírem na pigmentação. Em alimentos, são responsáveis pela cor, aroma e estabilidade oxidativa (BOBBIO & BOBBIO, 1989; SOARES, 2002; DEGÁSPARI & WASZCZYNSKYJ, 2004; ÂNGELO & JORGE, 2007). Além disso, exibem grande quantidade de propriedades fisiológicas (como antialergênica, antiarteriogênica, antiinflamatória, antimicrobiana, antitrombótica,

cardioprotetiva e vasodilatadora), mas o principal efeito dos compostos fenólicos tem sido atribuído à sua ação antioxidante em alimentos (MAJO et al., 2005; BALASUNDRAM et al., 2006; WORARATPHOKA et al., 2007).

Os compostos fenólicos são classificados em dois grandes grupos, os flavonóides (Figura 4) e os não flavonóides (Figura 5). Os flavonóides representam o maior grupo de polifenóis encontrados em alimentos (SCALBERT & WILLIANSON, 2000), além de serem considerados os mais potentes antioxidantes entre os compostos fenólicos (SHAHID et al., 1992; SOOBRATTEE et al., 2005). Os flavonóides são compostos largamente distribuídos no reino vegetal, encontram-se presentes em frutas, folhas, sementes e em outras partes da planta apresentam a estrutura química descrita como C6-C3-C6 e são agrupados em antocianinas e antoxantinas. Os não flavonóides são classificados como: derivados das estruturas químicas C6-C1 específicas dos derivados do ácido hidroxibenzóico; derivados das estruturas químicas C6-C3 específicas dos derivados do ácido hidroxicinâmico; e derivados das estruturas químicas C6-C2-C6 específicas do trans-resveratrol, cis-resveratrol e trans-resveratrol-glucosídio (BURNS et al., 2001; MANACH et al., 2004; SOUSA et al., 2007).

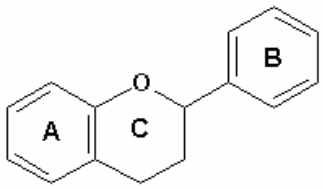



**Figura 4:** Estrutura química dos flavonóides.

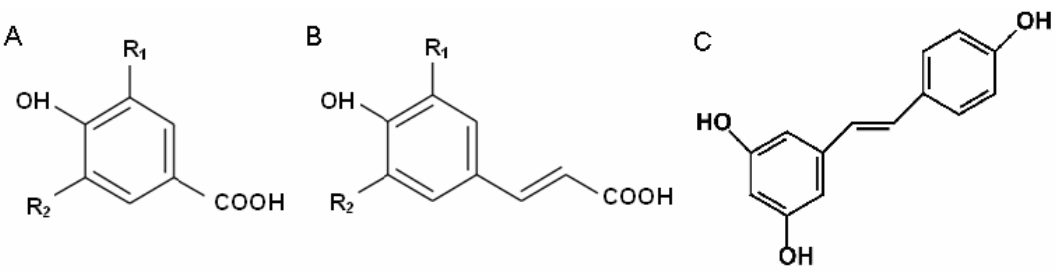



**Figura 5:** Estrutura química do ácido hidroxibenzóico (A), do ácido hidroxicinâmicos (B) e resveratrol (C).

Os compostos fenólicos, além de proporcionar atividade antioxidante que prolongam o armazenamento de produtos, têm demonstrado importante atividade “in vivo” e podem ser benéficos no controle de diversas doenças relacionadas à formação excessiva de radicais livres que excedem a capacidade de defesa antioxidante do corpo humano como aterosclerose, cataratas e câncer (RAMARATHNAM et. al., 1995). Atualmente, é amplamente aceito que compostos antioxidantes desempenhem uma função crucial na prevenção de doenças, cujas causas estejam relacionadas ao stress oxidativo celular, graças a sua capacidade de captura, desativação ou reparo de danos causados pelos radicais livres, que são implicativos em tais doenças. Frutas, verduras e todos os alimentos e bebidas derivados, são ricos em compostos polifenóicos, que têm sido estudados como antioxidantes poderosos. Portanto, os efeitos protetores à saúde, derivados do consumo de tais alimentos, têm sido atribuídos à quantidade e qualidade dos polifenóis presentes (SOARES, 2002).

A capacidade antioxidante de compostos fenólicos deve-se principalmente às suas propriedades redutoras e estrutura química. Estas características desempenham um papel importante na redução ou seqüestro de radicais livres (como oxigênio singlet) e quelação de metais de transição, agindo tanto na etapa de iniciação como na propagação do processo oxidativo. Os fenólicos antioxidantes interferem na oxidação lipídica pela rápida doação de átomos de hidrogênio aos radicais lipídicos. Além de excelentes doadores de elétrons, os radicais intermediários formados pela ação de antioxidantes fenólicos são relativamente estáveis, devido à ressonância do anel aromático presente na estrutura destas substâncias (SHAHID et al., 1992; SOUSA et al., 2007; JEONG, et al., 2004;). Diversos estudos foram desenvolvidos para verificar o potencial antioxidante dos ácidos fenólicos, visando substituir os antioxidantes sintéticos, largamente utilizados na conservação de alimentos lipídicos por aumentarem a vida útil de muitos produtos (ZHENG & WANG, 2001; RAMALHO & JORGE, 2006).

### 3.4 Vitamina C

Quimicamente, a vitamina C é a lactona do ácido derivado de um monossacarídeo. Portanto essa vitamina pertence à classe dos carboidratos (GREGORY, 1996). O teor de vitamina C é avaliado através da dosagem dos ácidos L-ascórbico e L-dehidroascórbico, pois esse último apresenta entre 60 a 100% da atividade biológica do primeiro (ROJAS & GERSCHENSON, 1997; LEE & KADER, 2000). O ácido L-ascórbico funciona como um

poderoso agente redutor e que aparentemente funciona numa variedade de reações de hidroxilação.

É reversivelmente oxidado no organismo em ácido L-dehidroascórbico. Na forma oxidada possui completa atividade de vitamina C (FRANCO, 2005).

A vitamina C não é sintetizada pelo organismo humano, sendo indispensável a sua ingestão através da dieta. Essa vitamina desempenha várias funções biológicas relacionadas ao sistema imune, formação de colágeno, absorção de ferro, inibição da formação de nitrosaminas e ação, além de facilitar o uso do cálcio na construção dos ossos e vasos sanguíneos antioxidante (VANNUCHI & JORDÃO-JÚNIOR, 1998; AGUIAR, 2001).

Os frutos constituem a fonte natural mais importante de vitamina C para os seres humanos, e os que se destacam pelo conteúdo dessa vitamina são: acerola, caju, manga mamão, goiaba, frutos cítricos, tomate (AWAD, 1993)

O teor de vitamina C de um produto é influenciado por uma grande variedade de fatores como grau de maturação, tratos culturais, condições de plantio e manuseio pré e pós-colheita, bem como estocagem. Estes fatores podem ser controlados pelo emprego de tecnologia adequada (BERLITZ & GROSCH, 1992). Durante a maturação dos frutos, o conteúdo de vitamina C tende a reduzir, na acerola esse decréscimo pode chegar a 50% ou mais do teor inicial. O decréscimo de vitamina C é atribuído à atuação principalmente, da enzima ácido ascórbico oxidase (BERLITZ, 1992).

O ácido ascórbico pode contribuir como antioxidante em produtos alimentícios por diferentes caminhos. Sua ação principal está na destruição de radicais livres resultando em produtos metabólicos com o oxigênio, este é um sistema de reações em cadeia. Uma vez que não é lipossolúvel, sua aplicação como antioxidante se dá na proteção da fase aquosa, onde é extensivamente utilizado na estabilização da cor e do sabor de uma ampla variedade de produtos, como frutas e vegetais, processados na forma de sucos ou enlatados, cerveja, vinho, e outras bebidas não alcoólicas (LIAO & SEIB, 1988, apud KIRBY et al., 1991). É importante salientar que a vitamina C também pode ter efeito pró-oxidante. A mistura ferro/ácido ascórbico é conhecida por gerar radicais OH- induzindo a peroxidação lipídica. A atividade pró-oxidante do ácido ascórbico no sistema β-caroteno/ácido linoléico, assim como no método do lipossomo, foi previamente relatada por HASSIMOTO et al., (2005).

## 4. Fontes Naturais de Compostos Ativos

### 4.1 Manga

A mangueira é originária do Sul da Ásia, mais especificamente da Índia, onde existem mais de mil variedades e tem sido cultivada por mais de 4 mil anos, do Arquipélago Malaio, de onde se espalhou para outras partes do mundo, inclusive as Américas (ANILA & VIJAYALAKSHMI, 2003). A primeira difusão desde a região de origem foi feita pelo chinês Hwen Tisang que, visitando o Indostão, entre 622 e 645 AC, levou a manga para outras nações (FILHO et al., 2004).

A manga (*Mangifera indica*) é uma fruta de forma alongada, ovóide ou arredondada, de casca geralmente esverdeada com manchas pretas, amarelas ou róseas quando madura. Sua polpa carnosa e suculenta é fibrosa em algumas variedades e possui coloração amarela ou amarelo-alaranjada. Possui semente achatada de tamanho variável (GOMES, 2009). É uma fruta climatérica, altamente perecível, devido a atividades enzimáticas degradativas (tais como poligalacturonase e celulase), entre outras causas, que são ativadas no período de maturação, causando redução no conteúdo de fibras dietéticas e amolecimento da fruta (GIRALDO et al., 2003).

A Índia é o maior produtor mundial de manga com 13,5 milhões de toneladas em 2007. Atualmente, o Brasil está entre os 10 maiores produtores ocupando a 7ª colocação produzindo em 2007, 1,27 milhões de toneladas (FAOSTAT, 2010). No Brasil, o Nordeste concentra a maior parte da produção de manga, sendo seguida pela região Sudeste, as duas regiões juntas concentram 90% da produção nacional distribuída nos estados de São Paulo (23%), Bahia (22%), Pernambuco (11%), Minas Gerais (10%), Ceará (7%), Paraíba (7%) e Piauí (4%) (IBGE, 2007).

A composição química da manga varia com as condições de cultura, variedade e estágio de maturação, mas, em geral, a fruta fresca tem um alto teor de sólidos solúveis totais e o conteúdo de açúcar é alto, se comparado com outras frutas. A manga contém, principalmente, cálcio, fósforo e potássio e as vitaminas presentes são a A (beta-caroteno), as do complexo B e a C, sendo que o teor varia de cultivar para cultivar, inclusive para uma mesma variedade devido às distintas condições climáticas e de solo existentes nas diferentes regiões de cultivo. Além disso, o grau de maturação dos frutos também influencia no aroma e no teor de vitaminas C e A. Quando verdes, os frutos são adstringentes, ácidos e ricos em vitamina C, enquanto que os maduros são doces, ricos em pró-vitamina A, moderados em

vitamina C e altamente aromáticos (SIQUEIRA et al.,1988; CARDELLO & CARDELLO, 1998). A Tabela Brasileira de Composição de Alimentos, elaborada pelo Núcleo de Estudos e Pesquisa em Alimentação (NEPA) da UNICAMP, traz a composição centesimal e informação nutricional da variedade "Tommy Atkins" (TACO, 2006).

**Tabela 1:** Composição centesimal e informação nutricional de manga variedade "Tommy Atkins".

| Componente | Unidade | Quantidade / 100g do produto |
|---|---|---|
| Umidade | % | 85,8 |
| Calorias | kcal | 51 |
| Proteínas | g | 0,9 |
| Lipídeos | g | 0,2 |
| Carboidratos | g | 12,8 |
| Fibras alimentares | g | 2,1 |
| Cinzas | g | 0,3 |
| Cálcio | mg | 8 |
| Cobre | mg | 0,06 |
| Fósforo | mg | 14 |
| Ferro | mg | 0,1 |
| Magnésio | mg | 7 |
| Manganês | mg | 0,34 |
| Potássio | mg | 138 |
| Sódio | mg | < 0,4 |
| Vitamina B1 / Tiamina | mg / mg | < 0,03 |
| Vitamina B2 / Riboflavina | mg / mg | 0,04 |
| Vitamina B6 / Piridoxina | mg / mg | 0,03 |
| Zinco | mg | 0,1 |

(TACO, 2006).

A manga é um dos frutos tropicais mais estudados em termos de carotenóides. A quantidade de carotenóides pode variar devido a vários fatores como: estádio de maturidade, diferentes cultivares, efeitos climático e ou geográficos, processamento e condições de estocagem (Tabela 1).

**Tabela 2:** Concentração de carotenóides totais (µg/g) em diferentes estágios de maturidade de manga da variedade “Keitt” e “Tommy Atkins”.

| Concentração de carotenóides totais | | | |
|---|---|---|---|
| Variedade | verde | parcialmente maduro | maduro |
| Keitt | 12,3 ± 3,2 | 23,6 ±1,8 | 38,0 ± 7,7 |
| Tommy Atkins | 17,0 ± 7,8 | 45,1 ± 20,7 | 51,2 ± 16,8 |

(MERCADANTE et al., 1998).

A manga contém uma concentração elevada de carotenóides totais com valores que variam de 2,1mg/100g a 9,4mg/100g, a depender da espécie analisada, (CARVALHO et. al., 2004). Em estudos realizados por MELEIRO & AZEVEDO (2003), os principais carotenóides encontrados na manga foram o beta-caroteno, a violaxantina e cis-violaxantina. HYMAVATHI & KHADER (2004), encontrou valores de 3.375µg/100g de beta caroteno para estudo realizado com mangas da variedade.

Estudos recentes têm demonstrado que muitos flavonóides e polifenóis contribuem significativamente para a atividade antioxidante de muitos frutos e vegetais. É relatado a ocorrência de ácido gálico, ácidos m-digálico e m-trigálico, galotanino, quercetina, isoquercetina, mangiferina, e ácido elágico em manga (SCHIEBER et. al., 2000; EINBOND et al., 2004).

AZEVEDO (2006) relata que ao avaliar compostos bioativos em mangas produzidas no Brasil, analisou por CLAE treze padrões de polifenóis, sete foram encontrados nas amostras de polpa de manga analisadas, sendo eles, ácido gálico, metil galato, catequina, epicatequina, ácido ferúlico, ácido isoferúlico e propil galato, o teor de fenóis totais encontrados na variedade Tommy Atkins em diferentes estágios de maturação variou de 31,68 a 117,44 mg/100g. Em seus estudos comparativos do conteúdo de polifenóis e fibras em frutas tropicais, GORINSTEIN et. al., (1999) encontrou em manga madura da (cv. "Keaw") 6,25 mg de polifenóis em 100 g de fruta fresca. e o conteúdo de ácido gálico variou de 147,2 a 397,4 g/100 g na manga madura. Além da atividade antioxidante proporcionada pelos carotenóides e compostos fenólicos, a manga possui quantidades consideráveis de fibras 1,71 a 2,80%, (BRANDÃO et. al., 2003; CARVALHO et. al., 2004).

## 4.2 Acerola

A acerola (*Malpighia emarginata)* é uma fruta tropical de cor vermelha intensa quando madura, variando entre os tons alaranjados e vermelhos, com um perfume semelhante ao da maçã, de sabor levemente ácido, polpa macia e muito suco; já era consumida há muitos séculos pelos nativos da região das Antilhas, da América Central e do norte da América do Sul. Por ser uma planta rústica e resistente, a acerola se propagou naturalmente e com facilidade por muitas partes do mundo (OLIVA, 1995).

A importância da acerola está relacionada ao seu caráter nutricional, representado pelo seu elevado teor de vitamina C, que motivou a crescente demanda pela fruta e o interesse de produtores e pesquisadores em todos os continentes (OLIVA, 1995).

Segundo ARAÚJO & MINAMI (1994), o Brasil é um dos maiores produtores e consumidores de acerola no mundo, destacando a região Sudeste brasileira, que consome cerca de 5 a 6 mil toneladas de frutos por ano, seguida pelo mercado japonês e europeu, com um consumo de aproximadamente 2,5 mil toneladas cada.

O cultivo da acerola em escala comercial foi motivado pela descoberta do elevado teor de vitamina C em seus frutos. De acordo com estimativa realizada pela Embrapa Mandioca e Fruticultura, o volume total de acerola produzida entre junho de 1994 e junho de 1997 foi de 150.000 toneladas, sendo 63% do total produzido em estados da região Nordeste (OLIVEIRA & SOARES FILHO, 1998). Há uma grande dificuldade para acessar dados estatísticos sobre a acerola no Brasil. Os últimos dados oficiais foram divulgados pelo Censo Agropecuário de 1995/1996 (IBGE, 2007). De acordo com essa fonte, o Brasil produzia em 1996, cerca de 32 mil toneladas de acerola em uma área de 11.050 hectares.

A composição química da acerola, inclusive a distribuição de componentes do aroma, é dependente das espécies, condições ambientais e, também, do estádio de maturação da fruta (VENDRAMINI & TRUGO, 2000). O teor de vitamina C e outras características atribuídas à qualidade da acerola, tais como coloração, peso e tamanho dos frutos, teor de sólidos solúveis e pH do suco, além de serem afetadas pela desuniformidade genética dos pomares, sofrem influência de vários outros fatores, como precipitações pluviais, temperatura, altitude, adubação, irrigação e a ocorrência de pragas e doenças (NOGUEIRA et al., 2002).

A Tabela Brasileira de Composição de Alimentos, elaborada pelo Núcleo de Estudos e Pesquisa em Alimentação (NEPA) da UNICAMP, traz a composição centesimal e informação nutricional para a polpa de acerola. Além da vitamina C, a acerola possui outras vitaminas, mas em pequena quantidade. Os autores consideraram a acerola uma fonte pobre de vitaminas

do complexo B e uma fonte regular de vitamina A. Quanto ao teor de minerais também não foi considerada uma fonte importante (VENDRAMINI & TRUGO, 2000).

Os teores de vitamina C encontrados na acerola podem variar de 695 a 4.827 mg/100 g (FONSECA et al., 1972; SANTOS et al., 1999; GOMES et al., 2000). YAMASHITA et. al., (2003), relata valores de vitamina C em acerolas *in natura*, polpa e suco pasteurizados que variam de 1.511±56, 1.360±26 e 988±50 mg/100g respectivamente; MATSUURA et. al., (2001), relata valores que variaram de 1.010,7 a 1.820 mg/100g.

O amadurecimento da fruta envolve uma série de reações bioquímicas complexas, como hidrólise de amido, conversão de cloroplastos em cromoplastos com a transformação da clorofila, produção de carotenóides, antocianinas, fenóis e compostos voláteis resultando em uma fruta delicada, difícil de ser transportada e manuseada (VENDRAMINI & TRUGO, 2000).

**Tabela 3**: Composição centesimal e informação nutricional de polpa de acerola.

| Componentes | Unidade | Quantidade / 100g do produto |
|---|---|---|
| Umidade | % | 93,6 |
| Calorias | Kcal | 22 |
| Proteínas | g | 0,6 |
| Lipídeos | g | Traços |
| Carboidratos | g | 5,5 |
| Fibras Alimentares | g | 0,7 |
| Cinzas | g | 0,3 |
| Cálcio | mg | 8 |
| Magnésio | mg | 9 |
| Manganês | mg | 0,03 |
| Fósforo | mg | 13 |
| Ferro | mg | 0,2 |
| Sódio | mg | 1 |
| Potássio | mg | 112 |
| Cobre | mg | 0,04 |
| Zinco | mg | 0,1 |
| Vitamina C | mg | 623,6 |
| Vitamina B1 – Tiamina | mg/mg | Traços |
| Vitamina B2 – Riboflavina | mg/mg | 0,10 |
| Vitamina B6 – Piridoxina | mg/mg | Traços |
| Zinco | mg | 0,1 |

(TACO, 2006).

A acerola, além de ser reconhecida pelo teor em vitamina C, é também uma excelente fonte de carotenóides e compostos fenólicos. CAVALCANTE (1991) determinou os carotenóides presentes na acerola em frutos provenientes de três estados do Brasil: Pernambuco, Ceará e São Paulo, e verificou que os frutos produzidos em Pernambuco e Ceará apresentaram teores de β-caroteno entre 5 a 6 vezes maiores que os cultivados em São Paulo. Os carotenóides detectados na acerola foram o fitoflueno, α-caroteno, β-caroteno e β-criptoxantina. O β-caroteno é o principal carotenóide da acerola, ultrapassando 90% do teor de carotenóides totais. MEZADRI et al., (2005) analisaram três lotes de acerola proveniente de Itajaí (SC). Os carotenóides majoritários encontrados foram β-caroteno (100,2 – 783,4 μg/100g), β-criptoxantina (16,4 – 417,5 μg/100g), luteína (78,2 – 144,7 μg/100g) e violaxantina (17,6 – 395,3 μg/100g), sendo o menor nível verificado nas frutas imaturas e o maior nível em frutas maduras. LIMA et al. (2003), determinaram o conteúdo de polifenóis totais e carotenóides totais em acerola em três estágios de maturação em duas estações diferentes. Os polifenóis totais no estágio maduro variaram de 896 a 1888 mg/100g (estação seca) e de 841 a 1653 mg/100g (estação de chuvas). Os teores de carotenóides totais foram quantificados em termos de equivalente de β-caroteno, e variaram entre 9,4 e 30,9 μg/g (estação seca) e de 14,1 a 40,6 μg/g (estação de chuvas), no estágio maduro.

**5. Fibras x Biofilmes**

Filmes de amido apresentam flexibilidade limitada, quando comparados a filmes sintéticos, pois o amido gelatinizado apresenta fortes ligações polares que os tornam quebradiços. Este problema é parcialmente resolvido com a adição de um plastificante, que é uma substância com alto ponto de fusão e baixa volatilidade, que atua promovendo um enfraquecimento das forças intermoleculares entre as cadeias do polímero, permitindo que as mesmas aumentem sua mobilidade. Apesar dos plastificantes tornarem os filmes menos quebradiços, sua adição modifica as propriedades mecânicas e aumenta as permeabilidades ao vapor de água e ao oxigênio (HUANG, et al., 2004; MALI et al., 2004; TANG et al., 2008).

O amido termoplástico apresenta propriedades inferiores aos plásticos convencionais, formando materiais quebradiços e higroscópicos. Muitos trabalhos têm sido publicados utilizando amidos modificados, blendas de amido e polímeros sintéticos ou compósitos de amido com fibras vegetais, visando melhorar as propriedades mecânicas dos materiais preparados (DUFRESNE e VIGNON, 1998; AVÉROUS et al., 2001; CURVELO et al., 2001).

As fibras vegetais oferecem vantagens como o baixo custo, fácil disponibilidade e alta biodegradabilidade além de serem de fontes renováveis. As fibras naturais também são hidrofílicas, mas ainda assim possuem boas propriedades mecânicas, como de resistência ao impacto e à tração (JOSEPH et al. 2000; AVÉROUS et al., 2001).

Estudos sobre a adição das fibras de celulose em filmes demonstram que esta fibra reforça a matriz de materiais termoplásticos (WOLLERDORFER & BADER, 1998; BLEDZKI & GASSAN, 1999). Fibras naturais são consideradas uma boa opção para reforçar as propriedades de biopolímeros devido à compatibilidade dos dois materiais (YU et al., 2006). Alguns autores evidenciam que em filmes de amido, a adição de fibras de celulose em quantidades pequenas diminui a afinidade deste filme com água (FUNKE et al., 1998; DUFRESNE & VIGNON, 1998; AVÉROUS et al., 2001).

As frutas são boas fontes de fibras, SALGADO et al. (1999) relata as porcentagens de fibra alimentar em frutas *in natura* e em suas polpas congeladas (Tabela 4).

**Tabela 4:** Teor (g%) de fibra alimentar de frutos in natura e suas respectivas polpas.

| Frutos | Frutos *in natura* | Polpas congeladas |
|---|---|---|
| Acerola* | 2,49 ± 0,17 | 1,85 ± 0,03 |
| Caju** | 3,17 ± 0,07 | 2,30 ± 0,15 |
| Goiaba* | 12,18 ± 1,16 | 4,75 ± 0,36 |
| Graviola* | 4,31 ± 0,16 | 2,47 ± 0,22 |
| Manga espada (ns) | 3,28 ± 0,21 | 2,58 ± 0,28 |
| Pinha** | 5,62 ± 0,18 | 4,16 ± 0,57 |
| Pitanga (ns) | 2,82 ± 0,41 | 2,34 ± 0,05 |
| Sapoti** | 9,98 ± 0,82 | 6,71 ± 0,43 |
| Uva preta** | 2,27 ± 0,05 | 1,12 ± 0,07 |

Comparação: Teste “t” pareado, * p>0,05, ** p>0,01, ns=não significativo.

(SALGADO et al., 1999)

A manga e a acerola contêm quantidades significativas de fibras, podendo dessa forma, serem utilizadas como aditivos à biofilmes de fécula de mandioca, com a finalidade de melhorar as propriedades mecânicas destes.

## 6. Caracterização dos Biofilmes

Filmes são geralmente utilizados em alimentos com a finalidade de proteção, inibindo ou minimizando a permeação de umidade, oxigênio, dióxido de carbono, aromas e a migração de lipídios. Podem também carregar compostos antimicrobianos e antioxidantes, conferir proteção mecânica ou auxiliar no aumento do armazenamento após a abertura da embalagem, envolvendo individualmente cada produto contido no seu interior (KROCHTA & MULDER-JOHNSTON, 1997).

Bofilmes produzidos a base de amido são largamente estudados por não apresentar sabor, odor ou cor e por apresentar baixa permeabilidade ao oxigênio, em baixas condições de umidade relativa (PHAN-THE et. al., 2009). Porém muitos pesquisadores afirmarem que o uso do amido como biopolímero, não é muito viável, devido algumas propriedades mecânicas, tais como, baixa barreira à umidade, baixa resistência mecânica e a água, além do rápido envelhecimento (retrogradação) (KROCHTA & MULDER-JOHNSTON, 1997; VEIGA - SANTOS & SCAMPARINI, 2004).

A adição de plastificantes como os polióis (glicerol, sorbitol, etc.), sacarose, açúcar invertido dentre outros, melhoram as características dos biofilmes de amido, deixando-os viáveis para a utilização, pois a adição destes produtos melhoram a resistência ao vapor d'água, diminuem a resistência tração, aumentam o alongamento e alteram a temperatura de transição vítrea do material (VEIGA – SANTOS & SCAMPARINI, 2004; HAYASHI et al., 2006; VEIGA-SANTOS et al., 2007; HENRIQUE et. al., 2008; ZULLO & IANNACE, 2009).

A aplicação de biofilmes depende fortemente de suas mecânicas e de barreira. Como a incorporação de aditivos tende a alterar as características dos biofilmes de amido, torna-se importante a caracterização físico-química, térmica e mecânica dos novos compostos.

As características físicas mais estudadas em embalagens são: espessura, sólidos totais, porcentagem de alongamento, resistência à tração, permeabilidade ao vapor de água, dentre outras.

### 6.1 Espessura

Segundo GENNADIOS et al., (1993) o controle da espessura dos filmes é importante para manter sua uniformidade, permitindo a repetitividade das propriedades analisadas e assim validar as comparações entre as propriedades dos filmes. Quando alíquota da solução

filmogênica é depositada em suporte para secagem, é importante controlar o nível do local onde o mesmo é mantido (por exemplo, estufas ou bancadas), para evitar diferenças na espessura dos filmes, provocadas pelo desnível do suporte. A espessura deve ser estabelecida levando-se em conta a utilização final do filme, que dependerá do alimento a ser embalado (SARMENTO, 1999). Esse controle é difícil, sobretudo nos processos de produção do tipo *casting*. Pois a solução formadora de filme pode se tornar muito viscosa, dificultando seu espalhamento e, conseqüentemente, o controle da espessura, além de possibilitar a formação de bolhas na solução (SOBRAL, 1999). A espessura é um importante parâmetro de medida, pois é a base para várias propriedades dos filmes, incluindo as mecânicas e as de permeabilidade (XIE et. al., 2002).

PARK & CHINNAN (1995) observaram em seus estudos que a permeabilidade ao oxigênio e ao gás carbônico dos filmes protéicos (zeína e glúten) aumentava conforme a espessura dos filmes diminuía, enquanto que a permeabilidade ao vapor de água aumentava proporcionalmente a espessura dos filmes. Segundo esses autores, a permeabilidade pode variar com a espessura devido à mudanças estruturais causadas pelo inchamento da matriz filmogênica, que afeta a estrutura dos filmes e provoca tensões internas que podem influenciar a permeação.

SOBRAL (1999) constatou que o aumento da espessura de biofilmes elaborados a partir de gelatina (uma do tipo bovina e outra do tipo suína) resultava em um aumento linear da força de ruptura do filme. O mesmo foi verificado por CUQ et al., (1996) que atribuíram seus resultados ao aumento da quantidade de matéria seca por superfície, levando a um aumento superficial do número de cadeias de proteína e, conseqüentemente, a um aumento do número de interações intermoleculares.

Para a análise de espessura, recomenda-se que as medidas sejam realizadas em corpos de prova sem irregularidade, a pelo menos 6 mm da borda. As amostras devem ser previamente acondicionadas em ambiente com umidade e temperatura controladas. Além disso, as superfícies de medição do micrômetro devem ser limpas com óleo anticorrosivo, como éter de petróleo e anteriormente à análise, o micrômetro deve ser sempre zerado. A espessura é mais comumente expressa em μm (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

### 6.2 Propriedades de Barreira

A proteção do alimento contra alterações provocadas pelo meio ambiente desde a sua obtenção até chegar ao consumidor é uma das preocupações mais importantes nos dias de

hoje (MARTIN-POLO et. al., 1992). A migração de vapor de água é um dos principais fatores de alteração da qualidade sensorial e da estabilidade da estocagem (GONTARD et al., 1994).

A permeabilidade ao vapor de água é definida pela ASTM E-96-90 como a taxa de transmissão de vapor de água por unidade de área através do filme, de espessura conhecida, induzida por um gradiente de pressão entre duas superfícies específicas, de temperatura e umidade relativa especificada (ASTM, 1990).

Uma das formas mais utilizadas para avaliar a taxa de permeabilidade ao vapor d'água dos filmes biodegradáveis é através de método gravimétrico. Tal método consiste em pesagens sucessivas de uma cápsula hermeticamente fechada, contendo o filme na sua superfície e substância dessecante (cloreto de cálcio ou sílica gel) no seu interior; colocadas em ambientes com umidade controlada. Caso o filme tenha grande afinidade pela água, é necessária a utilização de corpos de prova adicionais, preparados sem dessecante (branco) para que possa ser descontada ou acrescida a variação de peso do material. Alternativamente, a solução com umidade controlada também pode ser colocada no interior da cápsula, e no seu exterior, o material dessecante (SARANTÓPOULOS et al., 2000).

A propriedade de barreira ao vapor de água é um importante fator para a seleção de um filme comestível como material a ser aplicado em sistemas alimentícios (JEON et al., 2002).

### 6.3 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas estão diretamente relacionadas com a natureza do material filmogênico utilizado e com a coesão da estrutura da matriz polimérica, que está relacionada com a distribuição e concentração inter e intramolecular na estrutura filmogênica entre as cadeias de proteínas (CUQ et al.,1998).

As principais propriedades mecânicas dos filmes são a resistência à tração e a porcentagem de elongação. A primeira é expressa pela tração máxima desenvolvida pelo filme no teste. A segunda é a habilidade do filme em se estender. Os filmes obtidos devem ser resistentes à ruptura e à abrasão, fazendo com que o alimento não perca sua integridade e proteção por manuseio e transporte. Além disso, ele deve possuir flexibilidade suficiente para adaptar-se a eventuais deformações no alimento sem dano mecânico (GONTARD et al., 1994).

O teste mais utilizado para medir a força mecânica, é o teste de tração, onde podem ser derivadas as propriedades de resistência à tração, elongação, força resultante e módulo de

elasticidade. O ensaio de determinação das propriedades de tração de um filme flexível envolve a separação, em uma velocidade constante, de duas garras que prendem as extremidades de um corpo-de-prova, registrando-se ao longo do ensaio a força ou a resistência que o material oferece à deformação. A deformação é o alongamento relativo do corpo-de-prova em relação a seu comprimento original. A tensão de ruptura (MPa) é a resistência oferecida pelo material no ponto da ruptura. O alongamento (%) é a relação percentual entre o elongamento do corpo-de-prova no teste e seu comprimento inicial (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

A metodologia padrão para os ensaios de resistência mecânica segue as especificações ASTM D882-00 (ASTM, 2001), onde corpos de prova retangulares (8 x 2,5 cm) obtidos de filmes pré-condicionados (75% UR, 30°C) são fixados entre as garras de tensão do equipamento. A espessura de cada amostra deve ser medida em quatro pontos, em posições aleatórias. A posição inicial e a velocidade de separação das garras devem ser fixadas a 50 mm e 12,5 mm/min, respectivamente e devem ser realizadas pelo menos cinco medidas para cada amostra.

### 6.4 Análise Térmica

Entende-se por análises térmicas o conjunto de técnicas que permitem medir as mudanças de uma propriedade física em função da temperatura.

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é a técnica na qual se mede a diferença de energia fornecida à amostra em relação a um material de referência, enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura. A medida de temperatura é feita por meio de termopares fixados à base do suporte da amostra e da referência. Alterações de temperatura da amostra são devidas a variações de entalpia endotérmicas ou exotérmicas, decorrentes de transições físicas ou de reações químicas. A área contida sob o pico é representativa da variação de entalpia ($\Delta H$) sofrida pela amostra. As variações de entalpia são chamadas transições de primeira ordem (fusão, cristalização, vaporização, solidificação e adsorção). As transições térmicas ditas de segunda ordem são acompanhadas de variação da capacidade calorífica da amostra, juntamente com variações dimensionais e viscoelásticas (como, por exemplo, a transição vítrea Tg), mas não apresentam variações de entalpia, não gerando picos nas curvas de DSC e sim, alterações na linha de base (MACHADO, 1999; LUCAS et al., 2001).

Embora sejam comuns duas varreduras para a análise de DSC, para filmes biodegradáveis obtidos de amido, ao final da primeira varredura, o amido presente no material se expande, impossibilitando uma segunda varredura. Também quando se utilizam plastificantes como a sacarose ou outro açúcar, após o final da primeira varredura já ocorreu uma acentuada deterioração deste componente, inviabilizando uma segunda varredura (VEIGA-SANTOS & SCAMPARINI, 2004).

**Referências**


ABAM – Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca (2007). **Dados de produção (2005)**. Disponível em: <http:www.abam.com.br>, acessado em: 12 jan. 2009.

ABRE – Associação brasileira de embalagem. **Apresentação do setor**, Disponível em: http://www.abre.org.br/index.php. Acessado em: 11 mar. 2009.

AGUIAR, L. P. β-Caroteno, vitamina C e outras características de qualidade de acerola, caju e melão em utilização no melhoramento genético. 2001. 87p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE.

AHVENAINEN, R. In: **Novel Food Packaging Techniques**, p. 20-36. Published by Woodhead Publishing Limited. Abington Hall, Abington. Cambridge. England, 2003.

ANDREO, D.; JORGE, N. Antioxidantes naturais: técnicas de extração. **Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos,** Curitiba, v. 24, n. 2, p. 319-336, 2006.

ANGELO, P. M.; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos – Uma breve revisão. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v. 66, n. 1, p. 232-240, 2007.

ANILA, L.; VIJAYALAKSHMI, N. R. Antioxidant action of flavonoids from Mnagifera indica and Emblica officinalis in hypercholesterolemic rats. **Food Chemistry**, v. 83, p. 569-574, 2003.

ANTONIASSI, R. Métodos de Avaliação da Estabilidade Oxidativa de Óleos e Gorduras. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos – B. CEPPA**, v. 19, n. 2, p. 353-380, 2001.

AOCS - American Oil Chemists Society. **Official method of analysis Ti 1a-64**. Spectrophotometric determination of conjugated dienoic acid. 1993.

ARAÚJO, P. S. R. & MINAMI, K. **Acerola**. Campinas: Fundação Cargill, 1994. 81p.

ARVANITOYANNIS, I. & BILIADERIS, C. G. Physical properties of polyol-plasticized edible films made from sodium caseinate and soluble starch blends. **Food Chemistry**, v. 62, n. 3, p. 333-342, 1998.

ASTM. American Society for Testing and Materials. **Standard Test Method for tensile properties of thin plastic sheeting ASTM D882-00**, 1, 2001.

ASTM.Standard test methods for oxygen transmission rate through dry packages using a coulometric sensor, Designation D 3985-81, **ASTM Book of Standards,** ASTM, p. 1177-1182, 1990.

ATWELL, W.A.; HOOD, L.F.; LINEBACK, D.R.; VARRIANO-MARSTON, E.; ZOBEL, H.F. The terminologia and methodology associated with basic starch phenomena. **Cereal Foods World**, v. 33, p. 306-311, 1988.

AVÉROUS, L.; FRINGANT, C.; MORO, L. Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharide composites**. Polymer**, v.. 42, p. 6565-6572, 2001.

AWAD, M. Fisiologia Pós-colheita de Frutos. São Paulo: Nobel, 1993. 114p.

AZEREDO, H. M. C.; FARIA, J. A. F.; AZEREDO, A. M. C. Embalagens Ativas para alimentos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 20, p. 337-341, 2000.

AZEVEDO, A. C.S. Estudo das enzimas oxidativas e presença de compostos bioativos em mangas (*Mangifera indica* L.) produzidas no Brasil. 2006. 178p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Unicamp, Campinas-SP.

BALASUNDRAM, N.; SUNDRAM, K.; SAMMAN, S. Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: antioxidant activity, occurrence, and potential uses. **Food Chemistry**, v. 99, n. 1, p. 191-203, 2006.

BAUERNFEIND, J. C.; ADAMS, C. R.; MARUISICH, W. L. Carotenes and other vitamina precursors in animal feed. In: BAUERNFEIND, J. C. **Carotenoids as Colorants and Vitamin A Precursors.** Academic Press, New York, 1981.

BERLITZ, H. -D & GROSCH, W. Química de los Alimentos. 2ª ed. Zaragoza: Acribia, 1992. 1087p.

BERNARDO-GIL, M. G.; RIBEIRO, M. A.; ESQUÍVEL, M. M. Produção de extractos para a indústria alimentar: uso de fluidos supercríticos. **Boletim de Biotecnologia**, v. 73, n. [s/n], p. 14-21, 2002.

BIANCHI, M.L.P. & ANTUNES, L.M.G. Radicais livres e os principais antioxidantes da dieta. Revista de Nutrição, v. 12, n. 2, p 123 - 130, 1999.

BILIADERIS, C.G. The Structure and Interactions of Starch with Food. **Canadian Journal of Physiology and Pharmacology**, v 69, p. 60 -78, 1991.

BLEDZKI, A. K. & GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibers. **Progress in Polymer Science**, v. 24, p. 221-274, 1999.

BOBBIO, F. O. & BOBBIO, P. A. **Introdução à química dos alimentos**. 2º edição. Livraria Varela. São Paulo. p. 204-210, 1989.

BRANDÃO, M. C. C.; MAIA, G. A.; LIMA, D. P. Análise físico-química, microbiológica e sensorial de frutos de manga submetidos à desidratação osmótico-solar. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 25, n. 1, p. 38-41, 2003.
BRASIL, Resolução no 12/78 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para. Alimentos. **Diário Oficial**, Brasília, 24 de julho de 1978 (seção 1, parte 1).

BRITTON, G. Structure and properties of carotenoids in relation to function. **The FASEB Journal**, v. 9, p. 1551-1558, 1995.

BRODY, A. L. What's active in active packaging. **Food Technology**, v. 55, n. 6, p. 75-78, 2001.

BURNS, J.; GARDNER, P.T.; MATTHEWS, D.; DUTHIE, G.G.; LEAN, M.E.J.; CROZIER, A. Extraction of phenolics and changes in antioxidant activity of red wines during vinification. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v.49, n.12, p.5797-5808, 2001.

CARDELLO, H.M.A.B. & CARDELLO, L. Teor de vitamina C, atividade de ascorbato oxidase e perfil sensorial da manga (mangífera indica L.) variedade Hadem, durante o amadurecimento. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**., v.18, n.2, p.211-217, 1998.

CARVALHO, C.R.L.; ROSSETTO, C. J.; MANTOVANI, D.M.B.; MORGANO, A.M.; JOSALBA, J.V.C.; BORTOLETTO, N. Avaliação de cultivares de mangueiras selecionadas pelo instituto agronômico de campinas comparada a outras de importância comercial. **Revista Brasileira de Fruticultura**., v. 26, n. 2, p. 264-271, 2004.

CAVALCANTE, M. L. Composição de carotenóides e valor de vitamina A em pitanga (Eugenia uniflora L.) e acerola (Malpighia glabra L.). 1991. 86 p. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ.

CHORILLI M.; LEONARDI, G.R.; SALGADO, H.R.N. Radicais livres e antioxidantes: conceitos fundamentais para aplicação em formulações farmacêuticas e cosméticas. **Revista Brasileira de Farmácia**, v. 88, p.113-118, 2007.

COLES, R. In: **Food packaging technology**. Blackwell publishing LTD. Oxford. p.1-29, 2003.

CUQ, B.; GONTARD, N.; CUQ, J.; GUILBERT, S. Functional properties of myofibrilar protein-based biopackaging as affected by film tickness. **Journal of Food Science**, v.61, n.3, p.580-584. 1996.

CUQ, B.; GONTARD, N.; GUILBERT, S. Proteins as agricultural polymers for packaging production. **Cereal Chemistry**, v.75, n.1, p.1-9, 1998.

CURVELO, A. A. S.; CARVALHO, A. J. F.; AGNELLI, J. A. M. Thermoplastic starchcellulosic fibers composites: preliminary results. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, p. 183-188, 2001.
DA RÓZ, A. L. Prepared biodegradable plastics from starch. **Polymers**, v.13, p.4, 2003.

DAVIES, B.H. Carotenoids. In: "Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments". T.W. Goodwin (Ed.), vol 2. Academic Press, London. p. 38-165,1976.

DEGÁSPARI, C. H. & WASZCZYNSYJ, K. N. Propriedades Antioxidantes de compostos fenólicos. **Visão Acadêmica**, v. 5, n. 1, p. 33-40, 2004.

DELGADO-VARGAS, F.; JIMÉNEZ, A. R.; PAREDES-LÓPES, O. Natural pigments: carotenoids, anthocyanins, and betalains — characteristics, biosynthesis, processing, and stability. **Critical Reviews in** Food Science **and** Nutrition**.**, v. 40, 173-289, 2000.

DUFRESNE, A. & VIGNON, M. R. Improvement of Starch Film Performances Using Cellulose Microfibrils. **Macromolecules**, v. 31, pp. 2693-2696, 1998.

EINBOND, L.; REYNERTSON, K. A.; LUO, X. D.; BASILE, M. J.; KENNELLY, E. J. Anthocyanin antioxidants from edible fruits. **Food Chemistry**, v. 84, p. 23-28, 2004.

EMBLEM, A. Predicting packaging characteristics to improve shelf-life. In: KILCAST,D.; SUBRAMANIAM, P. (Ed). Cambridge: CRC Press The stability and shelf-life of food, p. 145-169, 2000.

FAMÁ, L.; FLORES, S. K.; GERSCHENSON, L.; GOYANES, S. Physical characterization of cassava starch biofilms with special reference to dynamic mechanical properties at low temperatures. **Carbohydrate Polymers**, v. 66, p. 8-15, 2006.

FANNI, J. & RAMET, J. (1996) Time-Temperature Control Indicator For Critical Temperature Sensitive Materials And Products. **Patente n. WO9617231**. 06/06/1996.

FAOSTAT. Food and Agriculture Organization of the United Nations Statistical Databases. **Agricultural Data**. 2009. Disponível em: <http://faostat.fao.org/faostat>. Acesso em: 05 jan. 2010.

FEIL, H. Biodegradable plastics from vegetable raw materials. **Agro-Food-Industry Hi Tech**, v. 5, p. 25-32, 1995.

FILHO, W. P. C.; ALVES, H. S.; MAZZEI, A. R. Mercado de manga no Brasil: contexto mundial, variedades e estacionalidade. **Informações Econômicas**, v. 34, n. 5, 2004.

FONSECA, H.; NOGUEIRA, J. N.; LEME JR, J. Influência de alguns compostos químicos na retenção do ácido ascórbico em frutas liofilizadas. **Anais da ESALQ**, Piracicaba, v. 29, p. 317-326, 1972.

FRAIFE-FILHO, G. A. & BAHIA, J. J. S. **Mandioca**. CEPLAC, - Comissão executiva do plano da lavoura cacaueira. Disponível em: http://www.ceplac.gov.br/radar/mandioca.htm. Acessado em: 10 jan. 2009.

FRANCHETTI, S. M. M. &T MARCONATO, J. C. Polímeros Biodegradáveis – Uma Solução Parcial para Diminuir a Quantidade dos Resíduos Plásticos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 811-816, 2006.

FRANCO, G. Tabela de Composição Química dos Alimentos. 9ed., Atheneu, São Paulo, 2005. 307p.

FRASER, P.D. & BRAMLEY, P.M. The biosynthesis and nutritional uses of carotenoids. **Progress in Lipid Research**, v. 43, p. 228-265, 2004.

FUKUMOTO, L. R. & MAZZA, G. Assessing antioxidant and prooxidant activities of phenolic compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, n. 8, p. 3597-3604, 2000.

FUNKE, U.; BERGTHALLER, W.; LINDHAUER, M. G. Processing and characterization of biodegradable products based on starch. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, p. 293-296, 1998.

GENEMA, A.K. Extração e caracterização do extrato de alecrim (rosmarinus officinalis L.): Estudo de sua ação antioxidante. 2002. 145p. Dissertação ( Mestrado em Engenharia de Alimentos) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC.

GENNADIOS, A.; WELLER, C. L.; TESTIN, R. F. Property modification of edible wheat, glúten-based films. **Transations of American Society of Agriculture Engineers**, v. 36, p. 465-470, 1993.

GIRALDO, G.; TALENS, P.; FITO, P.; CHIRALT, A. Influence of sucrose solution concentration on kinetics and yield during osmotic dehydration of mango. **Journal of Food Engineering,** Great Yarmouth, v. 58, no. 1, p. 33-43, 2003.

GOMES, E.; DILERMANDO, P.; MARTINS, A. B. G.; FERRAUDO, A. S. Análise de grupamentos e de componentes principais no processo seletivo em genótipos de aceroleira (Malpighia emarginata D.C). **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 22, n. 1, p. 36-39, 2000.

GONTARD, N.; DUCHEZ, C.; CUQ, J-L.; GUILBERT, S. Edible composite films of wheat and lipids: water vapor permeability and other physical properties. **International Journal of Food Science and Technology**, v.29, p.39-50, 1994.

GONTARD, N. & GUILBERT, S. Bio-Packaging: Technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural origin. **Boletim SBCTA**, Vol. 30, n.1, pp. 3-15, 1996.

GOODRIDGE, C. F.; BEAUDRY, R. M.; PESTKA, J. J.; SMITH, D. M. Solid phase microextraction-gas chromatography for quantifying headspace hexanal above freeze-dried chicken myofibrils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n.15, p. 4185-4190, 2003.

GOODWIN, T. W. Biosynthesis of carotenoids: an overview. **Methods in Enzymology,** v. 214, p. 330, 1993.

GORINSTEIN, S. et al. Comparative content of total polyphenols and dietary fiber in tropical fruits and persimmon. **Journal Nutrition Biochemistry**, v. 10, p. 367-371, 1999.

GREGORY, J. F. Vitamins . In: FENNEMA, O.R. **Food Chemistry**. 3ed. 1996. Cap.8, p.531 - 616.

GRISI, C. V. B.; SILVA, L. T.; CABRAL-ALBUQUERQUE, E. C.; DRUZIAN, J. I. **Evaluation of the viability of incorporating natural antioxidants in bio-based packagings**. Nova Science Publishers - Food Chemistry Research Developments. v. 1, p. 1-11, 2008.

HASSIMOTO, N.M.; GENOVESE, M.I.; LAJOLO, F.M. Antioxidant activity of dietary fruits, vegetables, and commercial frozen fruit pulps. **Journal of Agricultural and Food Chemistry** , v. 53, n. 8, p. 2.928-2.935, 2005.

HAYASHI, A.; VEIGA-SANTOS, P.; DITCHFIELD, C.; TADINI, C. C. Investigation of Antioxidant Activity of Cassava Starch Biobased Materials. **VI International Symposium on Future of Food Engineering**, Warsaw, Poland, in CD. 2006.

HENRIQUE, C. M.; CEREDA, M. P.; SARMENTO, S. B. S. Características Físicas de Filmes Biodegradáveis Produzidos a partir de Amidos Modificados de Mandioca. **Revista Ciência e Tecnologia de Alimentos,** v. 28, n.1, p. 23-240. 2008.

HONG, S. -I.; PARK, W-S. Use of color indicators as an active packaging system for evaluating kimchi fermentation. **Journal of Food Engineering**, v. 46, p. 67-72, 2000.

HOOVER, R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and roots starches: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, p. 253-267, 2001.

HOTCHKISS, J. Food packaging interactions influencing quality and safety. **Food Additives and Contaminants**, v. 14, n. 6, p. 601-607, 1997.

HUANG, M.F.; YU, J.G.; MA, X.F.; Studies on the properties of montmorillonite-reinforced thermoplastic starch composites. **Polymer;** v. 45; n. 20, p. 7017–7023; 2004.

HYMAVATHI, T.V. & KHADER, V. Carotene, ascorbic acid and sugar content of vacuum dehydrated ripe mango powders stored in flexible packaging material**, Journal of Food Composition and Analysis**, v.18, p.181-192, 2005.

IBGE. **Produção Agrícola Municipal (2007)**, 2007. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/>. Acessodo em: 23 jan. 2010.

JARDINI, F. A. & MANCINI-FILHO, J . Avaliação da atividade antioxidante em diferentes extratos da polpa e sementes da romã (Punica granatum, L.). **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 43, p. 137-147, 2007.

JEON, Y.; KAMIL, J. Y. V. A.; SHAHIDI, F. Chitosan as an edible invisible film for quality preservation of herring and atlantic cod. **Journal of Agricultural and Food Chemistry.** Whashington, v.50, n.18, p.5167-5178, 2002.

JEONG, S.M.; KIM, S.Y.; KIM, D.R.; JO, S.C.; NAM, K.C.; AHN, D.U.; LEE, S.C. Effect of heat treatment on the antioxidant activity of extracts from citrus peels. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.52, n.11, p.3389-3393, 2004.

JORGE, N. & GONÇALVES, L. A. G. Aditivos utilizados em óleos e gorduras de frituras. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.32, n.1, p.40-47, 1998.

JOSEPH, K.; MATTOSO, L. H. C.; TOLEDO, R. D.; THOMAS, S.; CARVALHO, L. H.; POTHEN, L.; KALA, S.; JAMES, B. Natural Fiber Reinforced Thermoplastic Composites. **Natural Polymers and Agrofibers Composites**. p. 159-201, 2000.

KAUR, C. & KAPOOR, H. C. Antioxidants in fruits and vegetables - the millennium´s health. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 36, n. 7, p. 703- 725, 2001.

KHACHIK, F.; BEECHER, G. R.; SMITH, J. C. Jr. Lutein, lycopene and their oxidative metabolites in chemoprevention of cancer, **Journal of Cellular Biochemistry**, v. 22, p. 236-246, 1995.

KIM, B. S.; HRKACH, J. S.; LANGER, R. Biodegradable photo-crosslinked poly (ether-ester) networks for lubricious coatings. **Biomaterials**, v. 21, p. 259-265, 2000.

KIRBY, C. J.; WHITTLE, C. J.; RIGBY, N.; COXON, D. T.;LAW, B. A. Stabilization of ascorbic acid by microencapsulation in lipossomes. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 26, p. 437 -449, 1991.

KOKINI, J.L.; LAI, L.; CHEDID, L.L. Effects of starch structure on starch rheological properties. **Food Technology**,n. 6, p. 124-139, 1992.

KRINSKY, N. I. & JOHNSON, E: J. Carotenoid actions and their relation to health and disease. **Molecular Aspects of Medicine**, v. 26, p. 459-516, 2005.

KROCHTA, J. M. & MULDER-JOHNSTON, C. Edible and biodegradable polymer films: Challenges and opportunities. **Food Technology**, v. 51, n. 2, p. 61-73, 1997.

LEE, S. K. & KADER, A. A. Preharvest and postharvest factors influencing vitamin C content of horticultural crops. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 20, p. 207-220, 2000.

LEONEL, M.; JACKEY, S.; CEREDA, M. P. Processamento Industrial de Fécula de mandioca e batata doce . Um estudo de caso. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 18, n. 3, p. 343-345, 1998.

LIMA, V. L. A. G.; MELO, E. A.; MACIEL, M. I. S.; LIMA, D. E. S. Avaliação do teor de antocianinas em polpa de acerola congelada proveniente de frutos de 12 diferentes aceroleiras (Malpighia emarginata DC.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 23, n. 1, p. 101-103, 2003.

LIN, S.S. Fats and oils oxidantion. In: WAN, P.J. (Ed) Introduction to fats and oils tehnology. Champaign: AOCS. 12, 211-231, 1991.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTERIO, E. E. C. **Caracterização de Polímeros. Determinação de Pelo Molecular e Análises Térmicas**. E-papers, Rio de Janeiro. 2001.

MACHADO, C. X., Tomate: O papel do licopeno na proteção antioxidante. 2005, 65 p. Monografia conclusão de curso (Graduação em Ciências Biológicas) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.

MACHADO, L. D. B. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) aplicada ao estudo de polímeros. Associação Brasileira de Polímeros – ABPol. Curso realizado em 8 e 9 de junho. 1999.

MAIA, L. H.; PORTE, A.; SOUZA, V. F. Filmes comestíveis: Aspectos gerais, propriedades de barreira a umidade e oxigênio. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos – B. CEPPA**, v. 18, n. 1, p. 105-128, 2000.

MAJO, D; GIAMMANCO, M.; LA GUARDIÃ, M.; TRÍPOLI, E.; GIAMMANCO, S.; FINOTTI, E. Flavanones in Citrus fruit: Structure antioxidant activity relationships. **Food Research International,** v. 38, p. 1161-1166, 2005.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E.; Barrier, mechanical and optical propierties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers,** v. 56, p. 129-135, 2004.

MALOBA, F. W.; ROONEY, M. L.; WORMELL, P.; NGUYEN, M. Improved oxidative stability of sunflower oil in the presence of an oxygen-scavenging film. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 73, n. 2, p.181-185, 1996.

MANACH, C.; SCALBERT, A.; MORAND, C.; RÉMÉSY, C.; JIMÉNEZ, L. Polyphenols: food sources and bioavailability. **The American Journal of Clinical Nutrition**, Bethesda, v.79, n.5, p.727-47, 2004.

MARINI, L. J.; GUTKOSKI, L. C.; ELIAS, M. C.; MEZZOMO, N. Efeito da Secagem Intermitente na Estabilidade de Grãos de Aveia. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 8, n. 3, p. 260-267, 2005.

MARTINEZ-TOME, M. et al. Antioxidant properties of Mediterranean spices compared with common food additives. **Journal of Food Protection**, v. 64, n. 9, p. 1412-1419, 2001.

MARTIN-POLO, M.; MAUGUIN, C.; VOILLEY, A Hydrophobic films and their efficiency against moisture transfer. I. Influence of the preparation technique. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.40, n.3, p.407-412, 1992.

MATSUURA, F.C.; CARDOSO, L.R.; FOLEGATTI, M.I.; OLIVEIRA, J.R.P. Avaliações físico-químicas em frutos de diferentes genótipos de acerola (malpighia punicifolia L.), **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 23, n. 3, p. 602-606, 2001.

MELEIRO-AZEVEDO, C.H., Análise de carotenóides em alimentos brasileiros por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – Espectrometria de massa. 2003. p. 267. Tese (Doutorado em Ciencia de Alimentos ) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP.

MERCADANTE, A. Z.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Effects of ripening, cultivar differences, and processing on the carotenoid composition of mango. **Journal Agricultural and Food Chemistry.** v. 46, p. 128-130, 1998.

MERCADANTE, A. Z. & ENGELAND, E.S. Carotenoids Handbook, 1st ed.; Britton, G., Liaaen-jensen, S., Pfander, H., Eds.; Birkhauser: Basel, Switzerland, 2004.

MEZADRI, T.; PEREZ-GALVEZ, A.; HORNERO-MENDEZ, D. Carotenoid pigments in acerola fruit (Malpighia emarginata DC.) and derived products. **European** Food Research **and Technology**. 220, 63-69, 2005.

MIRANDA, M. Z. & EL-DASH. A. Farinha Integral de Trigo Geminado. 3. Características Nutricionais e Estabilidade ao Armazenamento. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, n. 3, p. 216-223, 2002.

MOORE, G. R. P. Amido de milho e mandioca na produção de Maltodextrinas. 2001. 85p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Departamento de Ciência de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC.

NAYAK, P. L. Biodegradable polymers: opportunities and challenges. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 39, n. 3, p. 481-505, 1999.

NOGUEIRA, R. J. M. C.; MORAES, J. A. P. V.; BURITY, H. A. Efeito do estádio de maturação dos frutos nas características físico-químicas de acerola. **Pesquisa Agropecuária.** v. 37, n. 4, p. 463-470, 2002.

OLIVA, P. B. Estudo do armazenamento da acerola in natura e estabilidade do néctar de acerola. 1995. 103 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP.

OLIVEIRA, J. R. P. & SOARES FILHO, W. S. Situação da cultura da acerola no Brasil e ações da Embrapa Mandioca e Fruticultura em recursos genéticos e melhoramento. **Simpósio de Recursos Genéticos e Melhoramento de Plantas para o Nordeste do Brasil**, Embrapa Semi-Árido, Petrolina-PE, 1998.

OLSON J.A. Carotenoids and human health. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición** , v. 49, n. 3, p. 7-11, 1999.

ORDÓÑEZ , J. A. et al. Tecnologia de alimentos:componentes dos alimentos e processos. Porto Alegre: Artmed, p. 33-49, 2005.

PARENTE, V. M.; OLIVEIRA, A. R. J.; COSTA, A. M. Potencialidades regionais. Estudo de viabilidade econômica. **Amido de mandioca**. Sumário executivo. SUFRAMA. 2003

PARK, H. J. & CHINNAN, M. Gas and water vapor barrier properties of edible films from protein and cellulosic materials. **Journal of Food Engeneering,** v.25, n.4, p.497-507, 1995.

PARRA, D. F.; TADINI, C. C.; PONCE, P.; LUGÃO, A. B. Mechanical properties and water vapor transmission in some blends of cassava starch edible films. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, p. 475-481, 2004.

PASSOTO, J.A.; PENTEADO, M.V.C.; MANCINI-FILHO, J. Activity of β-carotene and vitamin A. A comparative study with synthetic antioxidant. **Food Science Technology**, v. 18, n. 3, p. 624-632, 1998.

PERRY, P. A. & DONALD, A. M. The effects of low temperatures on starch granule structure. **Polymer**, v. 41, p. 6361-6373, 2000.

PESCHEL, W.; SANCHEZ-RABANEDA, F.; DIEKMANN, W.; PLESCHER, A.; GARTZIA,I.; JIME´NEZ, D. An industrial approach in the search of natural antioxidants from vegetable and fruit wastes**. Food Chemistry**, v. 97, n.1, p. 137-150, 2006.

PHAN THE, D.; DEBEAUFORT, F.; VOILLEY, A.; LUU, D. Biopolymer Interactions Affect the Functional Properties of Edible Films Based on Ágar, Cassava Starch and Arabinoxylan Blends**. Journal of Food Engineering**, v. 90, p. 548-558, 2009.

POKORNY, J.; YANISHLIEVA, N.; GORDON, M. H. **Antioxidants in food: practical applications**, Woodhead Publishing Limited, 2001.

RAMALHO, V. C. & JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 755-760, 2006.

RAMARATHNAM, N.; OSAWA. T.; OCHI, H.; KAWAKISHI S. The contribution of plant food antioxidants to humans health. **Food Science** & **Nutrition**, v. 6, n. 3, p. 75-82. 1995.

RIBEIRO, M. A.; BERNARDO-GIL, M. G.; ESQUÍVEL, M. M. Melissa officinalis, L.: study of antioxidant activity in supercritical residues. **Journal of Supercritical Fluids,** v. 21, n. 1, p. 51-60, 2001.

ROBARDS, K.; PRENZLER, P. D.; TUCKER, G.; SWATSITANG, P.; GLOVER, W. Phenolic compounds and their role in oxidative processes in fruit. **Food Chemistry**, v. 66, n. 4, p. 401-436, 1999.

RODRIGUEZ-AMAYA, B. D. **A Guide to Carotenoids Analysis in Foods**. Washington, D.C.: International Life Science Institute Prece, p. 2-14, 1999.

RODRIGUEZ-AMAYA, B. D. **Carotenoids and food preparation: the retention of provitamin A carotenoids in prepared, processed, and stored foods**. Arlington, U.S. Agency for International Development, 1997. 88p.

ROJAS, A. M.; GERSCHENSON, L. N. Ascorbic acid destruction in sweet aqueous model systems. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, v. 30, n. 6, p. 567-572, 1997.

ROONEY, M. L. **Overview of active food packaging**. In: Active Food Packaging. London: Blackie Academic & Professional. London, UK. p. 1-37, 1995.

ROVELLINI, P.; CORTESI, N.; FEDELI, E. Ossidazione dei lipid. Nota 1. **La Rivista Italiana delle Sostanze Grasse**, v. 74, n. 5, p. 181-189, 1997.

SALGADO, S.M.; GUERRA, N.B.; MELO FILHO, A.B. Polpa de fruta congelada: efeito do processamento sobre o conteúdo de fibra alimentar. **Revista de Nutrição,** v.12, n.3, p. 303-308, 1999.

SANTOS, A. R. L.; REINHARDT, D. H.; SILVEIRA, W. R.; OLIVEIRA, J. R. P.; CALDAS, R. C. Qualidade pós-colheita de acerola para processamento, em função de estádios de maturação e condições de armazenamento. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 21, n. 3, p. 365-371, 1999.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M. V.; GARCIA, E. E. C. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades**. 1. ed. Campinas: CETEA/ITAL, p. 267 2002.

SARMENTO, A L.S.C. Elaboração e caracterização de biofilmes a partir de gelatina reticulada. 1999, 145 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas-SP.

SCALBERT, A. & WILLIAMSON, G. Dietary intake and bioavailability of polyphenols, **Nutrition Journal**. v.130, p. 2073-2085, 2000.

SCHIEBER, A.; ULLRICH, W.; CARLE, R. Characterization of polyphenols in mango puree concentrate by HPLC with diode arry and mass spectrometric detection. **Innovative Food Science & Emerging Technology**, v. 1, p. 161-166, 2000.

SHAHIDI, F.; JANITHA, P.K.; WANASUNDARA, P.D. Phenolic antioxidants. **Food Science and Nutrition**, v.32, n.1, p.67-103, 1992.

SHEY, J.; IMAM, S. H.; GLENN, G. M.; ORTS, W. J. Properties of baked starch foam with natural rubber latex. Industrial Crops and Products, [s.i], n.24, p.34-40, 2006.

SHIGEMI, K. & TADAO, M. (1999) Temperature History Indicator. **Patente n. JP11194053**. 21/ 06/1999.

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A.; Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Química Nova**. v. 22, p. 94, 1999.

SINGH, N.; SINGH, J.; KAUR, L.; SODHI, N.S.; GILL, B.S., Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. **Food Chemistry**, v. 81, p. 219-231,2003.

SIQUEIRA, D. L.; BOTREL, N.; CARVALHO, V. D.; RAMOS, V. H. V.; COUTO F. A. D. Características físicas e químicas de vinte cultivares de mangueira (Mangífera Indica L.). **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 10, n. 2, p. 49-54, 1988.

SOARES, N. F. F. & HOTCHKISS, J. H. Naringinase immobilization in packaging films fo**r reducing naringin concentration in grapefruit juice.** Journal of Food Science. v. 63, n. 1, p. 61-65, 1998.

SOARES, S. E. Ácidos fenólicos como antioxidantes. **Revista de Nutrição**, v. 15, n. 1, p. 71-81, 2002.

SOBRAL, P. J. A. Propriedades funcionais de gelatina em função da espessura. **Ciência e Engenharia,** Uberlândia, v.8; n.1; p.60-67, 1999.

SOOBRATTEE, M. A.; NEERGHEEN, V. S; LUXIMON-RAMMA, A.; ARUOMA, O. I.; BAHORUN, T. Phenolics as potential antioxidant therapeutic agents: Mechanism and actions. Mutation **Research** , v.579, n.1, p.200-213, 2005.

SOUSA, C.M.M.; SILVA, H.R.; VIEIRA-JR, G.M.; AYRES, M.C.C.; COSTA, C.L.S.; ARAÚJO, D.S.; CAVALCANTE, L.C.D.; BARROS, E.D.S.; ARAÚJO, P.B.M.; BRÃNDAO, M.S.; CHAVES, M.H. Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais. **Química Nova**, v.30, n.2, p.351-355, 2007.

STRATTON, S.P.; SCHAEFER, W.H.; LIEBLER, D.C. Isolation and identification of singlet oxygen oxidation products of β-carotene. **Chemical Research in Toxicology,** v. 6, p. 542-547, 1993.

TACO - **Tabela Brasileira de Composição de Alimentos**. Campinas: NEPA – Núcleo de Estudos e Pesquisa em Alimentação / UNICAMP. 2 ed. 2006. 42 p.

TANG, X.; ALAVI, S.; HERALD; T. J.; Effects of plasticizers on the structure and properties of starch–clay nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**; v. 74; p. 552-558; 2008.

THARANATHAN, R. N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future**.** In: **Food Science and Technology**, v. 14, n. 3, p. 71–78, 2003.

VANNUCCHI, H. A. F. & JORDÃO JÚNIOR. Vitaminas hidrossolúveis, In J. E. Dutra-de-Oliveira, & J. S. Marchini. **Ciências Nutricionais**, v. 403, p.191-208, 1998.

VEIGA-SANTOS, P.; VILPOUX, O., CEREDA, M.P. Possíveis usos da fécula de mandioca. Critérios de qualidade. Botucatu: Cerat/Unesp, 1994, 25p.

VEIGA-SANTOS, P. & SCAMPARINI, A. R. P. **Indicador** irreversível de temperatura utilizando carboidratos. Patente protocolizada n. 4.315. (INPI). 23/08/2004.

VEIGA-SANTOS, P.; OLIVEIRA, L. M.; CEREDA, M. P.; ALVES, A. J.; SCAMPARINI, A. R. P. Mechanical properties, hydrophilicity and water activity of starch-gum films: Effect of additives and deacetylated xanthan gum. **Food Hydrocolloids**. v. 19, p. 341-349, 2005.

VEIGA-SANTOS, P.; OLIVEIRA, L. M.; CEREDA, M. P.; SCAMPARINI, A. R. P. Sucrose and inverted sugar as plasticizer: Effect on cassava starch–gelatin film mechanical properties, hydrophilicity and water activity. **Food Chemistry**, v. 103, p. 255–262, 2007.

VENDRAMINI, A.L. & TRUGO, L.C. Chemical composition of acerola fruit (Malpighia glabra L.) at three stages of maturity. **Food Chemistry**, v.71, n.2, p.195-198, 2000.

VERMEIREN, L.; DEVLIEGHERE, F.; VAN BEEST, M.; KRUIJF, N.; DEBEVERE, J. Development in the active packaging of food. **Trends in Food Science & Tecnology**, v. 10, n. 3, p. 77-86, 1999.

WOLLERDORFER, M. & BADER, H. Influence of natural fibers on the mechanical properties of biodegradable polymers. **Industrial Crops and Products**, v. 8, p. 105-112, 1998.

WOLLGAST, J. & ANKLAM, E. Polyphenols in chocolate: is there a contribution to human health? **Food Research International**. v.33, p. 449-459, 2000.

WORARATPHOKA, J; INTARAPICHET, K.; INDRAPICHET, K. Phenolic compounds and antioxidative properties of selected wines from the northeast of Thailand. **Food Chemistry**, v. 104, n. 4, p. 1485-1490, 2007.

XIE, L.; HETTIARACHCHY, N. S..; JU, Z. Y.; MEULLENET, J.; WANG, H.; SLAVIK, M.F.; JANES, M. E. Edible film coating to minimize eggshell breakage and reduce post-wash bacterial contamination measured by dye penetration in eggs. **Journal of Food Science.** v.67, n.1, p.280-284, 2002.

YAMASHITA, F.; BENASSI, M.T.; TONZAR, A.C.; MORIYA, S.; FERNANDES, J.G., Produtos de acerola: estudo da estabilidade de vitamina C. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, n. 1, p. 92-94, 2003.

YU, L.; DEAN, K.; LI, L. Polymer blends and composites from renewable resources. **Progress in Polymer Science**, v. 31, p. 576-602, 2006.

ZHENG, W. & WANG, S. Y. Antioxidant Activity and Phenolic Compounds in Selected Herbs. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p. 5165-5170, 2001.

ZOBEL, H.F. Molecules to granules: a comprehensive starch review. **Starch**, v. 40, n. 2, p. 44 -50, 1988.

ZULLO, R. & IANNACE, S. The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic Starch. Correlation among process, elongational properties and macromolecular structure. **Carbohydrate Polymers**, v.77, n.2, p. 376-383, 2009.

# Capítulo II

**Preparação e avaliação da eficácia de filmes biodegradáveis a base de fécula de mandioca e incorporados com polpas de manga e de acerola como aditivos antioxidantes**

# CAPITULO II

## Preparação e avaliação da eficácia de filmes biodegradáveis a base de fécula de mandioca e incorporados com polpas de manga e de acerola como aditivos antioxidantes


**Resumo**

As embalagens ativas exercem um papel a mais na preservação do produto embalado, sendo que a grande maioria é composta de material polimérico convencional derivado de petróleo gerando problemas ambientais quando descartadas. A busca por antioxidantes naturais derivados de plantas como alternativa para os antioxidantes sintéticos tem se tornado um interessante campo de pesquisa. O objetivo do trabalho foi avaliar o uso de polpas de manga e de acerola como fontes de compostos ativos quando incorporados como aditivos em embalagens biodegradáveis de fécula de mandioca e plastificantes. A metodologia utilizada para investigar a viabilidade da incorporação das polpas nos biofilmes, foi o delineamento estatístico de superfície de resposta $2^2$ x estrela, totalizando 11 formulações contendo diferentes concentrações de aditivos. O armazenamento do azeite de dendê embalado com os biofilmes contendo os aditivos foi monitorada por 45 dias sob condições de oxidação acelerada (63%UR/30ºC). Como controle foi utilizado o azeite de dendê embalado com biofilme de fécula de mandioca sem os aditivos antioxidantes (C1), em polietileno de baixa densidade (C2) e sem embalagem (C3). Avaliando a interação dos percentuais de redução dos carotenóides totais (CT), polifenóis totais (PT) e vitamina C (VC) das formulações dos biofilmes com os aumentos no índice de peróxido (IP), dienos conjugados (DC) e teor de hexanal (HE) do produto embalado, observa-se que à medida que aumentam as perdas de CT e PT nas formulações dos biofilmes ocorre uma redução nos aumentos do IP, DC e HE do produto embalado, e que quanto maior o percentual de redução dos antioxidantes, menor o aumento da oxidação, demonstrando assim, que ao invés do produto a embalagem é quem está sofrendo oxidação. O inverso foi observado com relação à VC incorporada, ou seja, a perda de VC está relacionada com o aumento no IP, indicando que a VC incorporada aos biofilmes, atua como um agente pró-oxidante. Os filmes com maiores teores de manga protegem mais o produto embalado.



**Palavras – chaves:** Antioxidante, embalagem ativa, biofilme biodegradável, manga e acerola.

**Preparation and evaluation of the effectiveness of the biodegradable films based on cassava starch and incorporated with the pulp of mango and acerola antioxidants as additives**


## Abstract

The active packages perform an additional role in preserving the packaged product, but the vast majority of them are made of conventional polymer materials derived from crude oil, generating environmental problems when discarded. The search for natural antioxidants derived from plants as an alternative to synthetic antioxidants has become an interesting field of research. The objective of this study was to evaluate the use of mango and acerola pulp as sources of active compounds when incorporated as additives in biodegradable packaging from cassava starch and plasticizers. The methodology used to investigate the feasibility of incorporating the pulp in bio-films was randomized response surface $2^2$ x star, totalizing 11 formulations containing different concentrations of additives. The shelf life of palm oil packed with bio-films containing the additives was monitored for 45 days under conditions of accelerated oxidation (63% UR/30 C). As controls we used palm oil packed with bio-film of cassava starch without antioxidants additives (C1), in low density polyethylene (C2) and without any packing (C3). Assessing the interaction of the percentage reduction of total carotenoids (TC), total polyphenols (TP) and vitamin C (VC) of the formulations of bio-films with the increases in peroxide value (PV), conjugated diene (CD) and hexanal content ( HE) of the packaged product, it is observed that with increasing loss of CT and PT in the formulations of bio-films is a reduction in the increases of IP, DC and HE the packaged product, and that the greater the percentage reduction of antioxidants, smaller the increase in oxidation, thus demonstrating that instead of the product, the packaging is the one who is suffering from the oxidation process. The reverse was observed with regard to incorporated VC, that is to say, the loss of VC is related to the increase in IP, indicating that the VC incorporated into bio-films, acts as a pro-oxidant agent. The films with higher concentrations of mango offers additional protection the packed product.



**Key – words:** Antioxidant, active package, eatable bio-film, mango and acerola.

## 1. Introdução

No sentido convencional, as embalagens são utilizadas para estender o armazenamento dos produtos embalados (VERMEIREN, et al., 1999) conferindo proteção mecânica, química e biológica (HOTCHKISS, 1997). No entanto, na tentativa de satisfazer consumidores cada vez mais exigentes e devido aos problemas ambientais acarretados pela utilização de embalagens tradicionais produzidas a partir de derivados de petróleo, têm sido desenvolvidos materiais inovadores, como os filmes flexíveis biodegradáveis e ativos (ROONEY, 1995; ARVANITOYANNIS & BILIADERIS, 1998), que podem ser usados para proteger, e interagir com o produto embalado, (ROONEY, 1995; VERMEIREN et al., 1999), trazendo benefícios extras.

A rancificação, uma das principais reações de deterioração dos alimentos, implica no aparecimento de sabores e odores anômalos. Essa reação de deterioração provoca redução no valor nutritivo do alimento, como conseqüência da perda de ácidos graxos essenciais, sendo alguns dos produtos resultantes da reação potencialmente tóxicos (FUKUMOTO & MAZZA, 2000; LOULI et al., 2004). A rancificação limita o tempo de conservação de muitos alimentos, já que pode ocorrer em conteúdo de gordura de apenas 1% (ORDÓÑEZ et al., 2005). A oxidação pode ser evitada ou retardada através do uso de antioxidantes sintéticos ou naturais, capazes de diminuir, retardar ou prevenir a rancificação, podendo reagir com radicais livres ou interromper a cadeia de propagação da oxidação (ALBU et al., 2004; LOULI et al., 2004; ATOUI et al., 2005).

Entre os diversos tipos de filmes ativos, um dos principais sistemas, são os usados como embalagens com ação antioxidante, que retardam ou diminuem o processo de oxidação do produto embalado (ROONEY, 1995), com grande importância para a indústria, principalmente as do ramo alimentício e farmacêutico.

Tradicionalmente, as embalagens ativas antioxidantes existentes no mercado utilizam antioxidantes sintéticos e matrizes poliméricas não biodegradáveis em sua formulação, para retardar a reação em cadeia dos radicais livres do produto embalado (BRODY, 2001). No entanto, pouco tem sido estudado sobre antioxidantes naturais e, menos ainda, sobre a sua incorporação em filmes biodegradáveis. Estas embalagens biodegradáveis podem ser obtidas a partir de fontes renováveis (LOURDIN et al., 1997) como, por exemplo, os filmes produzidos a partir do amido. Filmes flexíveis obtidos a partir de fécula de mandioca foram desenvolvidos com sucesso (VEIGA-SANTOS et al., 2007) podendo ser investigados como matriz para a incorporação de agentes antioxidantes.

Devido ao potencial efeito toxicológico relacionado ao uso prolongado de antioxidantes sintéticos, existe um crescente interesse na substituição destes por antioxidantes naturais para uso tanto na embalagem quanto no alimento, dessa forma tem-se estimulado a busca de vegetais e outros materiais que possam agir como fonte de novos antioxidantes (FUKUMOTO et al, 2000; ZHENG et al, 2001; ALBU et al, 2004).

Compostos antioxidantes naturais têm sido isolados de diferentes partes de plantas tais como sementes, frutas, folhas e raízes, cujas atividades têm sido comprovadas. Esses compostos ativos incluem flavonóides, ácidos fenólicos, terpenos, tocoferóis vitaminas C, E, carotenóides (KAUR & KAPOOR, 2001; RIBEIRO et al., 2001; BROINIZI et al., 2007).

A estrutura química dos carotenóides é baseada em uma cadeia de carbonos com a presença de ligações duplas, compartilhadas ou não. Estas ligações dupla características fazem desses compostos potenciais antioxidantes, uma vez que suas moléculas são capazes de receber elétrons de espécies reativas, neutralizando os radicais, (MACHADO, 2005). Outra classe de antioxidantes naturais, os compostos fenólicos, atuam como seqüestradores de radicais e algumas vezes como quelantes de metais agindo tanto na etapa de iniciação como na propagação do processo oxidativo (SHAHIDI, 1996). Já a vitamina C pode contribuir como antioxidante em produtos alimentícios por diferentes caminhos. Sua ação principal está na destruição de radicais livres resultando em produtos metabólicos com o oxigênio e como este é um sistema de reações em cadeia, no entanto é importante salientar que em algumas concentrações a vitamina C pode ter efeito pró-oxidante (LIAO e SEIB, 1988, apud KIRBY et al., 1991; HASSIMOTO et al., 2005).

A manga (Mangifera indica L.), a acerola (Malpighia emarginata D.C.) e seus derivados contêm concentrações elevadas de carotenóides, compostos fenólicos e vitamina C. CARVALHO et. al., (2004), relatam para diferentes espécies de manga valores de carotenóides totais entre 2,1 – 9,4mg/100g, e LOPES (2005), valores de 1,78 mg/100g para acerola. Ambas as frutas também apresentam valores apreciáveis de compostos fenólicos. KUSKOSKI et. al., (2006), relata valores de 580,1 e 544,9 mg/100g de fenóis totais para polpas industrializadas de acerola e manga, respectivamente. Os valores de Vitamina C em polpas de manga e de acerola podem variar de 15,29 a 58,52 mg/100g e 470,24 a 1.1191 mg/100g, respectivamente (OLIVEIRA et al., 1999; ARAUJO et. al., 2006; MENDES et al., 2009). Poratanto a possibilidade de adição de derivados de manga e acerola em filmes flexíveis produzidos com fécula de mandioca tem uma grande importância econômica para paises produtores dessas matérias primas.

No presente trabalho, utilizou se a metodologia de delineamento estatístico de superfície de resposta para investigar os efeitos da ação das polpas de manga e de acerola, como aditivos antioxidantes, incorporados em biofilmes à base de fécula de mandioca e plastificantes. Os biofilmes foram utilizados para embalar azeite de dendê, e foram colocados sob oxidação acelerada (63% UR, 30°C), para avaliação da ação antioxidante durante armazenamento. O azeite de dendê embalado em biofilmes de fécula de mandioca e plastificantes sem adição de antioxidantes (C1), polietileno de baixa densidade - PEBD (C2) e azeite de dendê sem embalagem (C3), foram utilizados como controles. O objetivo do trabalho foi avaliar a eficácia da incorporação de derivados de manga e de acerola como aditivos antioxidantes para filmes biodegradáveis à base de um biopolímero comestível, pelo monitoramento das alterações químicas da embalagem e do produto embalado durante o armazenamento.

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1 Materiais

Foram utilizadas, Fécula da mandioca (doado pela Cargill Agrícola SA), sacarose e açúcar invertido (doados pelo Açúcar Guarani SA), azeite de dendê (doado por ODELSA S/A) e polpas de manga e acerola adquiridas em supermercados de Salvador-Ba.

### 2.2 Preparação dos Biofilmes

Os biofilmes foram preparados segundo a técnica casting, que consistiu no preparo de uma solução filmogênica, onde inicialmente, dissolveu-se em água destilada, as polpas de manga (0-20% - g/100g) e acerola (0-20% - g/100g) adicionando-se em seguida, o fécula de mandioca (4%, g/100g) e os agentes plastificantes sacarose (0,7%, g/100g) e açúcar invertido (1,4%, g/100g). Posteriormente a solução foi aquecida até a temperatura de retrogradação do amido, 70°C, sob agitação constante. A solução filmogênica foi pesada em de Placas de Petri de poliestireno e desidratada em estufa com circulação de ar (35°± 2°C) por 18 a 20 horas. Os biofilmes obtidos foram acondicionados (60%UR, 23°C) em dessecadores contendo solução saturada de nitrato de nitrato de magésio, por 2 dias, antes de serem caracterizados e utilizados para embalar o azeite de dendê, para a avaliação do armazenamento, conforme adaptação da metodologia proposta por VEIGA - SANTOS & SCAMPARINI (2004).

### 2.3 Moldagem dos Biofilmes

As diferentes formulações ds biofilmes foram usados para embalar azeite de dendê, na forma de sacos retangulares de dimensões 5 x 2 cm ($10cm^2$), para investigar o comportamento do antioxidante contido na embalagem durante armazenamento (0, 7, 15, 30 e 45 dias), sob condições de oxidação acelerada (63%UR, 30°C). A selagem do azeite de dendê nos biomateriais foi feita com uma seladora de bancada Sulpack SM 300 Light de temperatura contínua. Os biofilmes foram produzidos, estocados e analisados, sob o abrigo de luz, para que não houvesse interferência nos resultados.

### 2.4 Monitoramento da estabilidade do produto embalado nos biofilmes e nos controles durante armazenamento

A estabilidade oxidativa do azeite de dendê em resposta a ação antioxidante dos biofilmes foi monitorada por 45 dias, através do monitoramento do índice de peróxido, teor de hexanal, teor de dienos conjugados e teor de carotenóides totais.

#### 2.4.1 Índice de Peróxidos (IP)

O IP do produto embalado foi determinado por titulometria de acordo com a metodologia da AOAC Cd 8b-90 (2000) nos dias 0, 7, 15, 30 e 45 dias.

#### 2.4.2 Teor de Hexanal (HE)

A determinação do teor de HE do produto embalado nos dia 0 e 45 foi realizada por cromatografia gasosa (CG) e detecção por espectrometria de massas (CG – EM, Perkin Elmer, Clarus 500, acoplado a Headspace Perkin Elmer, Turbomatrix) através de uma adaptação da metodologia proposta por AMSTALDEN et al., (2001). 200 miligramas de azeite de dendê foram pesados em um vial de headspace de 15 mL e em seguida foram selados utilizando tampa de alumínio e septo de teflon. A amostra foi aquecida em headspace, a 140°C por 30 minutos. A separação foi realizada em coluna Wax-FFAP (50m x 0,20mm x 0,30µm) com fluxo de hélio de 1mL/minuto. O injetor operou a 180°C, e a coluna em uma programação de temperatura que teve início a 35°C, permanecendo por 1 minuto, subindo 3°C por minuto, até 80°C aumentando, 7°C por minuto até 160°C, totalizando 50 minutos de corrida. O

espectrômetro de massas operou com ionização de impacto de elétrons e energia de ionização de 70eV. O Espectro de massas foi coletado em um intervalo de 50 a 300 m/z. O HE foi identificado por comparação dos tempos de retenção dos picos da amostra e do padrão, e através do espectro de massas obtido em comparação com espectros da biblioteca NIST. A quantificação foi feita através de uma curva de calibração obtida com padrão externo, onde o padrão de HE da marca Vetec, foi dissolvido em óleo de soja isento do analito e injetado nas mesmas condições das amostras.

### 2.4.3 Teor de Dienos Conjugados (DC)

A determinação do teor de DC do produto embalado nos dia 0 e 45 foi realizada por espectrofotometria, de acordo com a metodologia descrita pela AOCS (1993). Para tal, 0,2mg de azeite de dendê foram pesados em um balão volumétrico de 10mL. Aproximadamente 5 mL de isooctano P.A foram adicionados ao balão, que foi agitado até a dissolução completa da amostra. Em seguida o volume do balão foi aferido com isooctano, repetindo o processo de agitação. A absorbância foi medida a 233nm em um espectrofotômetro UV/VIS, Perkin Elmer / U-2001. Os resultados foram expressos em percentual (%) calculados de acordo com a equação 1.

$$DC\ (\%) = 0{,}84\ (A/bc) - K_0 \quad \text{(Equação 1)}$$

Onde:

DC = Dienos Conjugados

$K_0$ = Absortividade para ácidos graxos (0,03)

A = Absorbância da leitura (233nm)

b = Tamanho da cubeta (cm)

c = concentração (g/L)

### 2.4.4 Teor de Carotenóides Totais (CT)

Para a determinação do teor de CT do produto embalado, uma amostra de 0,3 g de azeite de dendê foi pesada em balão volumétrico de 10mL, posteriormente adicionou-se 5mL de éter de petróleo para dissolução da amostra. O volume do balão foi completado com éter de petróleo e agitado durante 5 minutos. A Absorbância foi medida utilizando-se um espectrofotômetro UV/VIS, Perkin Elmer / U-2001 no comprimento de onda de absorção

máxima (435nm). O cálculo do teor de CT foi realizado de acordo com a Lei de Beer como proposto por DAVIES, (1976), conforme equação 2, (PASSOTO et al., 1998).

$$CT(\mu g.g^{-1}) = \frac{Abs.Vol.10^4}{(A1\%.1cm).Wg} \qquad \text{(Equação 2)}$$

Onde:

CT = Carotenóides totais;

Abs = Absorbância max. (nm);

Vol = Volume da diluição (mL);

A1% .1 cm = Valor do coeficiente de Absortividade;

Wg = Peso da amostra (g).

## 2.5 Monitoramento da estabilidade dos aditivos incorporados nas diferentes formulações de biofilmes durante armazenamento do produto embalado

A estabilidade dos antioxidantes nos biofilmes foi monitorada por 45 dias, através do teor de Carotenóides Totais, Teor de Polifenóis Totais e Vitamina C.

### 2.5.1 Teor de Carotenóides Totais

Utilizou-se o método descrito por SILVA & MERCADANTE (2001), para a extração dos pigmentos. De aproximadamente 2g das diferentes formulações dos biofilmes armazenados por 0, 7, 15, 30 e 45 dias foi realizada a extração dos CT com acetona e hyflo-supercel. À medida que os CT foram extraídos com acetona, essa foi filtrada a vácuo em um funil de Buchner, até total remoção dos pigmentos. Em seguida o extrato filtrado foi transferido para um funil de separação contendo éter de petróleo onde se realizou a lavagem do extrato com água. Após a lavagem, os pigmentos permaneceram retidos na fase etérea. Essa fase foi recolhida e adicionou-se KOH (10%) para saponificação por 24h na ausência de luz. Passado esse período a amostra foi submetida a lavagens consecutivas, com o intuído de retirar todo o álcali. Para a confirmação foi utilizado um indicador de pH. O extrato lavado foi então concentrado em evaporador rotativo (34±2ºC) a pressão reduzida (90rpm). Em seguida, transferiu-se o extrato de carotenóides para um balão volumétrico e o volume foi aferido com éter de petróleo. A leitura da absorbância foi realizada em espectrofotômetro UV/VIS, Perkin Elmer / U-2001, no comprimento de onda de absorção máxima (440nm). O cálculo do teor de

CT foi realizado de acordo com a Lei de Beer como proposto por DAVIES, (1976), conforme equação 2.

### 2.5.2 Teor de polifenóis totais (PT)

O teor de PT das polpas de manga e de acerola e dos biofilmes formulados e armazenados por 0, 7, 15, 30 e 45 dias, foi determinado por espectrofotometria, utilizando reagente Folin-Ciocateu, conforme descrito por SWAIN & HILLIS (1959) e citado por ROESLER et al. (2007). Para tal, 100mg das amostras previamente desengorduradas com éter de petróleo, foram extraídos com 10mL de água destilada, através de agitação por 5 minutos em vortex. As amostras foram então centrifugadas por 3 minutos em uma centrífuga Eppendorf, a 5 °C e 4400rpm. 0,5 mL do sobrenadante foi pipetado para um tubo de 10 mL. Em seguida foi adicionado 2,5 mL de reagente Folin-Ciocalteu (10%). Após 3 minutos, foram adicionados 2 mL de solução 7,5% de carbonato de sódio. A mistura foi colocada em banho-maria a 50°C por 5 minutos, e então foi imediatamente resfriada em banho de gelo, a fim de interromper a reação. A absorbância foi medida a 760nm em espectrofotômetro UV/VIS, Perkin Elmer / U-2001 e a quantificação realizada através de uma curva de padrão externo, obtida de diluições sucessivas de uma solução padrão de ácido gálico.

### 2.5.3 Vitamina C (VC)

O teor de Vitamina C dos biofilmes foi determinado por titulometria segundo normas do INSTITUTO ADOLFO LUTZ (2005) nos dias 0 e 45 dias.

### 2.6 Análise estatística

Os filmes foram desenvolvidos por um delineamento estatístico de superfície de resposta, com um modelo de ordem ($2^2$) contendo 4 pontos axiais (1,41), 4 pontos ortogonais e 3 pontos centrais, totalizando 11 formulações. A polpa de manga (% m/m; $X_1$) e a polpa de acerola (% m/m; $X_2$) foram selecionados como variáveis independentes e seus valores codificados encontram-se na tabela 1. O índice de peróxidos, o teor de carotenóides totais e o teor de hexanal do produto embalado (azeite de dendê), bem como o teor de polifenóis totais, carotenóides totais e vitamina C dos biofilmes foram utilizados como variáveis dependentes (Y).

**Tabela 1.** Valores codificados e reais das variáveis independentes (teores de antioxidantes) do delineamento estatístico das diferentes formulações de biofilmes de fécula de mandioca.

| Formulações | Valores codificados | | Valores reais (% m/m) | |
|---|---|---|---|---|
| | Polpa de Manga ($X_1$) | Polpa de Acerola ($X_2$) | Polpa de Manga | Polpa de Acerola |
| F1 | -1,00 | -1,00 | 2,90 | 2,90 |
| F2 | -1,00 | 1,00 | 2,90 | 17,1 |
| F3 | 1,00 | -1,00 | 17,10 | 2,90 |
| F4 | 1,00 | 1,00 | 17,10 | 17,10 |
| F5 | -1,41 | 0,00 | 0,00 | 10,00 |
| F6 | 1,41 | 0,00 | 20,00 | 10,00 |
| F7 | 0,00 | -1,41 | 10,00 | 0,00 |
| F8 | 0,00 | 1,41 | 10,00 | 20,00 |
| F9 * | 0,00 | 0,00 | 10,00 | 10,00 |
| F10 * | 0,00 | 0,00 | 10,00 | 10,00 |
| F11 * | 0,00 | 0,00 | 10,00 | 10,00 |

* Pontos centrais.

Utilizando um delineamento de superfície de resposta, o polinômio de segundo grau (Equação 3) foi calculado pelo programa Statistic 7.0 (Stat Inc, Minneapolis, MN, USA), para estimar o comportamento da variável dependente, segundo o modelo gerado. Os dados gerados foram tratados pela ANOVA e Teste de Tuckey para identificar se as alterações nos parâmetros avaliados foram significativas ao nível de 95% de significância.

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_{11} X_1^{\,2} + b_{22} X_2^{\,2} + b_{12} X_1 X_2 \qquad \text{(Equação 3)}$$

Onde:

Y = Variável dependente;

$X_1$ e $X_2$ = Variáveis independentes;

$b_0$ = Termo de compensação;

$b_1$ e $b_2$ = Termos lineares;

$b_{11}$ e $b_{22}$ = Termos quadráticos;

$b_{12}$ = Termo de interação entre as variáveis independentes.

## 3. Resultados e Discussão

As polpas de manga e de acerola que foram usadas para serem incorporadas aos biofilmes de fécula de mandioca como fonte de compostos ativos, contem concentrações substanciais de Carotenóides Totais, Polifenóis Totais e Vitamina C, com teores dentro dos limites estabelecidos para estas frutas, portanto sendo fontes de compostos antioxidantes, (Tabela 2).

**Tabela 2:** Concentrações de Carotenóides Totais (µg/g), Polifenóis Totais (mg/g) e Vitamina C (mg/100g) nas polpas industrializadas de manga e acerola.

| Parâmetros | Valores obtidos | | Valores referenciais | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Polpa de Manga | Polpa de Acerola | Polpa de Manga | Polpa de Acerola | Fontes |
| **Carotenóides Totais** | 41,27 | 22,39 | 7,9 a 36,5 | 9,4 a 30,9 | SILVA (2001); FONTES (2002); ROSSO (2006) |
| **Polifenóis Totais** | 2,47 | 9,86 | 0,9 a 5,44 | 5,80 a 29,81 | KUSKOSKI et. al., (2006); MELO et al., (2008); |
| **Vitamina C** | 37,04 | 821,12 | 15,29 a 58,52 | 470,24 a 1.191 | ARAUJO et. al., (2006); MENDES et al., (2009); OLIVEIRA et al., (1999) |

### 3.1 Monitoramento da estabilidade dos aditivos incorporados nas diferentes formulações de biofilmes durante armazenamento do produto embalado

Os resultados no dia 0 de armazenamento mostram que a formulação F1, que contém as menores concentrações de aditivos (2,9% de polpa de manga e 2.9% de polpa de acerola), apresenta os menores teores de CT (31,15 µg/g) e de PT (89,17mg/g). A formulação F4 que contém as maiores concentrações de ambos os aditivos (17% de polpa de manga e 17% de polpa de acerola), apresenta os maiores teores de CT (70,56 µg/g), e a formulação F8 (20% de polpa de acerola e 10% de polpa de manga) contém os maiores teores de PT (168,80 mg/g) ($p<0,05$). A concentração de VC foi menor na formulação F7 (6,54 mg/100g) e apresentou seu máximo na formulação F8 (174,23 mg/100) ($p>0,05$) (Figura 1).

Quando comparadas, as formulações contendo apenas polpa de manga (F7) e somente polpa de acerola (F5), observa-se que a concentração de CT é maior na formulação F7 (44,22

µg/g), e que as concentrações de PT e VC são maiores na formulação F5 (121,24 mg/g) ($p<0,05$), (94,34 mg/100g) ($p>0,05$) respectivamente (Figura 1).

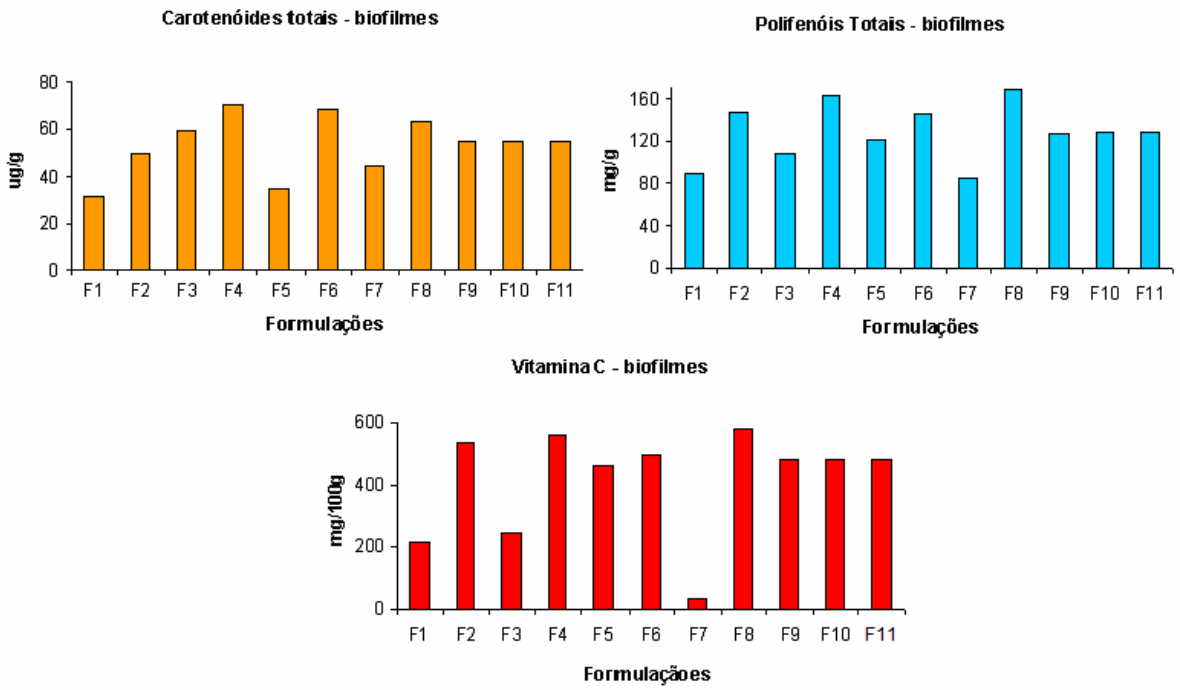



**Figura 1:** Conteúdo de Carotenóides Totais, Polifenóis Totais e de Vitamina C das diferentes formulações de biofilmes antes do armazenamento do azeiete de dendê.

As 11 formulações de biofilmes de fécula de mandioca com diferentes teores de polpa de manga e de acerola foram usadas para armazenar azeite de dendê por 45 dias. As amostras de biofilmes e azeite de dendê foram monitoradas nos dias 7, 15, 30 e 45 dias.

Após 45 de armazenamento, as amostras das formulações de biofilmes apresentaram perdas nos CT, PT e VC variando de 24,53 a 43,60%, 17,80 a 36,12% e 69,50 a 85% respectivamente, (Tabela 3), demostrando que mesmo após 45 dias de armazenamento os compostos dos aditivos permaneceram viáveis nos biofilmes. A formulação F1 apresentou a menor redução no conteúdo de CT e PT após 45 dias de armazenamento do produto embalado (azeite de dendê) de todas as amostras de biofilmes (7,64 µg/g, 24,53% e 15,87 mg/g, 17,80% respectivamente), enquanto a formulação F4 apresentou a maior redução dos antioxidantes (30,76 µg/g, 43,60% e 48,74 mg/g, 36,12% respectivamente) ($p <0,05$), indicando que, quanto maior a concentrações de aditivos, maior a perda de compostos antioxidantes durante armazenamento (tabela 3). O inverso foi constatado com relação aos teores de VC, a formulação F1 apresentou o maior percentual de perda (85%) enquanto que a formulação F4 apresentou o menor percentual (69,50%) ($p>0,05$). Comparando as formulações F7 e F5,

observa-se que a formulação F7 apresentou uma maior redução no conteúdo de CT (11,67 µg/g, 26,38%) ($p<0,05$), do que a formulação F5 (8,55 µg/g, 24,85%), enquanto que o inverso ocorreu com relação às reduções de PT e VC, (Tabela 3).

**Tabela 3:** Redução nos dos teores de Carotenóides Totais (CT) em µg/g e em percentual e de Polifenóis Totais (PT) em mg/g e em percentual das 11 formulações de biofilmes durante armazenamento do produto embalado. Redução no teor de Vitamina C (VC) em mg/g e em percentual das 11 formulações de biofilmes após 45 dias de armazenamento do produto embalado.

| *F | **Biofilmes** | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **Redução CT µg/g (%)** | | | | **Redução PT mg/g (%)** | | | | **Redução VC mg/100g (%)** |
| | **7** | **15** | **30** | **45** | **7** | **15** | **30** | **45** | **45** |
| F1 | 1.42$^{a}$ (4.55) | 3.07$^{a}$ (9.86) | 5.63$^{f}$ (18.06) | 7.64$^{a}$ (24.53) | 5.08$^{e}$ (5.70) | 9.88$^{e}$ (11.08) | 12.14$^{e,f}$ (13.61) | 15.87$^{f}$ (17.80) | 182.63$^{c}$ (85.21) |
| F2 | 2.55$^{c}$ (5.20) | 5.47$^{b}$ (11.17) | 10.04$^{b}$ (20.50) | 13.55$^{b}$ (27.65) | 15.88$^{b}$ (10.75) | 30.05$^{b,c}$ (20.34) | 36.37$^{b,c}$ (24.62) | 44.57$^{b}$ (30.18) | 404.73$^{a}$ (76.03) |
| F3 | 3.96$^{b,d}$ (6.65) | 8.29c (13.93) | 15.10$^{c,d}$ (25.38) | 20.56$^{c,e}$ (34.56) | 6.43$^{a}$ (6.00) | 12.47$^{e}$ (11.64) | 15.31$^{a,e}$ (14.29) | 19.90$^{d}$ (18.58) | 175.52$^{c}$ (72.12) |
| F4 | 6.32$^{d}$ (8.95) | 12.23$^{c,d}$ (17.33) | 22.73$^{b,c}$ (32.21) | 30.76$^{e}$ (43.60) | 21.75$^{d}$ (13.40) | 40.58$^{d}$ (25.00) | 48.74$^{d}$ (30.03) | 58.62$^{c}$ (36.12) | 386.86$^{a,b}$ (69.50) |
| F5 | 1.58$^{e}$ (4.60) | 3.46$^{e}$ (10.04) | 6.30$^{e,f}$ (18.31) | 8.55$^{f}$ (24.85) | 11.19$^{c}$ (9.23) | 21.35$^{b}$ (17.61) | 25.94$^{b}$ (21.40) | 32.23$^{b}$ (26.59) | 369.38$^{b}$ (80.42) |
| F6 | 5.58$^{d}$ (8.20) | 11.40$^{d}$ (16.74) | 20.70$^{d}$ (30.39) | 27.81$^{c}$ (40.83) | 17.45$^{b,d}$ (12.03) | 32.79$^{c}$ (22.61) | 39.53$^{c,d}$ (27.26) | 47.97$^{c,e}$ (33.08) | 346.86$^{b}$ (69.90) |
| F7 | 2.17$^{a}$ (4.90) | 4.73$^{e}$ (10.70) | 8.60$^{a,e}$ (19.45) | 11.67$^{d}$ (26.38) | 3.75$^{a}$ (4.41) | 7.33$^{a}$ (8.63) | 9.04$^{f}$ (10.64) | 12.39$^{a}$ (14.57) | 23.20$^{d}$ (78.21) |
| F8 | 4.83$^{b}$ (7.65) | 9.96$^{b,c}$ (15.78) | 18.09$^{b,c}$ (28.66) | 24.40$^{b}$ (38.65) | 20.42$^{d}$ (12.10) | 38.38$^{c,d}$ (22.74) | 46.20$^{b,c}$ (27.37) | 56.01$^{e}$ (33.18) | 406.53$^{a}$ (70.31) |
| F9(c) | 3.57$^{e,f}$ (6.55) | 7.44$^{f}$ (13.65) | 13.61$^{f}$ (25.91) | 18.51$^{f}$ (33.97) | 8.86$^{e,f}$ (7.04) | 17.11$^{c}$ (13.58) | 20.94$^{e,f}$ (16.63) | 26.73$^{f,g}$ (21.23) | 351.99$^{b}$ (73.14) |
| F10(c) | 3.70$^{f}$ (6.80) | 7.71$^{f}$ (14.16) | 14.02$^{f}$ (25.75) | 19.12$^{f}$ (35.11) | 9.81$^{c,f}$ (7.73) | 18.86$^{c}$ (14.86) | 23.03$^{c,f}$ (18.15) | 29.11$^{g}$ (22.95) | 351.41$^{b}$ (73.20) |
| F11(c) | 3.27$^{f}$ (6.00) | 7.17$^{f}$ (13.14) | 13.66$^{f}$ (25.04) | 18.77$^{d,f}$ (34.41) | 9.30$^{e,f}$ (7.34) | 17.93$^{c}$ (14.14) | 21.92$^{e,f}$ (17.29) | 27.86$^{f}$ (21.98) | 354.35$^{b}$ (73.40) |

* Formulações, $X_1$ e $X_2$: Concentrações das Polpas de Manga e Acerola na formulação dos biofilmes respectivamente, (c): Pontos Centrais. Valores que apresentam a mesma letra, numa mesma coluna, não apresentam diferenças significativas ($p>0,05$) pelo Teste de Tukey.

A incorporação de aditivos naturais à embalagem biodegradáveis já foi realizada ( GRISI, 2008; SILVA, 2009).

O mesmo comportamento foi relatado por GRISI (2008), ao embalar óleo de soja com biofilmes de fécula de mandioca contendo o fruto do dendê e azeite de dendê como aditivos antioxidantes. Os autores relatam que 90 dias de armazenamento resultou numa perda no teor de CT dos biofilmes que variou de 79,90 a 99,60%.

A redução dos teores de VC das diferentes formulações de biofilmes entre o dia 0 e 45 não apresentou diferença significativa ($p>0,05$), (Tabela 3).

WESSLING et al. (2000) relata a adição do antioxidante tocoferol em poli-etileno de baixa densidade (PEBD), utilizando como controle filmes com BHT. O BHT foi completamente degradado na embalagem em apenas uma semana, e o tocoferol, após quatro semanas de estocagem.

O tratamento dos dados experimentais durante estocagem do azeite de dendê nas diferentes formulações de fécula de mandioca incorporados com as polpas de manga e acerola que apresentaram diferença significativa após os 45 dias de armazenamento (CT e PT), resultaram em equações polinomiais de primeira e segunda ordem respectivamente, representadas pelas equações dos modelos para as reduções de Carotenóides Totais (CT µg/g) e Polifenóis Totais (PT mg/g) dos biofilmes, em função das variáveis polpa de manga (%, $X_1$), polpa de acerola (%, $X_2$) e a interação entre elas ($X_1$ $X_2$) (tabela 4). De acordo com as equações observa-se que as reduções nas concentrações de CT das formulações dos biofilmes é linear a concentração de polpas de manga e de acerola e também da interação entre ambas as variáveis independentes ($X_1X_2$). No entanto, as reduções nas concentrações de PT depende tanto linear quanto quadraticamente das concentração de polpas de manga e de acerola e também da interação entre ambas as variáveis independentes ($X_1X_2$). Os Gráficos de Paretos (Figura 2 e 3) foram plotados para verificar a influência dos efeitos significativos das variáveis independentes (polpas de manga e de acerola) sobre as variáveis dependentes (reduções nos teores de CT e PT).

**Tabela 4:** Equações das retas com as coeficientes de correlação ($R^2$) para as reduções nos teores de Carotenóides Totais (CT) e Polifenóis Totais (PT) durante os 45 dias de armazenamento.

| Parâmetros | Equações da Reta | $R^2$ |
|---|---|---|
| Redução CT dia 7 | $CT = 3,60 + 1,45X_1 + 0,86X_2 + 0,22\ X_1X_2$ | 0,88 |
| Redução CT dia 15 | $CT = 7,56 + 2,90X_1 + 1,71X_2 + 0,38\ X_1X_2$ | 0,88 |
| Redução CT dia 30 | $CT = 13,76 + 5,31X_1 + 3,18X_2 + 0,80\ X_1X_2$ | 0,89 |
| Redução CT dia 45 | $CT = 3,42 + 0,92X_1 + 0,53X_2 + 0,021\ X_1\ X_2$ | 0,87 |
| Redução PT dia 7 | $PT = 9,32 + 2,00X_1 + 2,26X_1^2 + 6,21X_2 + 2,26X_2^2 + 1,12X_1X_2$ | 0,86 |
| Redução PT dia 15 | $PT = 17,96 + 3,66X_1 + 4,12X_1^2 + 11,52X_2 + 2,01X_2^2 + 1,98X_1X_2$ | 0,86 |
| Redução PT dia 30 | $PT = 21,96 + 4,34X_1 + 4,87X_1^2 + 13,77X_2 + 2,32X_2^2 + 2,$ | 0,88 |
| Redução PT dia 45 | $PT = 27,99 + 5,03X_1 + 5,44X_1^2 + 16,13X_2 + 2,49X_2^2 + 2,50X_1X_2$ | 0,86 |

$X_1$ = % polpa de manga, $X_2$ = % polpa de acerola, $X_1X_2$ = interação polpa de manga com polpa de acerola.

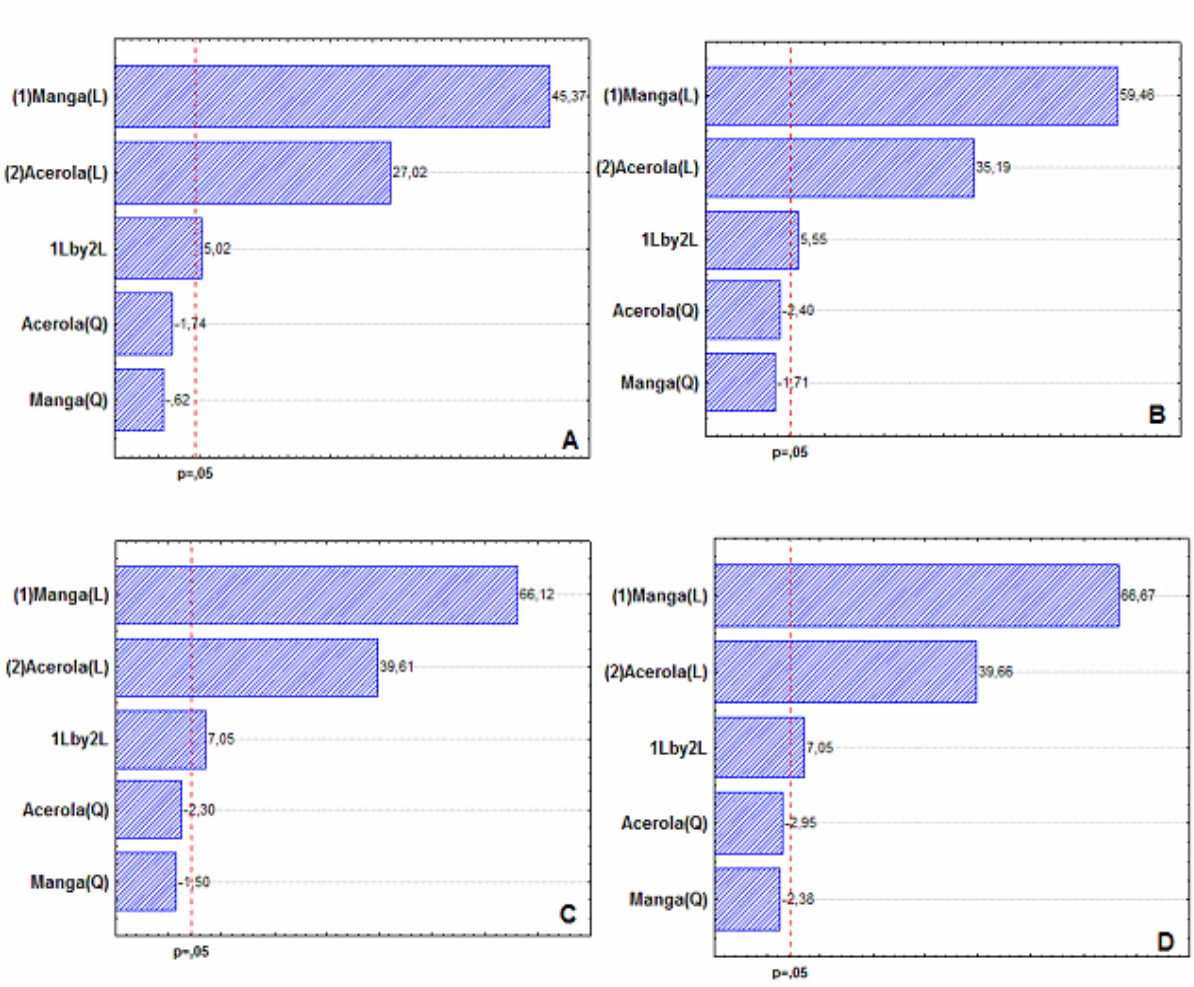



**Figura 2.** Gráficos de Pareto para a redução nos teores de carotenóides totais nos biofilmes nos dias 7(A), 15 (B), 30 (C) e 45 (D) dias de armazenamento respectivamente

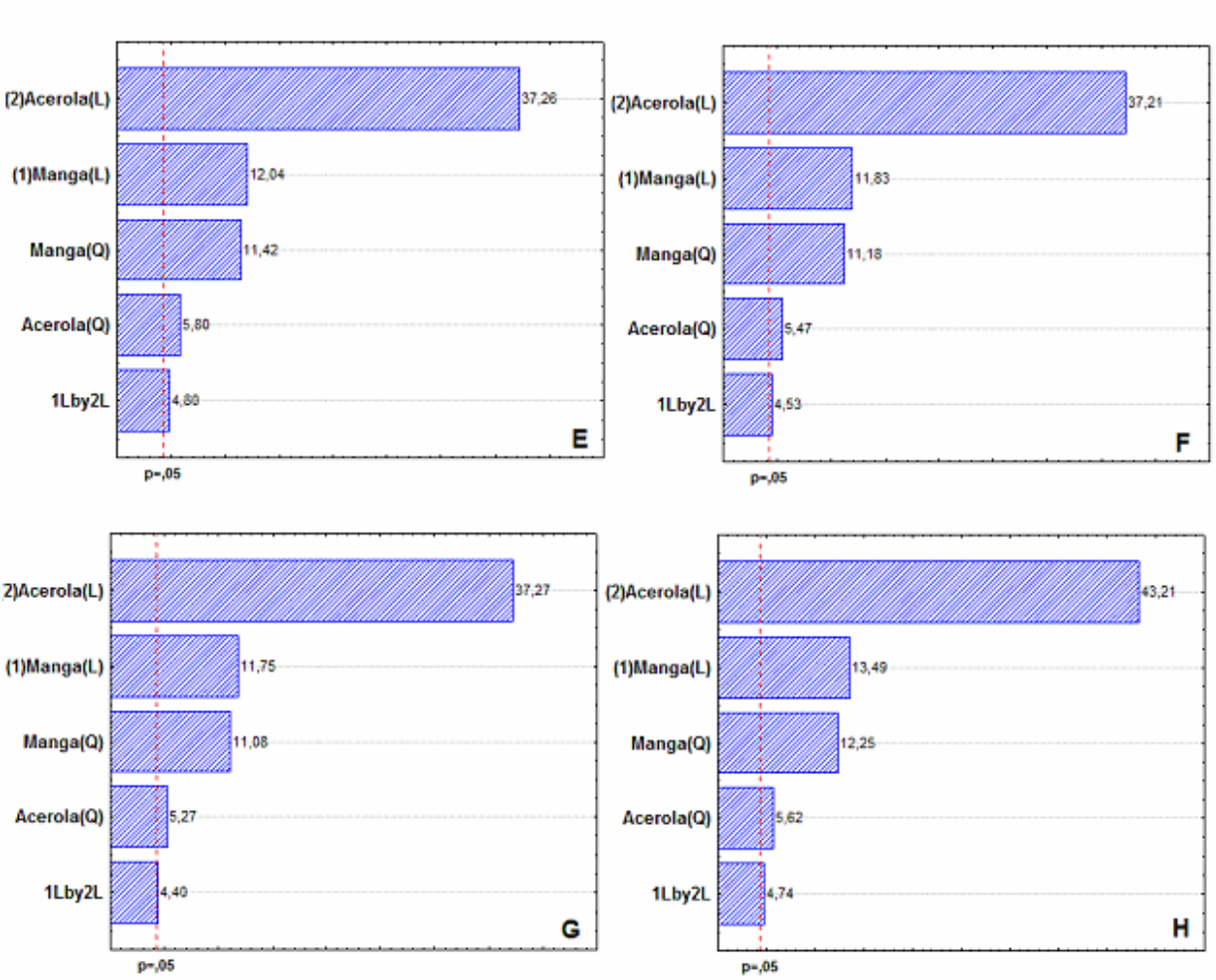



**Figura 3.** Gráficos de Pareto para a redução nos teores de polifenóis totais nos biofilmes nos dias 7(E), 15 (F), 30 (G) e 45 (H) dias de armazenamento respectivamente.

A Figuras 4 representa os gráficos das superfícies de resposta para as diminuições dos teores de CT e PT dos biofilmes após 45 dias de armazenamento respectivamente. Através da análise dos gráficos observa-se que os pontos de máxima reduções de CT e PT ocorrem em pontos distintos com diferentes teores de incorporação de polpa de manga e de acerola.

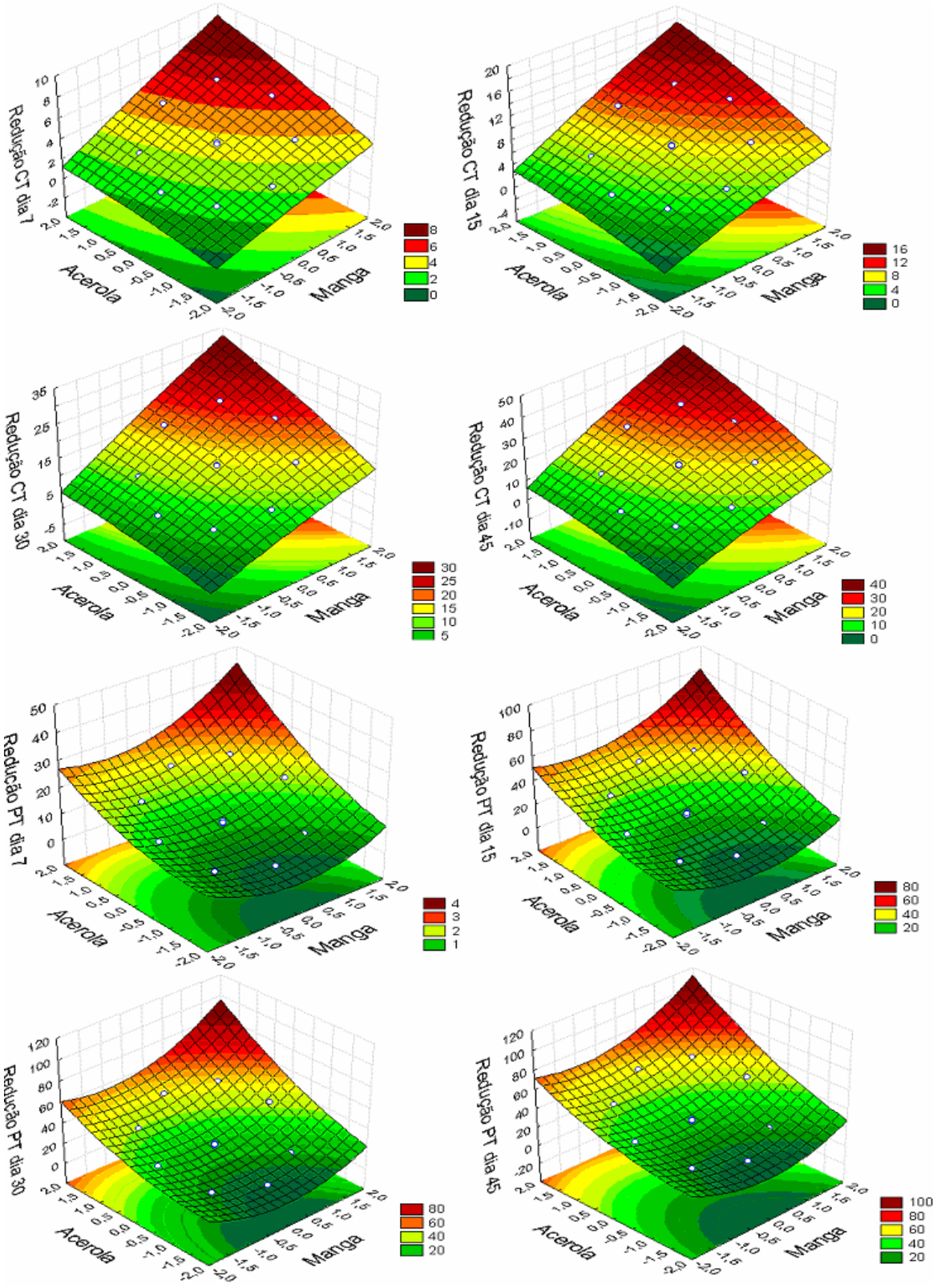



**Figura 4:** Superfícies de resposta das reduções dos teores de Carotenóides Totais (CT) e Polifenóis Totais (PT) dos biofilmes em função das concentrações de polpas de manga e de acerola nos dias 7, 15, 30 e 45 dias de estocagem do azeite de dendê

### 3.2 Monitoramento da estabilidade do produto embalado nos biofilmes e nos controles durante armazenamento

Como esperado, após os 45 dias de armazenamento, o produto embalado (azeite de dendê) nas diferentes formulações de biofilmes (F1 a F11) apresentaram uma diminuição no teor inicial de carotenóides totais e um aumento no índice de peróxido. O azeite de dendê embalado nos biofilmes com os aditivos (polpas de manga e acerola), apresentou um menor aumento no índice de peróxido ($p<0,05$) quando comparados aos apresentados pelo produto embalado com os três controles, indicando a eficácia das polpas como aditivos com ação antioxidante (Tabela 5, Figura 5).

Quando comparados os resultados das 11 formulações entre si, constata-se que o azeite de dendê embalado na formulação F1 apresentou um maior aumento no IP (64,27%) e o azeite de dendê embalado na formulação F4 um menor aumento no IP (36,12%), ($p<0,05$), (Tabela 5, Figura 5). A formulação F7 (somente polpa de manga) apresenta um aumento no índice de peróxidos do produto embalado menor (61,28%) do que o embalado na formulação F5 (somente polpa de acerola), (63,69%), ($p <0,05$) (Tabela 5).

Os resultados também indicam que mesmo sem os aditivos antioxidantes, os filmes de fécula de mandioca têm um efeito protetor maior da oxidação do azeite ($p <0,05$) quando comparado aos filmes de PEBD. Estes resultados mostram que os filmes de fécula de mandioca podem representar uma barreira mais eficaz ao oxigênio do que os filmes de PEBD.

Com relação aos teores de CT do produto embalado nas diferentes formulações de biofilmes com incorporação de polpa de manga e de acerola os resultados não apresentaram diferença significativa entre si ($p>0,05$). No entanto, observa-se que a formulação F4 apresentou menor percentual de redução (20,97 %) e a formulação F1 o maior (27,14 %), (Tabela 5).

**Tabela 5:** Aumentos nos teores de Índice de Peróxido (IP) em meq/kg e em percentual e redução de Carotenóides Totais (CT) em µg/g e em percentual do azeite de dendê embalado nas diferentes formulações de biofilmes durante armazenamento. Aumento dos teores de Hexanal (HE) em mg/mL e em percentual e de Dienos Conjugados (DC) em mg/100g e em percentual, após 45 dias de armazenamento.

| *F | Produto Embalado (azeite de dendê) | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Redução CT µg/g (%) | | | | Aumento IP meq/kg (%) | | | | Aumento HE µg/mL (%) | Aumento DC mg/100g (%) |
| | 7 | 15 | 30 | 45 | 7 | 15 | 30 | 45 | 45 | 45 |
| C1 | 21.50[a,b] (4.35) | 56.40[a] (12.27) | 85.89 [a] (19.96) | 117.64[a] (29.50) | 7.66 [a,b] (32.72) | 10.81 [a] (46.18) | 15.31 [a] (65.37) | 21.53 [a] (91.93) | 4.38[a] (297.96) | 31.80[a] (25.54) |
| C2 | 33.70[c] (6.98) | 60.48[a] (13.28) | 102.57 [b] (24.81) | 149.91[b] (40.92) | 9.14 [b] (39.05) | 18.14 [b] (77.48) | 62.11 [b] (265.23) | 85.10 [b] (363.41) | 19.93[b] (1355.78) | 58.70[b] (47.15) |
| C3 | 56,00[d] (12.17) | 79.10[b] (18.10) | 153.90 [c] (42.48) | 218.91[c] (73.63) | 28.89 [c] (123.39) | 38.28 [c] (163.47) | 102.69 [c] (438.54) | 150.07 [c] (640.87) | 31.54[c] (2145.58) | 134.85[c] (108.31) |
| F1 | 21.66[a,e,f,g] (4.37) | 51.00[c,d] (10.93) | 84.93 [e,h,i] (19.63) | 110.47[e,h,i] (27.14) | 4.49 [a,e] (19.90) | 7.31 [a,d] (32.37) | 10.57 [a] (46.80) | 14.51 [a,e] (64.27) | 0.56[d] (37.33) | 14.40[d] (11.39) |
| F2 | 15.52[a,e,f,g] (3.12) | 41.42[c] (8.79) | 73.18 [e,h,i] (16.66) | 96.96[d,i] (23.33) | 4.18 [d,e] (18.50) | 6.79 [a,d] (30.05) | 9.80 [a] (43.38) | 13.44 [d,e] (59.51) | 0.37[d] (24.50) | 12.80[d] (10.17) |
| F3 | 18.98[b,e,g] (3.47) | 48.77[d,e] (9.43) | 77.61[e,f] (15.89) | 105.50[d,i] (22.90) | 3.52 [d] (16.38) | 5.53 [d] (25.69) | 7.82 [a] (36.37) | 10.61 [d] (49.32) | 0.36[d] (24.00) | 8.80[e] (7.02) |
| F4 | 14.02[g] (2.86) | 38.74[e] (8.33) | 67.32 [f,g,i] (15.42) | 87.35[f] (20.97) | 2.22 [d] (10.00) | 3.56 [d] (16.05) | 5.10 [a] (23.01) | 7.01 [d] (31.62) | 0.25[d] (16.45) | 5.20[e] (4.14) |
| F5 | 18.98[a,e,f,g] (4.15) | 46.70[a,f] (10.87) | 76.76[a,c] (19.22) | 100.90[a,d] (26.88) | 4.29 [a,d,e] (19.70) | 6.96 [a,d] (31.97) | 10.05 [a] (46.16) | 13.87 [d,e] (63.69) | 0.40[d] (26,14) | 11.20[e,f] (8.89) |
| F6 | 14.49[e,g] (2.96) | 39.29[e] (8.46) | 68.07 [f,g] (15.62) | 87.54[f] (21.03) | 2.56 [d,e] (11.50) | 4.11 [a,d] (18.47) | 5.89 [a] (26.47) | 7.85 [d] (35.32) | 0.30[d] (19.87) | 6.60[e] (5.23) |
| F7 | 18.24[a,e,f,g] (3.58) | 48.21[c] (10.06) | 78.87[d,h,i] (17.58) | 107.13[d,e,i] (25.49) | 4.14 [a,d,e] (19.00) | 6.73 [a,d] (30.90) | 9.72 [a] (44.64) | 13.35[d,e] (61.28) | 0.37[d] (24.34) | 10.50[e,f] (8.32) |
| F8 | 14.26[g] (2.97) | 37.93[e] (8.30) | 64.88[g] (15.08) | 86.75[f] (21.24) | 2.84 [d,e] (12.80) | 4.59 [a,d] (20.70) | 6.60 [a] (29.75) | 9.04 [d] (40.78) | 0.31[d] (19.90) | 6.80[e] (5.35) |
| F9(c) | 14.43[e,g] (3.12) | 38.96[e] (8.91) | 63.44[g] (15.37) | 88.98[f] (22.97) | 3.40 [d,e] (15.80) | 5.47 [a] (25.41) | 7.87 [a] (36.57) | 10.75 [d] (49.96) | 0.35[d] (23.03) | 8.40[e] (6.62) |
| F10(c) | 15.11[a,e,f,g] (3.04) | 39.25 (8.29) | 69.81[f,g,j] (15.77) | 91.68[f,g] (21.79) | 3.55 [d] (15.70) | 5.74 [a] (25.42) | 8.29 [a] (36.71) | 11.31 [d] (50.10) | 0.35[d] (23.18) | 9.20[e] (7.27) |
| F11(c) | 20.92[a,e,f] (3.84) | 47.76[c] (9.21) | 75.96[e,h,j] (15.49) | 91.89[f,g] (21.36) | 3.52 [d,e] (15.60) | 5.69 [a] (25.19) | 8.18 [a] (36.21) | 11.16 [d] (49.42) | 0.36[d] (23.84) | 9.50[e] (7.50) |

*Formulações, (c): Pontos Centrais. Valores que apresentam a mesma letra, numa mesma coluna, não apresentam diferenças significativas (p>0,05) pelo Teste de Tukey.

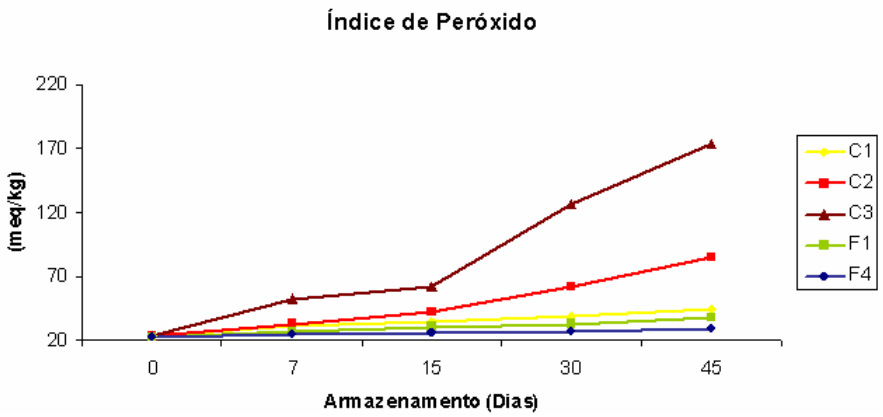



**Figura 5:** Comportamento do aumento do Índice de Peróxido (meq/kg) do azeite de dendê embalados nos biofilmes das formulações F1 (mínima concentração de aditivo) e F4 (maior concentração de ambos os aditivos) e dos controles, C1 (biofilmes sem aditivos), C2 (PEBD) e C3 (produto sem embalagem) após 45 dias de armazenamento.

O aumento no Índice de Peróxidos (PV, meq / kg) do azeite de dendê após durante os 45 dias de armazenamento, em função da incorporação de diferentes teores de polpa de manga (%, X1) e de polpa de acerola (%, X2) nos biofilmes, fornecem equações polinomiais de primeira ordem, (tabela 6). O aumento deste parametro depende tanto da concentração de polpa de manga quanto de acerola, mas não da interação de ambas.

Os Gráficos de Paretos gerados para avaliar os efeitos significativos das variáveis independentes (polpas de manga e de acerola) sobre as variáveis dependentes (aumento IP) e os gráficos das superfícies de resposta para os aumentos do índice de peróxidos do produto embalado (azeite de dendê) nas diferentes formulações de biofilmes durante os 45 dias de armazenamento, estão representados na figura 6. As superfícies de resposta indicam que o ponto de máximo aumento do IP é o de mínima concentração de polpas de manga e de acerola e o ponto de mínimo aumento e o de máxima concentração de ambas as polpas.

**Tabela 6:** Equações das retas com as coeficientes de correlação ($R^2$) para as reduções nos teores de Carotenóides Totais (CT) e Polifenóis Totais (PT) durante os 45 dias de armazenamento.

| **Parâmetros** | **Equações da Reta** | **$R^2$** |
|---|---|---|
| Aumento IP dia 7 | $IP = 3,48 - 0,67X_1 - 0,43X_2 - 0,24\ X_1X_2$ | 0,87 |
| Aumento IP dia 15 | $IP = 5,63 - 1,13X_1 - 0,68X_2 - 0,36$ | 0,88 |
| Aumento IP dia 30 | $IP = 8,11 - 1,66X_1 - 0,98X_2 - 0,48\ X_1X_2$ | 0,87 |
| Aumento IP dia 45 | $IP = 11,07 - 2,35X_1 - 1,34X_2 - 0,63\ X_1X_2$ | 0,87 |

$X_1$ = % polpa de manga, $X_2$ = % polpa de acerola, $X_1X_2$ = interação polpa de manga com polpa de acerola.

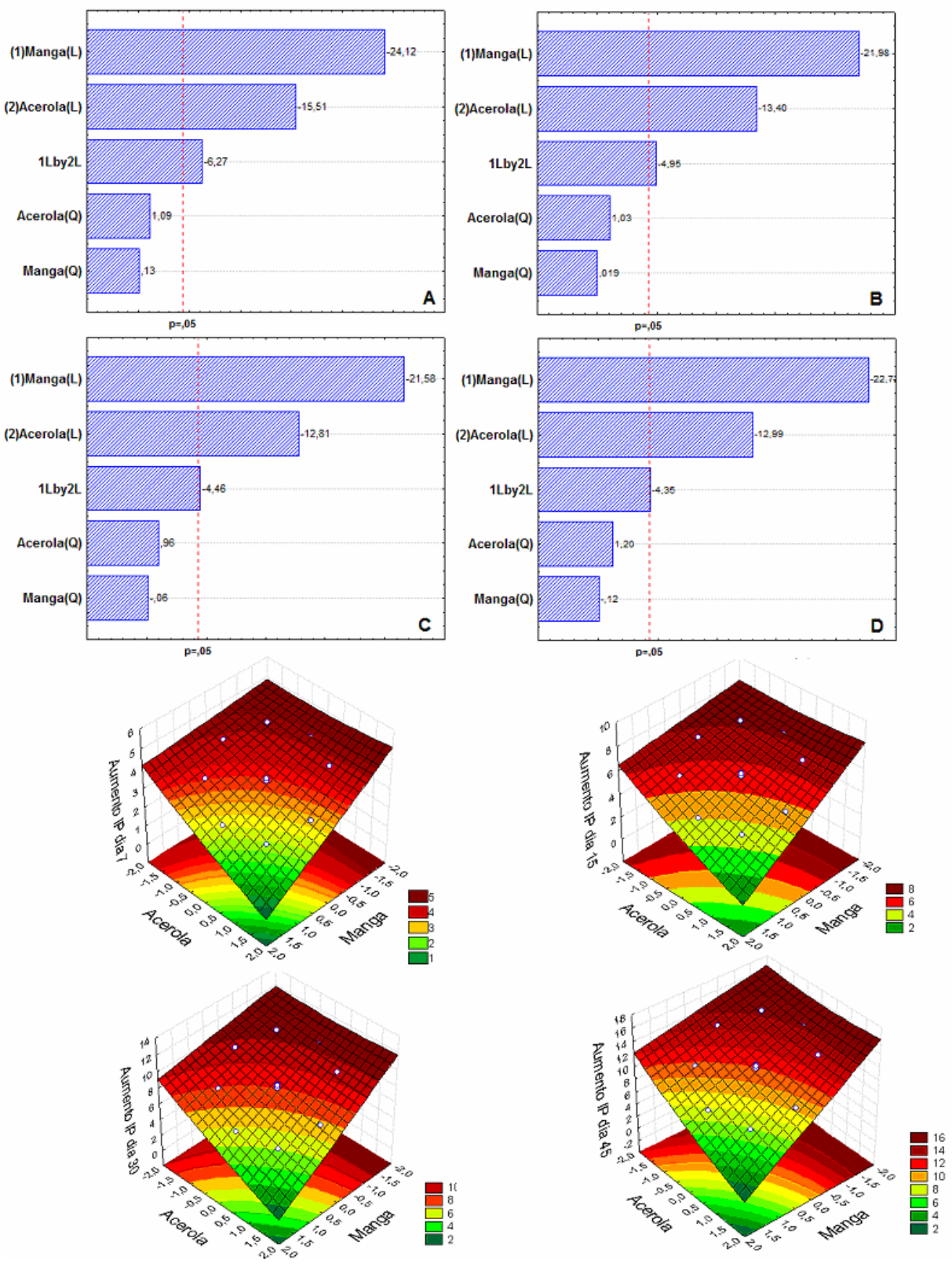



**Figura 6.** Gráficos de Pareto para o aumento no índice de peróxido do azeite de dêndе embalado nos biofilmes nos dias 7(A), 15 (B), 30 (C) e 45 (D) dias de armazenamento e Superfícies de resposta para o aumento do Índice de Peróxido em função das concentrações de polpas de manga e de acerola após 45 dias.

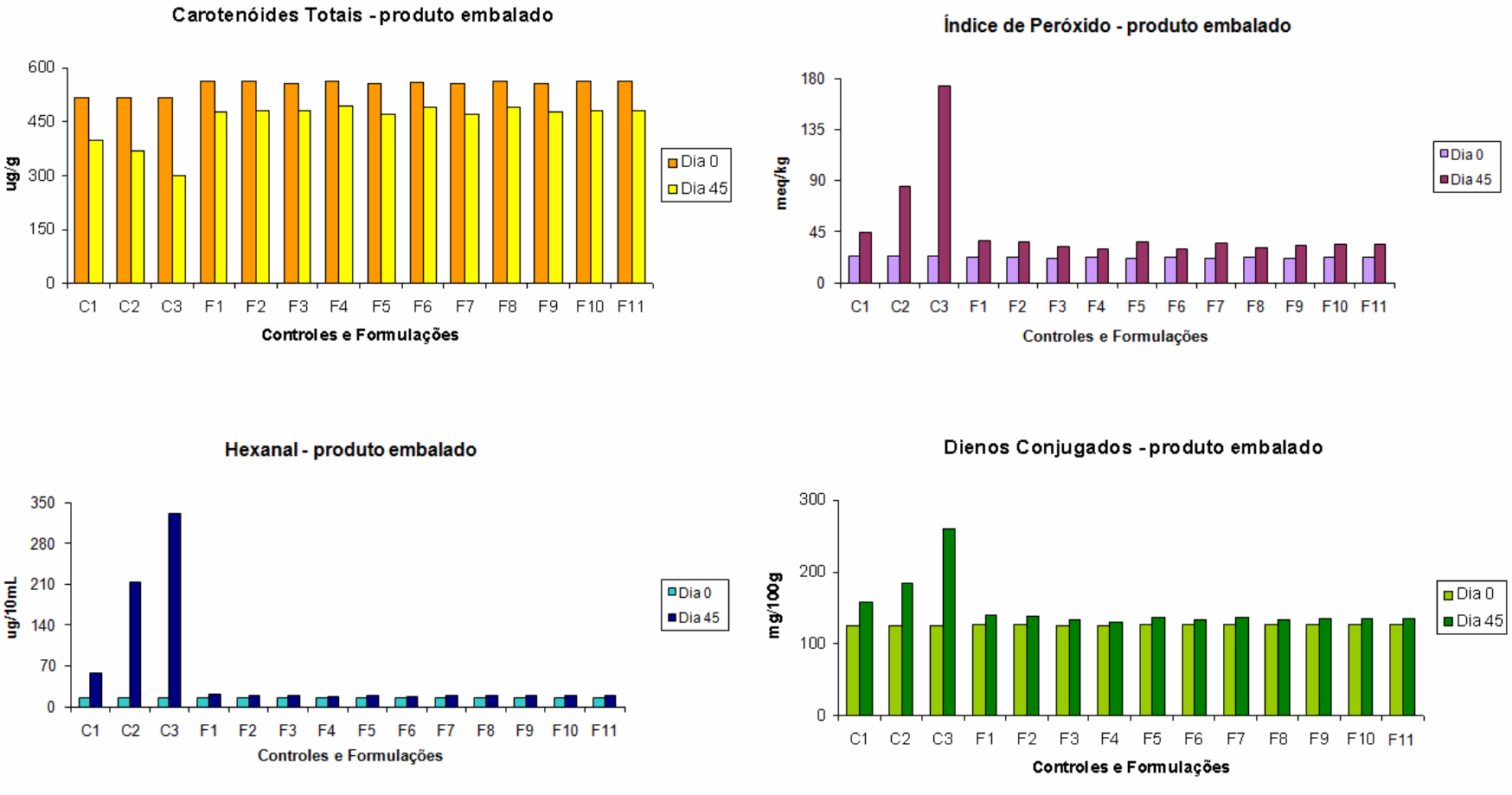



**Figura 7:** Teor de Carotenóides Totais (µg/g), Índice de Peróxido (meq/kg), Hexanal (ug/10mL) e Dienos Conjugados (mg/100g) do azeite de dendê embalado nas formulações de biofilmes e nos controles C1 (biofilme sem antioxidante), C2 (PEBD) e C3 (sem embalagem), após 45 dias de armazenamento.

Os teores de HE e DC do produto embalado nas diferentes formulações de biofilmes, também não apresentaram diferença significativa ($p>0,05$) durante armazenamento. Entretanto, constata-se que após 45 dias de estocagem, o produto embalado em todas as formulações de biofilmes com diferentes incorporações de polpas de manga e de acerola apresentou um menor aumento no teor de HE e DC conjugados quando comparados com os três controles ($p<0,05$) (Tabela 5, Figura 7).

### 3.3 Correlação entre os parâmetros das formulações de biofilmes e do produto embalado durante o armazenamento

Quando comparados os resultados das 11 formulações entre si, observa-se que o azeite de dendê embalado na formulação F1 (menores concentrações de ambos aditivos) apresentou um maior aumento no IP (64,27%) e, o azeite de dendê embalado na formulação F4 (maiores concentrações de ambos aditivos) apresentou um menor aumento no IP (31,62%), ($p<0,05$), demonstrando que à medida que aumenta a concentração dos compostos ativos incorporados, na embalagem, aumenta a proteção contra a oxidação do produto embalado (Tabela 5, Figura 5).

Os carotenóides podem desativar o oxigênio singlete de duas maneiras, reagindo com ele e formando produtos de oxidação (processo químico), ou dissipando a energia adquirida pelo oxigênio singlete na forma de calor (processo físico) e, desta forma, fazendo o oxigênio voltar ao estado fundamental. Esta segunda maneira é a que preferencialmente ocorre (STRATTON et al., 1993). É possível observar que o azeite de dendê embalado na formulação F7 (somente polpa de manga) apresenta um aumento no índice de peróxidos menor (61,28%) do que o apresentado pelo produto embalado na formulação F5 (somente polpa de acerola), (63,69%), o que mostra que os compostos ativos presentes na polpa de manga têm um efeito protetor contra a oxidação lipídica mais efetivo do que os da polpa de acerola, ($p <0,05$) (Tabela 5). Supõe-se que estes resultados demonstram um maior efeito antioxidante dos carotenóides frente aos polifenóis e vitamina C, uma vez que, o teor de carotenóides totais oriundos da polpa de manga (41,27 µg/g) é maior do que o teor da polpa de acerola (22,39 µg/g) e os teores de polifenóis e vitamina C são maiores na polpa de acerola (98,63 mg/100g e 821,12 mg/100g), respectivamente, quando comparados aos da polpa de manga (24,77 mg/100g e 37,04 mg/100g) respectivamente.

Com relação aos teores de carotenóides totais do produto embalado, (Figura 7) os resultados obtidos indicam que o biofilme que contém a maior concentração de ambos os

aditivos (F4), protege mais os carotenóides totais do produto embalado, quando comparado com o biofilme com o menor incorporação (F1) ou sem adição de compostos ativos (controles), ($p < 0,05$) (Tabela 5). Resultados semelhantes são relatados por GRISI et al. (2008), ao embalar óleo de soja em biofilmes de fécula de mandioca contendo teores máximos de azeite de dendê e fruto do dendê, resultaram em menores perdas no teor de carotenóides totais do produto embalado, indicando que as amostras contendo maiores teores de antioxidantes apresentam também maior estabilidade contra a oxidação.

Os resultados do monitoramento dos parâmetros do produto embalado confirmam os resultados obtidos para os parâmetros dos biofilmes, pois o percentual de redução dos teores de CT do produto embalado na amostra F7 (25,49%) após 45 dias de armazenamento é menor do que na formulação F5 (26,88%), sendo possível concluir que provalvelmente a polpa de manga contribui mais para o efeito protetor contra a oxidação do que a polpa de acerola ($p<0,05$) (Tabela 5). A velocidade de oxidação é acelerada com o aumento da concentração de oxigênio, e como o mesmo passa primeiro pela matriz polimérica para depois entrar em contato com o produto embalado, provavelmente, os biofilmes que contém maiores teores dos antioxidantes reagiram mais com o oxigênio, deixando uma menor quantidade de oxigênio reagir com o produto embalado apresentando, portanto, uma maior porcentagem de perda de antioxidantes e menor oxidação do produto.

A figura 8 mostra as correlações lineares entre os diferentes parâmetros avaliados dos biofilmes e do produto embalado ao longo do armazenemento. A tabela 7 os valores dos coeficientes de determinação ($R^2$) para os percentuais de aumento e redução dos parâmetros analisados das formulações dos biofilmes e do produto embalado.

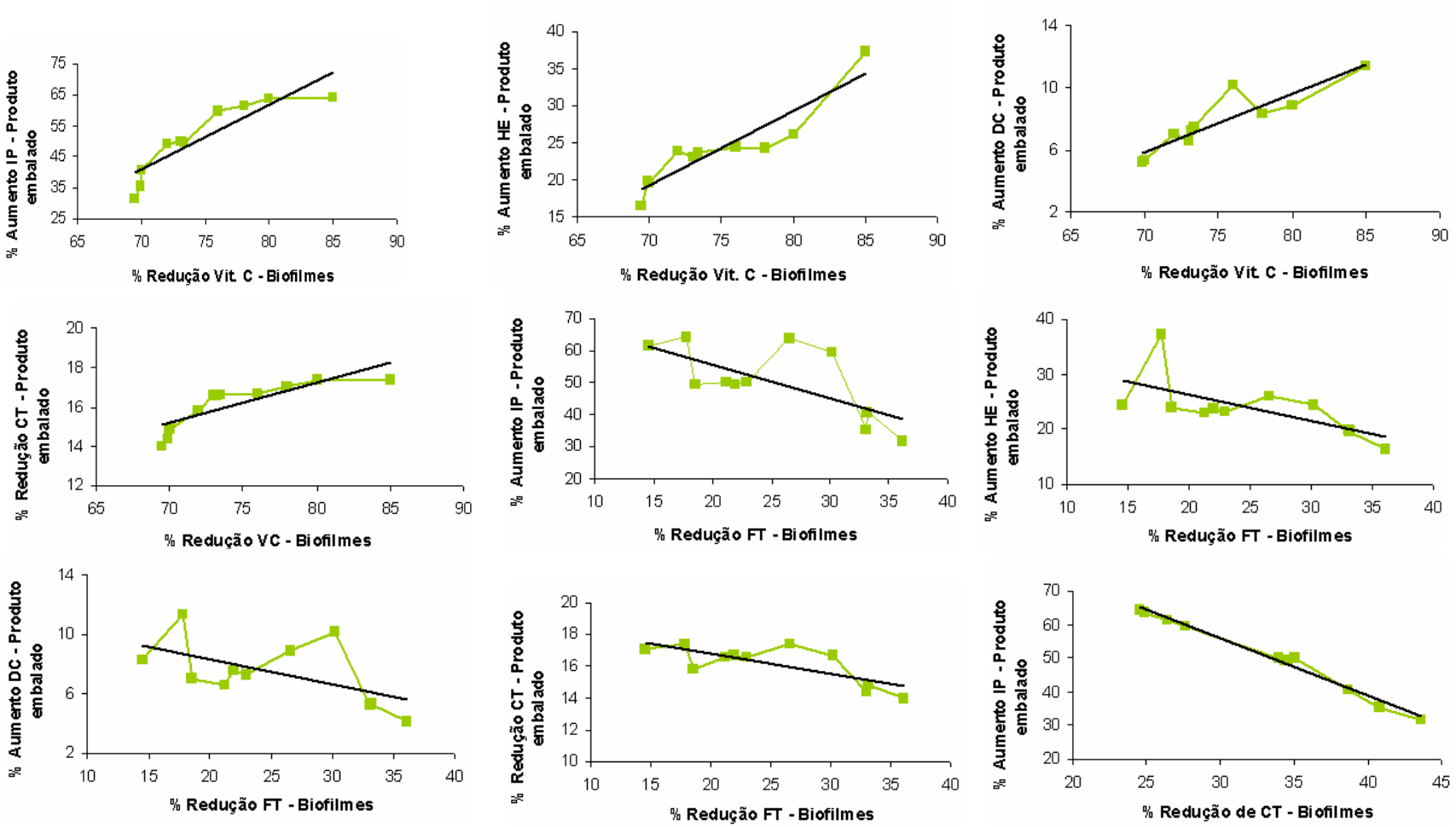
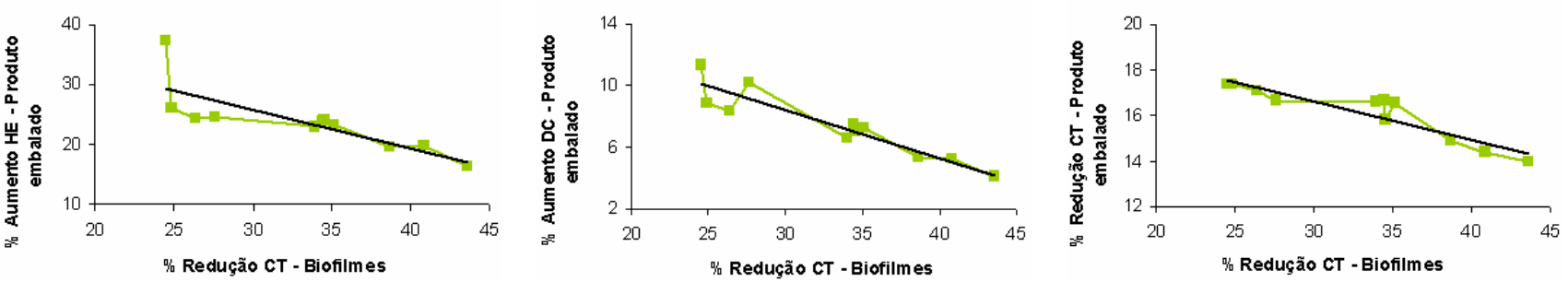



**Figura 8:** Correlações lineares entre percentuais dos parâmetros dos biofilmes: Carotenóides Totais (CT), Fenóis Totais (FT) e Vitamina C (VC) vs os dos produtos embalados nas diferentes formulações, após 45 dias de armazenamento.




Continuação Figura 5.

**Tabela 7:** Valores do coeficiente de determinação ($R^2$) para os percentuais dos parâmetros analisados nas formulações dos biofilmes e no produto embalado, após 45 dias de armazenamento.

| | **Correlação** | **Parâmetros – Biofilmes** | | |
|---|---|---|---|---|
| | | **↓ Carotenóides Totais** | **↓ Polifenóis Totais** | **↓ Vitamina C** |
| **Parâmetros Produto Embalado** | ↑ Índice de Peróxido | - 0,98 | - 0,45 | + 0,80 |
| | ↓ Carotenóides Totais | - 0,84 | - 0,56 | + 0,67 |
| | ↑ Hexanal | - 0,64 | - 0,40 | + 0,84 |
| | ↑ Dienos Conjugados | - 0,86 | - 0,31 | + 0,82 |

Os percentuais de redução de CT e PT dos biofilmes são inversamente proporcionais as diminuições de CT e aos aumentos de IP, HE e DC do produto embalado. Os CT dos biofilmes apresentam maiores correlações com esses parâmetros (64,09 a 98,39%) do que os PT (31,24 a 56,99%) (Figura 8, Tabela 7). Isto mais uma vez confirma a maior eficácia dos CT incorporados aos biofilmes quando comparado aos PT. Portanto, como a polpa de manga é a maior fonte de CT do que a polpa de acerola, os produtos embalados nos biofilmes com os maiores teores desta polpa estão mais protegidos da oxidação. Quanto mais próximo de 1 é o valor de $R^2$ maior é a correlação entre as análises, dessa forma existe uma mais alta correlação (0,9839) entre a redução do percentual dos teores de CT do biofilme e o percentual de aumento do IP do produto embalado (Tabela 7).

Avaliando a interação dos percentuais de redução dos parâmetros monitorados nas formulações dos biofilmes (CT, PT e VC) com os percentuais de aumento do IP do produto embalado, observa-se que à medida que aumentam as perdas de CT e PT nas formulações dos biofilmes ocorre uma redução no aumento do IP do produto embalado, demonstrando que quanto maiores os percentuais de redução dos antioxidantes, menor será o aumento da oxidação, indicando assim, que ao invés do produto a embalagem é quem está sofrendo oxidação (perda de compostos ativos) (Figura 8).

O inverso é constatado com relação à VC, pois à medida que aumenta o percentual de redução nos teores de VC, ocorre um aumento no teor do IP, ou seja, a perda de VC está relacionada com o aumento no IP, demonstrando que de pendendo da concentração possivelmente a VC está atuando como um agente com ação pró-oxidante e não antioxidante. O possível efeito pró-oxidante da Vitamina C já é relatado, uma vez que a mistura ferro/ácido ascórbico é conhecida por gerar radicais –OH, induzindo a peroxidação lipídica. A atividade pró-oxidante do ácido ascórbico no sistema β-caroteno/ácido linoléico, assim como, no método do lipossomo é relatada por HASSIMOTO et al., (2005).

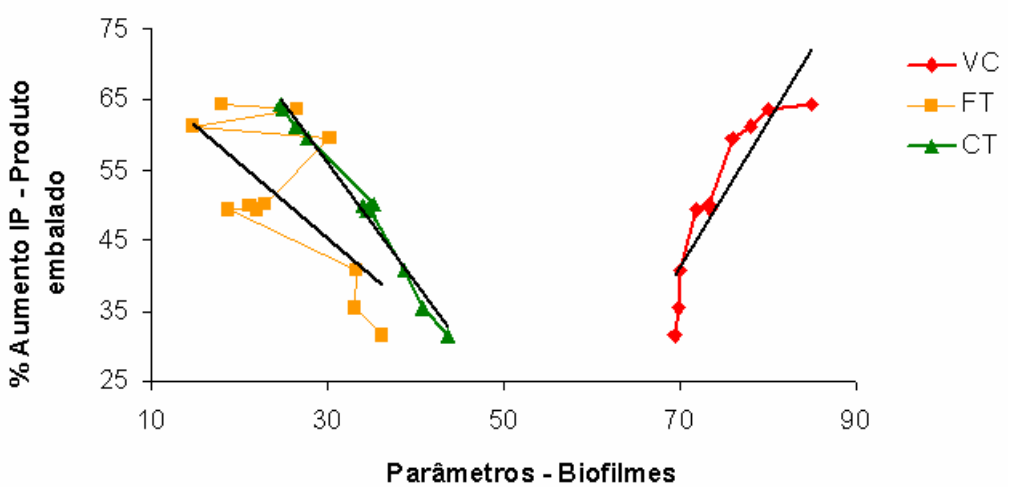



**Figura 9:** Interação dos percentuais de redução dos parâmetros analisados nas formulações dos biofilmes: Carotenóides Totais (CT), Polifenóis Totais (PT) e Vitamina C (VC) com a porcentagem de aumento no teor do IP do produto embalado nas diferentes formulações, após 45 dias de armazenamento.

Enquanto a interação dos percentuais de redução dos CT com o do aumento do IP é de 98%, a interação do IP com PT é 45%, indicando mais uma vez que a redução da oxidação do azeite de dendê está provavelmente muito mais correlacionada com os carotenóides incorporados aos biofilmes (Figura 9).

Portanto os resultados obtidos confirmam a eficácia da incorporação das polpas de manga e de acerola  a biofilmes de fécula de mandioca plastificado com sacarose e açúcar invertido como aditivos ativos.

## 4. Conclusões

O uso de produtos naturais para o desenvolvimento de uma embalagem biodegradável com atividade antioxidante é de grande interesse para a indústria de alimentos. Os resultados apresentados neste trabalho indicam que o desenvolvimento de filmes antioxidantes utilizando polpas de manga e de acerola como fonte de compostos ativos incorporados a matriz de fécula de mandioca é viável e pode ser aplicado em embalagem para alimentos lipídicos. Vale salientar, entretanto, que devido aos altos teores de vitamina C da acerola, a incorporação desta polpa pode atuar como agente pró-oxidante, sugerindo-se que seja incorporada preferencialmente a polpa de manga aos biofilmes. Novos trabalhos poderão testar o efeito da incorporação dos aditivos antioxidantes em outros filmes biodegradáveis, ou em matriz de polímeros sintéticos.

**Referências Bibliográficas**


ALBU, S.; JOYCE, E.; PANIWNIK, L.; LORIMER, J. P.; MASON, T. J. Potential for the use of ultrasound in the extraction of antioxidants from Rosmarinus officinalis for the food and pharmaceutical industry. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 11, p. 261–265, 2004.

AMSTALDEN, L. C.; LEITE, F.; MENEZES, H.C. Identificação e quantificação de voláteis de café através de cromatografia gasosa de alta resolução/espectrometria de massas empregando um amostrador automático de "headspace". **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 21, p. 123-128, 2001.

AOAC. Association of Official Analytical Chemists. **Official Methods of Analysis Cd 8b-90**. 2000.

AOCS. American Oil Chemists Society. **Official method of analysis Ti 1a-64**. Spectrophotometric determination of conjugated dienoic acid. 1993.

ARAUJO, F. M. M.; MORAIS, P. L. D.; DANTAS, L. A. B.; PEREIRA, V. S. S. **I Jornada Nacional da Agroindústria**. 2006, Bananeiras. Avaliação de qualidade de polpas de frutas comercializadas no Estado do Rio Grande do Norte. 2006, 7 p.

ARVANITOYANNIS, I. & BILIADERIS, C. G. Physical properties of polyol-plasticized edible films made from sodium caseinate and soluble starch blends. **Food Chemistry**, v. 62, n. 3, p. 333-342, 1998.

ATOUI, A. K.; MANSOURI, A.; BOSKOU, G.; KEFALAS, P. Tea and herbal infusions: Their antioxidant activity and phenolic profile. **Food Chemistry**, v. 89, p. 27-36, 2005.

BRODY, A. L. What´s active in Active Packaging. **Food Technology**, v. 55, n. 9, 2001.

BROINIZI, P. R. B.; ANDRADE-WARTHA, E. R. S.; SILVA, A. M. O.; NOVOA, A. J. V.; TORRES, R. P.; AZEREDO, H. M. C.; ALVES, R. E.; MANCINI-FILHO, J. Avaliação da atividade antioxidante dos compostos fenólicos naturalmente presentes em subprodutos do pseudofruto de caju (Anacardium occidentale L.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.27, n. 4, p. 902-908, 2007.

CARVALHO, C. R. L.; ROSSETTO, C. J.; MANTOVANI, D. M. B.; MORGANO, A. M.; JOSALBA, J. V. C.; BORTOLETTO, N. Avaliação de cultivares de mangueira selecionadas pelo instituto agronômico de campinas comparadas a outras de importância comercial. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 26, n. 2, p. 264-271, 2004.

DAVIES, B.H. Carotenoids, In: GOODWIN, T.W., Ed. 2. Chemistry and biochemistry of plant pigments. London: Academic Press, London, 1976. p. 38-65.

FONTES, E. A. F. Cinética de alterações químicas e sensoriais em néctar de manga (Mangifera indica L. var. Ubá) durante tratamento térmico.2002. 112p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa - MG.

FUKUMOTO, L. R.; MAZZA, G. Assessing Antioxidant and Prooxidant Activities of Phenolic Compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, p. 3597-3604, 2000.

GRISI, C. Utilização de derivados do dendê (elais guineesis jaquim) em embalagens ativas à base de fécula de mandioca com função antioxidante. 2008, 156 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador – BA.

HASSIMOTO, N. M.; GENOVESE, M. I.; LAJOLO, F. M. Antioxidant activity of dietary fruits, vegetables, and commercial frozen fruit pulps. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 8, p. 2.928-2.935, 2005.

HOTCHKISS, J. Food packaging interactions influencing quality and safety. **Food Additives and Contaminants**, v. 14, p. 601-60, 1997.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos. 4 ed. v.1, 2005.

KAUR, C. & KAPOOR, H. C. Antioxidants in fruits and vegetables - the millennium´s health. **Journal of Food Science and Technology**, v. 36, n. 7, p. 703-725, 2001.

KIRBY, C. J.; WHITTLE, C. J.; RIGBY, N.; COXON, D. T.; LAW, B. A. Stabilization of ascorbic acid by microencapsulation in lipossomes. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 26, p. 437 – 449, 1991.

KUSKOSKI, E. M.; ASUERO, A. G.; MORALES, M. T.; FETT R. Frutos tropicais silvestres e polpas de frutas congeladas: atividade antioxidante, polifenóis e antocianinas. **Ciência Rural**, v. 36, n. 4, p. 1283-1287, 2006.

LOPES, A. S., Pitanga e acerola: estudo de processamento, estabilidade e formulação de néctar misto. 2005. p. 193. Tese (Doutorado em Ciencia de Alimentos ) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP.

LOULI, V.; RAGOUSSIS, N.; MAGOULAS, K. Recovery of phenolic antioxidants from wine industry by-products. **Bioresource Technology**, v. 92, p. 201–208, 2004.

LOURDIN, D.; COIGNARD, L.; BIZOT, H.; COLONNA, P. Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. **Polymers**, v. 38, n. 21, p. 5401-5406. 1997.

MACHADO, C. X., Tomate: O papel do licopeno na proteção antioxidante. 2005. 65 p. Monografia conclusão de curso (Graduação em Ciências Biológicas) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre - RS.

MELO, E. A.; MACIEL, M. I. S.; LIMA, V. L. A. G.; ARAÚJO, C. R. Teor de fenólicos totais e capacidade atioxidante de polpas congeladas de frutas. **Brazilian Journal of Food and Nutrition**. v. 19, n. 1, p. 67-72, 2008.

MENDES, L. M. F.; SILVA, E. F.; MONÇÃO, E. C.; SOUSA, P. B.; SILVA, M. J. M. **II Simpósio de Produtividade em Pesquisa**. 2009, Teresina-PI. Avaliação da qualidade

química das polpas de cajá (S*pondias mombi l.*), e da manga (*Mangifera indica l.*), congeladas consumidas em Teresina. 2009, 6 p.

OLIVEIRA, M. E. B.; BASTOS, S. R.; FEITOSA, T.; BRANCO, M. A. A. C.; SILVA, M. G. G. Avaliação de parâmetros de qualidade físico-químicos de polpas congeladas de acerola, cajá e caju. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 19, n. 3, 1999.

ORDONEZ , J. A. **Tecnologia de alimentos**: componentes dos alimentos e processos. Porto Alegre: Artmed, p. 33-49, 2005.

PASSOTO, J. A.; PENTEADO, M. V. C.; MANCINI-FILHO, J. Activity of β-carotene and vitamin A: A comparative study with synthetic antioxidant. **Food Science Technology**, v. 18, p. 624-632, 1998.

RIBEIRO, M. A.; BERNARDO-GIL, M. G.; ESQUÍVEL, M. M. Melissa officinalis, L.: study of antioxidant activity in supercritical residues. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 21, n. 1, p. 51–60, 2001.

ROESLER, R.; MALTA, L. G.; CARRASCO, L. C.; HOLANDA, R. B.; SOUSA, C. A. S.; PASTORE, G. M. Atividade antioxidante de frutas do cerrado. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 1, p. 53-60, 2007.

ROONEY, M. L. Overview of active food packaging. **Active Food Packaging**. London: Blackie Academic & Professional. London, UK. p. 1-37, 1995.

ROSSO, V. V. Composição de carotenóides e antocianinas em acerola. Estabilidade e atividade antioxidante em sistemas-modelo de extratos antociânicos de acerola e de açaí. 2006. 154 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP.

SHAHIDI, F. Natural Antioxidants: An Overview “in” Natural Antioxidants Chemistry, Health Effects, and Applications. **AOCS**, Champaign, Illinois, p. 1-11, 1996.

SILVA, S. R. Composição de carotenóides de produtos de maracujá, manga e açaí. 2001. 160 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP.

SILVA, S. R. & MERCADANTE, A. Z. Composição de carotenóides de maracujá-amarelo (Passiflora edulis flavicarpa). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, n. 3, p. 254-258, 2002.

SILVA, L. T. Desenvolvimento e avaliação de embalagens biodegradáveis com ação antioxidante contendo café e cacau. 2009. 148p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimento) – Faculdade de Farmácia, Universidade Federal da Bahia, Salvador – BA.

STRATTON, S. P.; SCHAEFER, W. H.; LIEBLER, D. C. Isolation and identification of singlet oxygen oxidation products of β-carotene. **Chemical Research in Toxicology**, v. 6, p. 542-547, 1993.

SWAIN, T. & HILLIS, W. E. The phenolic constituents of Prunus doméstica: The quantitative analysis of phenolic constituents. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 10, p. 63-68, 1959.

VEIGA-SANTOS, P.; OLIVEIRA, L. M.; CEREDA, M. P.; SCAMPARINI, A. R. P. Sucrose and inverted sugar as plasticizer. Effect on cassava starch–gelatin film mechanical properties, hydrophilicity and water activity. **Food Chemistry**, v. 103, p. 255–262, 2007.

VEIGA-SANTOS, P. & SCAMPARINI, A. R. P. Indicador irreversível de temperatura utilizando carboidratos. Patente protocolizada n. 4.315. (INPI). 23/08/2004.

VERMEIREN, L., DEVLIEGHERE, F., VAN BEEST, M., KRUIJF, N., DEBEVERE, J. Development in the active packaging of food. **Trends in Food Science & Tecnology**, v. 10, n. 3, p. 77-86, 1999.

WESSLING, C.; NIELSEN, T.; GIACIN, J. R. Antioxidant ability of BHT and α- tocopherol impregnated LDPE film in packaging of oatmeal. **Journal of the Sciense of Food and Agriculture**, v. 81, p. 194-201, 2000.

ZHENG, W. & WANG, S. Y. Antioxidant Activity and Phenolic Compounds in Selected Herbs. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p. 5165-5170, 2001.

# Capítulo III

**Caracterização de filmes biodegradáveis a base de fécula de mandioca e incorporados com polpas de manga e de acerola**

## Capítulo III

### Caracterização de filmes biodegradáveis a base de fécula de mandioca e incorporados com polpas de manga e de acerola


**Resumo**

Muitos compostos para reforço têm sido usados para melhorar as propriedades mecânicas, térmicas e de barreira de filmes de biopolímeros, uma vez que sua performance é inferior se comparada a filmes de polímeros sintéticos. O estudo avaliou o efeito da incorporação de diferentes quantidades de polpas de manga e de acerola como aditivos de biofilmes de fécula de mandioca (até 26,47g/100g de biofilme seco). A metodologia utilizada para formular os biofilmes contendo diferentes concentrações de aditivos, foi o delineamento estatístico de superfície de resposta $2^2$ x estrela, totalizando 11 formulações. O efeito dos aditivos depois de incorporados a matriz foi avaliado através das análises de sólidos totais, espessura, permeabilidade ao vapor de água, resistência a tração e percentual de alongamento. Biofilmes de fécula de mandioca sem os aditivos foram usados como controle (C). Os resultados indicam que a incorporação das polpas de manga e de acerola, em diferentes concentrações, causaram mudanças significativas na permeabilidade ao vapor de água, nas propriedades mecânicas e nas temperaturas de transições vítreas ($p<0,05$). A permeabilidade ao vapor de água diminuiu com a incorporação dos aditivos a matriz, enquanto ocorreu uma diminuição na resistência à tração e na porcentagem de alongamento. Constatou-se também uma diminuição no número de temperaturas transição vítreas nas formulações dos biofilmes com as maiores concentrações dos aditivos. Quando comparadas ao controle todas as formulações apresentaram diminuição da resistência à tração, do percentual de alongamento e das temperaturas de transição vítreas. Estes parâmetros são importantes para entender o comportamento dos biofilmes depois da adição das polpas. Conclui-se que as propriedades dos biofilmes comestíveis formulados com fécula de mandioca podem ser alteradas pela quantidade de polpas de manga e de acerola adicionada.



**Palavras Chaves**: Filmes comestíveis, embalagens de alimentos, propriedades mecânicas, propriedades térmicas.

**Characterization of biodegradable films based on cassava starch and incorporated with the pulp of mango and acerola**


## Abstract

Most compounds reinforcements have been used to improve thermals, mechanical and barrier properties of biopolymers films, whose performance is usually poor when compared to those of synthetic polymers. Biodegradables films have been developed by adding mango and acerola pulps in different concentrations (up to 26,47 g/100 g dry biofilm) as antioxidants active compounds to cassava starch based biodegradable films. For biofilm preparation, a central composite experimental design was used, totalizing 11 samples containing different additives concentration. Cassava starch films without additives (C), served as controls. The effect of pulps was studied in terms of tensile properties, water vapor permeability, and glass transition temperature (*T*g) of the composite films. Pulps weren't effective in increasing tensile strength, especially at higher concentrations. The addition of pulps was effective to improve water vapor barrier of the films. The presence of mango and acerola fibers is thought to increase the tortuosity in the materials leading to slower diffusion processes and, hence, to lower permeability Its influence on *T*g was small but significant, suggesting the formation more crystalline composite material at higher concentrations of the pulps incorporations. The study demonstrated that the properties of cassava starch biodegradable films can be significantly altered through of mango and acerola pulps incorpored.



**Keywords:** biodegradable film, food packaging, mechanical properties, thermals properties

## 1. Introdução

Quase todos os alimentos e outros produtos, sejam frescos ou processados, requerem algum tipo de embalagem. A embalagem é utilizada para preservar e proteger o produto embalado da deterioração oxidativa e microbiana, e consequentemente aumentar seu armazenamento. O uso de plásticos sintéticos, a exemplo das poliolefinas e dos poliésteres, como material de embalagem é grande, principalmente por sua disponibilidade, baixo custo, e características funcionais, dentre as propriedades mecânicas, barreira aos gases e compostos aromáticos, e a selagem térmica (THARANATHAN, 2003).

No entanto, apesar das grandes vantagens dos polímeros sintéticos, seu uso crescente gera preocupação devido a problemas de contaminação ambiental decorrentes do descarte, uma vez que não são biodegradáveis e sua reciclagem consome grandes quantidades de energia térmica. O interesse de manter, ou melhorar, a qualidade dos produtos embalados, e ao mesmo tempo reduzir o desperdício de embalagens, tem encorajado a exploração de novos materiais de embalagens, como os filmes biodegradáveis formulados com matérias-primas oriundas de recursos renováveis (PARRA et al., 2004). Entretanto, o uso comercial de filmes comestíveis formulados a partir de matrizes biodegradáveis tem sido limitado por causa de problemas relacionados as usualmente pobres propriedades mecânicas e de fraca barreira à umidade, quando comparados aos polímeros sintéticos.

Diferentes compósitos têm sido desenvolvidos por adição de compostos de reforço a filmes de polímeros biodegradáveis, buscando melhorar as propriedades térmicas, mecânicas e de barreira. Entretanto muitas vezes, muitos destes materiais de reforço resultam numa pior adesão na interface com outros componentes da matriz, (LUDUEÑA, et al., 2007).

Entre os diversos tipos de embalagens ativas, um dos principais sistemas, são às embalagens com ação antioxidante, que retardam ou diminuem o processo de oxidação do produto embalado (ROONEY, 1995), e são de grande importância para a indústria, principalmente as do ramo alimentício e farmacêutico. Tradicionalmente, as embalagens ativas antioxidantes existentes no mercado utilizam antioxidantes sintéticos e matrizes poliméricas não biodegradáveis em sua formulação, para retardar a reação em cadeia dos radicais livres do produto embalado (BRODY, 2001). Como alternativa tem surgido filmes biodegradáveis ativos que podem ser obtidos a partir de fontes renováveis (LOURDIN et al., 1997), filmes flexíveis formulados a partir de fécula de mandioca (VEIGA-SANTOS et al., 2007), podendo ser investigados como matriz para incorporação de agentes antioxidantes. No entanto, ao se fazer a incorporação de antioxidantes naturais a filmes biodegradáveis, ocorre

simultaneamente alterações das propriedades mecânicas, térmicas e de permeabilidade ao vapor de água do novos compósitos.

A manga (Mangifera indica L.), a acerola (Malpighia emarginata D.C.) e seus derivados contêm concentrações elevadas de antioxidantes como carotenóides e compostos fenólicos, que podem ser incorporados a filmes biodegradáveis como compostos ativos. Estas frutas contêm também quantidades significativas de fibras, especialmente pectina, amido e derivados de celulose (LARRAURI et al., 1996; SANCHEZ-GARCIA et al., 2008), podendo dessa forma, contribuir concomitantemente como aditivo para reforço mecânico e térmico, melhorando a barreira à água dos biofilmes, alem da ação antioxidante decorrente dos pigmentos e outros compostos. A dispersão uniforme destes aditivos na interface da matriz resulta em mudanças na mobilidade molecular, na relaxação e conseqüentemente nas propriedades mecânicas e térmicas do compósito resultante. Compostos com grandes raios moleculares, como fibras, são particularmente interessantes devido a maior superfície de contato, e podem promover o reforço desejado, (AZIZI-AMIR et al, 2005; DALMAS et al, 2007).

As propriedades mecânicas dos biofilmes são características determinantes para a sua utilização como material de embalagem, devido ao manuseio a que estão sujeitos os produtos durante sua distribuição e comercialização. As propriedades funcionais dos biofilmes são fortemente influenciadas pelas condições de processos, pela formulação e pelo plastificante usados. As propriedades requeridas para os biofilmes dependem principalmente das características do produto que será embalado. Entretanto, baixa permeabilidade ao oxigênio é requerida em produtos sensíveis à oxidação como gorduras poliinsaturadas.

Portanto o emprego do amido na elaboração de biofilmes apresenta como vantagem a biodegrabilidade, no entanto, suas propriedades são inferiores aos plásticos convencionais, formando materiais quebradiços e higroscópicos. Muitos trabalhos têm sido publicados utilizando amidos modificados, blendas de amido e polímeros sintéticos ou compósitos de amido com fibras vegetais, visando melhorar as propriedades mecânicas dos materiais preparados (DUFRESNE & VIGNON, 1998; AVÉROUS et al., 2001; CURVELO et al., 2001). O objetivo do trabalho foi analisar o efeito da incorporação de polpas de manga e de acerola como aditivos em biofilmes formulados com fécula de mandioca através da avaliação das propriedades físico-químicas, térmicas e mecânicas dos mesmos. Um biofilme de fécula de mandioca sem a adição das polpas foi utilizado como controle.

## 2. Material e Métodos

### 2.1 Material

Foram utilizadas, Fécula da mandioca (doado pela Cargill Agrícola SA), sacarose e açúcar invertido (doados pelo Açúcar Guarani SA), azeite de dendê (doado por ODELSA S/A) e polpas de manga e acerola adquiridas em supermercados de Salvador-Ba.

### 2.2 Preparação dos Biofilmes

Os biofilmes foram preparados segundo a técnica *casting*, que consistiu no preparo de uma solução filmogênica, onde inicialmente, dissolveu-se em água destilada, as polpas de manga e de acerola adicionando-se em seguida, o fécula de mandioca (4%, g/100g) e os agentes plastificantes sacarose (0,7%, g/100g) e açúcar invertido (1,4%, g/100g). Posteriormente a solução foi aquecida até a temperatura de retrogradação do amido, 70°C, sob agitação constante. A solução filmogênica foi pesada em de Placas de Petri de poliestireno e desidratada em estufa com circulação de ar (35°± 2°C) por 18 a 20 horas. Os biofilmes obtidos foram acondicionados (60%UR, 23°C) em dessecadores contendo solução saturada de nitrato de nitrato de magésio, por 2 dias, antes de serem caracterizados e utilizados para embalar o azeite de dendê, para a avaliação do armazenamento, conforme adaptação da metodologia proposta por VEIGA-SANTOS & SCAMPARINI (2004).

### 2.3 Caracterização Térmica e Mecânica dos Biofilmes

#### 2.3.1 Espessura

A espessura dos filmes pré-acondicionados (60% UR, 25°C) foi avaliada através da espessura média, de 6 medições em posições aleatórias, por meio de micrômetro digital Mitutoyo de ponta plana (com resolução de 1µm), em triplicata.

#### 2.3.2 Propriedades mecânicas

O percentual de alongamento (PA) e a resistência à tração (RT) foram medidas usando uma Máquina Universal de Ensaio, EMIC – Linha DL 20.000 20KN, operando conforme as

especificações da ASTM método padrão D882-00 (ASTM, 2001a), de acordo com VEIGA-SANTOS et al. (2005).

Tiras (8 x 2,5 cm) dos filmes foram cortadas sob as condições de pré-acondicionamento (60% UR, 23°C) e montadas entre as garras do equipamento. A espessura de cada amostra foi medida em quatro pontos, em posições aleatórias, com um micrômetro digital Mitutoyo de ponta plana. A posição inicial e a velocidade de separação das garras foram fixadas a 50 mm e 12,5 mm/min, respectivamente. Sete medidas foram feitas para cada amostra.

Como parâmetro de comparação foram utilizadas tiras (8 x 2,5 cm) de filmes de fécula de mandioca (sem as polpas) pré-acondicionados (60% UR, 23°C) nas mesmas condições de análise.

### 2.3.4 Permeabilidade ao vapor de água

A taxa de permeabilidade ao vapor de água dos filmes pré-acondicionados (75% UR, 23°C) foi medida pelo método gravimétrico de acordo com a ASTM E104-85 (2001b), modificado por GONTARD et al. (1992). A umidade relativa fora da câmara foi de 75% (solução saturada de NaCl) e dentro, 0% (sílica seca). As amostras foram sucessivamente pesadas até que o peso da sílica aumentasse em 4%. Como o filme de amido é hidrofóbico, utilizou-se um corpo de prova adicional, preparado sem dessecante (branco), que permitiu ser descontada ou acrescida a variação de peso do material. As análises foram realizadas em quadriplicata.

A taxa de permeabilidade ao vapor d'água (TPVA) foi calculada de acordo com a equação 1, onde w/t é o coeficiente angular da reta gerada pela perda de peso da amostra em função do tempo; X, é a espessura e A, é a área do filme (0,39m$^2$).

$$TPVA = \frac{(w/t)\,.\,X}{A} \qquad \text{(Equação 1)}$$

### 2.3.5 Teor de sólidos totais

O teor de sólidos totais das amostras pré-condicionadas (60% UR, 23°C) foi determinado após 24h de secagem a 105°C (POUPLIN et al., 1999). As análises foram realizadas em triplicata.

### 2.3.6 Temperatura de transição vítrea

A temperatura de transição vítrea (Tg) dos biofilmes foi analisada através de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), instrumento universal Perkin Elmer, modelo DSC 7. Cerca de 8-10 mg de amostras pré-condicionadas (50%UR, 25ºC) foram hermeticamente seladas em cadinhos de alumínio, para prevenir a evaporação da água durante a varredura. Um cadinho de alumínio vazio serviu como referência. A varredura foi realizada, nas temperaturas de -40ºC à 40ºC, 40ºC à -40ºC e -40ºC à 200ºC, com uma taxa de 10 ºC/min e 10 mm de $N_2$/min. As amostras foram avaliadas conforme metodologia proposta por SOBRAL (2001), e a(s) temperatura(s) de transição vítreas (Tgs) foram calculadas pelas médias das variações na linha de base do termograma gerado na varredura.

## 2.4 Análise Estatística

Os filmes foram desenvolvidos em por um delineamento estatístico de superfície de resposta, com um modelo de ordem ($2^2$) contendo 4 pontos axiais, 4 pontos ortogonais e 3 pontos centrais, totalizando 11 formulações. Para a caracterização dos biofilmes foram analisadas as propriedades mecânicas (resistência à tração e porcentagem de alongamento), bem como a permeabilidade ao vapor de água, teor de sólidos totais e espessura. Os valores reais e codificados para as polpas de manga (% m/m; $X_1$) e de acerola (% m/m; $X_2$) encontram-se na Tabela 1. Como forma de comparação dos resultados, foi utilizado um biofilme de fécula de mandioca sem a adição dos anitoxidantes como controle (C). Os dados gerados foram tratados pela ANOVA e Teste de Tuckey para identificar se as alterações nos parâmetros avaliados foram significativas ao nível de 95% de significância.

**Tabela 1.** Valores codificados e reais do delineamento estatístico das variáveis independentes (teores de aditivos) incorporados às formulações de biofilmes de fécula de mandioca (4 % m/m), Sacarose, (0,7 % m/m), e açúcar invertido, (1,4 % m/m).

| Formulações | Valores codificados | | Valores reais (% m/m) | |
|---|---|---|---|---|
| | Polpa de Manga ($X_1$) | Polpa de Acerola ($X_2$) | Polpa de Manga | Polpa de Acerola |
| F1 | -1,00 | -1,00 | 2,90 | 2,90 |
| F2 | -1,00 | 1,00 | 2,90 | 17,1 |
| F3 | 1,00 | -1,00 | 17,10 | 2,90 |
| F4 | 1,00 | 1,00 | 17,10 | 17,10 |
| F5 | -1,41 | 0,00 | 0,00 | 10,00 |
| F6 | 1,41 | 0,00 | 20,00 | 10,00 |
| F7 | 0,00 | -1,41 | 10,00 | 0,00 |
| F8 | 0,00 | 1,41 | 10,00 | 20,00 |
| F9 * | 0,00 | 0,00 | 10,00 | 10,00 |
| F10 * | 0,00 | 0,00 | 10,00 | 10,00 |
| F11 * | 0,00 | 0,00 | 10,00 | 10,00 |

* Pontos centrais.

## 3. Resultados e Discussão

As 11 formulações de biofilmes foram investigadas quanto à sua espessura, teor de sólidos e permeabilidade ao vapor de água (Tabela 2). Nas formulações F1 (2,9% de polpa de manga e 2,9% de polpa de acerola), F4 (17,1% de polpa de manga e 17,1% de polpa de acerola) e F9 (10% de polpa de manga e 10% de polpa de acerola), além dessas análises foi realizada a calorimetria exploratória diferencial (DSC), bem como, a avaliação das propriedades mecânicas de resistência a tração e porcentagem de alongamento. As análises tiveram por fim verificar a influência da adição das polpas de manga e de acerola sobre estes parâmetros. Para comparação foi utilizado um controle (C - biofilme de fécula de mandioca sem os aditivos).

Os biofilmes foram elaborados a partir de valores pré-estabelecidos que os deixaram com espessuras semelhantes entre as diferentes formulações de biofilmes, que variaram de 0,123mm para a formulação F6 (20% de polpa de manga e 10% de polpa de acerola) a 0,141mm para a formulação F3 (17,10% de polpa de manga e 2,90% de polpa de acerola), havendo dessa forma poucas diferença significativas entre as amostras avaliadas ($p<0,05$), (Tabela 2). Para biofilmes formulados com a mesma matriz (fécula de mandioca, sacarose e

açúcar invertido) e incorporados com diferentes concentrações de extrato de dendê e azeite de dendê (GRISI, 2008), e com cacau e extrato de café (SILVA, 2009), as espessuras variaram de 0,125 a 0,160 mm e de 0,113 a 0,143 mm, respectivamente, sem diferenças significativas entre as diferentes formulações ($p>0,05$). GENNADIOS et al. (1996), desenvolveram biofilmes à base de ovoalbumina com concentrações variáveis de plastificante, e constataram que as espessuras variaram de 0,098 a 0,103 mm.

As variações nos teores de sólidos totais foram significativas entre as amostras das diferentes formulações ($p>0,05$), e entre as formulações e o controle, com valores limites de 80,24% a 84,97%, (Tabela 2). GRISI (2008) e SILVA (2009), não constataram diferenças significativas ($p>0,005$) nos teores de sólidos totais de biofilmes formulados com fécula de mandioca incorporados com diferentes quantidades de extrato de dendê e azeite de dendê, e com diferentes teores de cacau e café, respectivamente.

A Tabela 3 mostra os valores de umidade e sólidos totais das polpas industrializadas de manga e de acerola que foram incorporadas aos biofilmes, bem como os valores de referência.

**Tabela 2:** Médias (± desvio padrão) das análises de caracterização das formulações de biofilmes e controle (C). E (espessura - mm); ST (sólidos totais - %); Umidade (%) e TPVA, (permeabilidade ao vapor de água - $gH_2O.\mu m/m^2.h.mmHg$).

| F | E ± dp | ST ± dp | Umidade ± dp | TPVA ± dp |
|---|---|---|---|---|
| F1 | 0,127± 0,54 [a] | 80,24 ± 0,87 [a] | 19,76 ± 0,92 [a] | 10,55 x $10^{-8}$ ± 0,87 |
| F2 | 0,130 ± 0,63 [a,b] | 82,03 ± 1,23 | 17,97 ± 0,61 | 7,52 x $10^{-8}$ ±1,43 |
| F3 | 0,141± 0,32 [c] | 83,63 ± 0,64 [c] | 16,37 ± 1,62 | 7,01 x $10^{-8}$ ± 0,85 |
| F4 | 0,135 ± 0,87 [c, d] | 84,23 ± 0,85 [d] | 15,77 ± 1,43 | 6,62 x $10^{-8}$ ± 1,43 [a] |
| F5 | 0,127 ± 0,52 [a] | 80,24 ± 1,18 [a] | 19,76 ± ,96 [a] | 7,86 x $10^{-8}$ ± 1,31 |
| F6 | 0,123 ± 0,84 [a] | 84,51 ± 0,43 [d] | 15,49 ± 0,74 | 6,74 x $10^{-8}$ ± 0,76 [b] |
| F7 | 0,125 ± 0,61 [a] | 82,37 ± 1,45 [b] | 17,63 ± 1,54 | 8,10 x $10^{-8}$ ± 0,61 |
| F8 | 0,133 ± 0,20 [b,d,e] | 83,35 ± 1,62 [c] | 16,65 ± 0,65 | 6,70 x $10^{-8}$ ± 0,63 [a, b] |
| F9 * | 0,138 ± 0,35 [c, e] | 82,88 ± 0,93 [b] | 17,12 ± 1,32 [b] | 6,84 x $10^{-8}$ ± 1,21 [b, c] |
| F10 * | 0,136 ± 0,29 [c, e] | 82,85 ± 1,72 [b] | 17,15± 0,99 [b] | 6,88 x $10^{-8}$ ± 0,1,06 [c] |
| F11 * | 0,140 ± 0,75 [c] | 82,86 ± 1,15 [b] | 17,14 ± 1,06 [b] | 6,85 x $10^{-8}$ ± 1,21 [c] |
| C | 0,128 ± 0,36 [a] | 84,97 ± 0,31 [d] | 15,03 ± 0,34 | 9,5 x $10^{-8}$ ± 0,51 |

Formulações (F); * Pontos Centrais; Controle (C).

Valores que apresentam a mesma letra, numa mesma coluna, não apresentam diferenças significativas ($p>0,05$) pelo Teste de Tukey a 95% de confiança.

**Tabela 3:** Teores de Umidade (%) e Sólidos Totais (%) das polpas industrializadas de manga e acerola incorporadas aos biofilmes.

| Parâmetros | Valores obtidos | | Valores referenciais | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Polpa de Manga | Polpa de Acerola | Polpa de Manga | Polpa de Acerola | Fontes |
| **Umidade** | 86,64 | 94,91 | 82,11 a 86,5 | 92, 00 a 93,6 | SALGADO et. al., (1999); TACO (2006) |
| **Sólidos Totais** | 13,36 | 5,09 | 13,5 a 17,89 | 6,4 a 8 | SALGADO et. al., (1999); TACO (2006) |

Para biofilmes obtidos a partir de purê de manga sem adição de plastificantes, o teor de sólidos totais médio foi de 92,04% ± 1,22, enquanto que a espessura média variou de 0,170 ± 0,02mm (SOTHORNVIT & RODSAMRAN, 2008). A Tabela 4 mostra os percentuais (% m/m) de fécula de mandioca, sacarose, açúcar invertido, polpa de manga e polpa de acerola, dos biofilmes secos em estufa. Todos estes parâmetros apresentaram diferenças significativas ($p<0,05$) quando comparados ao valor do controle. Apesar de ter sido utilizado em todas as formulações os mesmos percentuais de fécula de mandioca (4 % m/m), sacarose (0,7 % m/m) e açúcar invertido (1,4 % m/m), as variações nas relações massa/massa desses componentes no filme seco, podem ser devido aos maiores ou menores teores de umidade dos biofilmes (Tabela 2), devido aos diferentes teores de fibras incorporadas.

A adição das polpas de manga e de acerola em baixos percentuais na matriz de fécula de mandioca plastificada com sacarose e açúcar invertido resultou em um aumento nos valores de permeabilidade ao vapor de água, enquanto que, a incorporação de altos percentuais reduziram a taxa de permeabilidade ao vapor de água. O valor da permeabilidade variou de 6,62x10-8 a 10,55 x10-8 gH2O.µm/m2.h.mmHg, e o controle (C) apresentou uma valor de 9,5 x 10-8 gH2O.µm/m2.h.mmHg ($p<0,05$) (Tabela 2). Estes resultados podem ser explicados pela natureza hidrofílica tanto do fécula de mandioca, quanto das fibras oriundas das polpas, principalmente a de manga (AVÉROUS et al., 2000). SOTHORNVIT & RODSAMRAN (2008), relatam uma alta taxa de permeabilidade ao vapor de água para filmes de manga, quando comparados a filmes obtidos de outras frutas.

**Tabela 4:** Percentual (% m/m ± dp) dos componentes utilizados na elaboração das 11 formulações de biofilmes e no controle após o processo de secagem.

| F | Fécula | Sacarose | Açúcar Invertido | Polpa Manga | Polpa Acerola |
|---|---|---|---|---|---|
| F1 | 50,60 ± 0,23[d] | 8,62 [e] ± 0,54 | 15,88 [d] ± 0,46 | 5,57 ± 0,47 | 2,12 ± 0,52 |
| F2 | 45,11 ±0,43 | 7,69 [a] ± 0,62 | 14,16 ± 0,54 | 4,97 ± 0,60 | 11,16 ± 0,49 |
| F3 | 38,20 [c] ±0,51 | 6,51 [b] ± 0,42 | 11,99 [a] ± 0,49 | 24,81 ± 0,51 | 1,60 ± 0,62 |
| F4 | 34,95 [b] ± 0,83 | 5,96 [d] ± 0,78 | 10,97 [c] ± 0,74 | 22,70 ± 0,65 | 8,65 ± 0,59 |
| F5 | 50,98 ± 0,37 | 8,69 [e] ± 0,29 | 16,00 [d] ± 0,32 | 0,00 [a] ± 0,00 | 7,38 ± 0,30 |
| F6 | 34,85 [b] ±0,61 | 5,94 [d] ± 0,55 | 10,94 [c] ± 0,50 | 26,47 ± 0,54 | 5,04 ± 0,55 |
| F7 | 44,51 ± 0,82 | 7,59 [a] ± 0,76 | 13,97 ± 0,77 | 16,91 ± 0,82 | 0,00 [a] ± 0,00 |
| F8 | 38,63 [c] ± 0,47 | 6,58 [b] ± 0,38 | 12,12 [a] ± 0,42 | 14,67 ± 0,41 | 11,18 ± 0,33 |
| F9* | 41,33 [a] ± 0,59 | 7,04 [c] ± 0,51 | 12,97 [b] ± 0,52 | 15,70 [b] ± 0,61 | 5,98 [b] ± 0,56 |
| F10* | 41,34 [a] ± 0,47 | 7,04 [c] ± 0,43 | 12,98 [b] ± 0,52 | 15,70 [b] ± 0,52 | 5,98 [b] ± 0,55 |
| F11* | 41,33 [a] ± 0,57 | 7,04 [c] ± 0,55 | 12,97 [b] ± 0,61 | 15,70 [b] ± 0,59 | 5,98 [b] ± 0,53 |
| C | 55,70 [d] ± 0,43 | 9,49 ± 0,23 | 17,49 ± 0,28 | 0,00 [a] ± 0,00 | 0,00 [a] ± 0,00 |

Formulações (F); * Pontos Centrais; Controle (C).

Valores que apresentam a mesma letra, numa mesma coluna, não apresentam diferenças significativas (p>0,05) pelo Teste de Tukey a 95% de confiança.

As Figuras 1 e 2 mostram respectivamente as correlações e os valores dos coeficientes de determinação ($R^2$) para as interações da permeabilidade ao vapor de água e de sólidos totais do biofilme com os teores de polpas de manga e de acerola do biofilme seco. Observa-se que os valores de permeabilidade ao vapor de água são inversamente proporcionais aos teores das polpas de manga, de acerola e do somatório das duas polpas incorporadas aos filmes. Os teores da polpa de manga incorporados apresentam maior correlação (32%) com a redução da permeabilidade quando comparados aos teores da polpa de acerola (18,9%). Como ambas as polpas estão presentes na formulação dos biofilmes, os somatórios destes teores incorporados apresentam uma maior correlação com a redução da permeabilidade (61,6%) (Figura 1). Por outro lado os sólidos totais apresentam uma correlação diretamente proporcional aos teores de polpas incorporados, entretanto com uma correlação também maior com a polpa de manga ($R^2$ = 0,831) (Figura 2), provavelmente devido ao maior teor de fibras

desta fruta (Figura 2). Segundo SALGADO et. al., (1999) as concentrações de fibra alimentar nas polpas de manga e de acerola são de 2,58 ± 0,28 e 1,85 ± 0,03 (%g) respectivamente. Os dados confirmam que quanto maiores são os percentuais de polpas de manga e de acerola incorporadas aos biofilmes, menor é a permeabilidade ao vapor de água e maior é o percentual de sólidos totais.

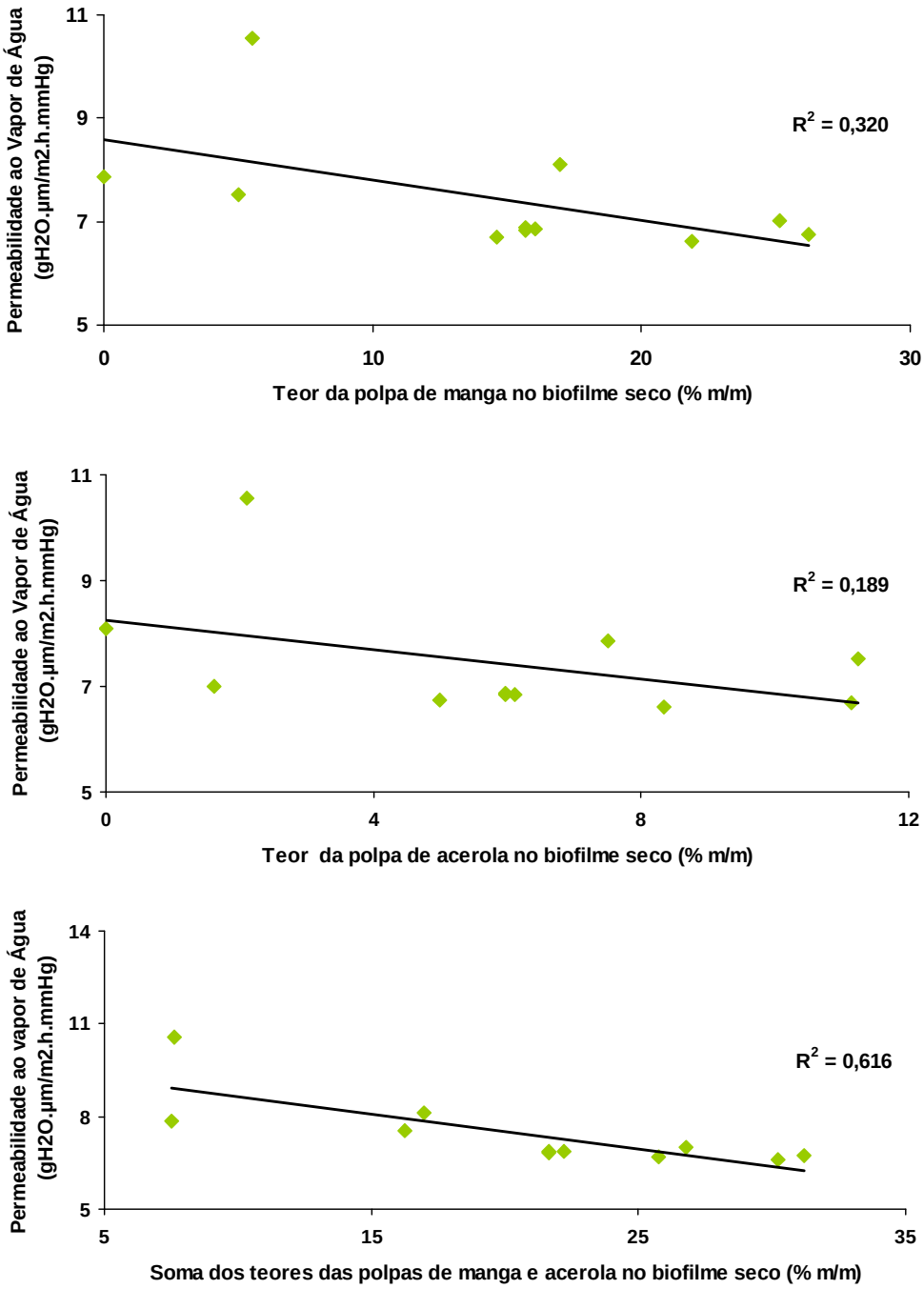
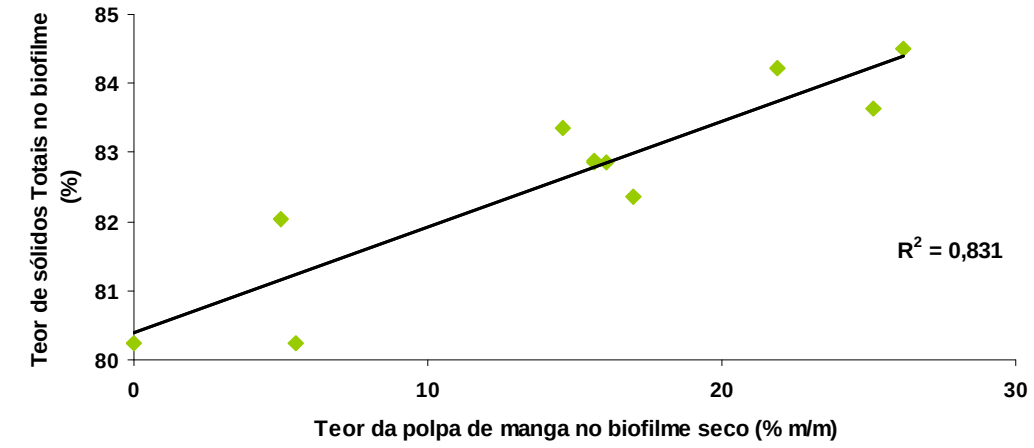
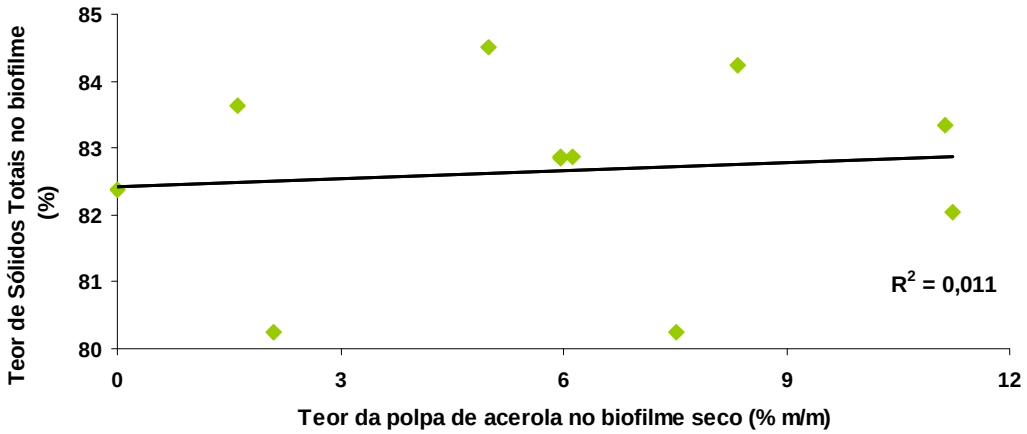



**Figura 1:** Correlações entre a Permeabilidade ao Vapor de Água e os teores polpas de manga e de acerola incorporados aos biofilmes secos.



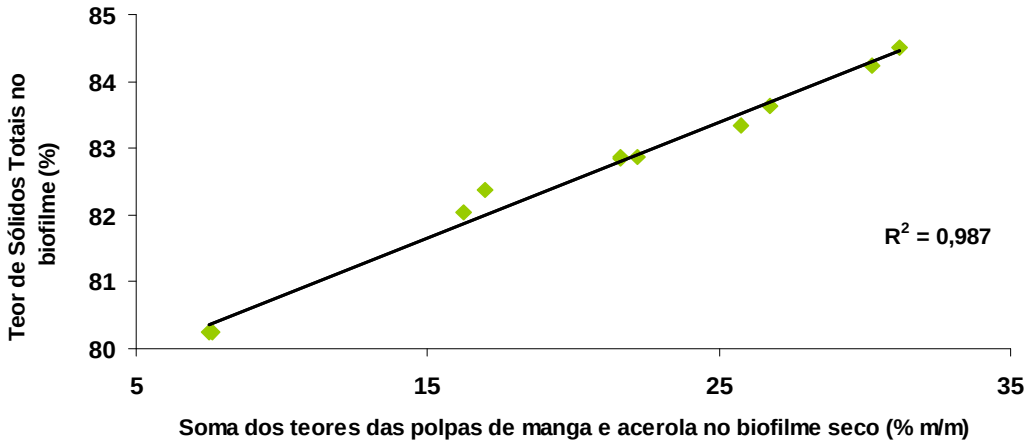




**Figura 2:** Correlações entre os teores de sólidos totais e teores de polpas de manga e acerola incorporados aos biofilmes secos.

As formulações com teores máximos, mínimos e centrais de incorporação de polpas de manga e de acerola, assim como, o controle foram analisadas quanto a elongação, tração e DSC.

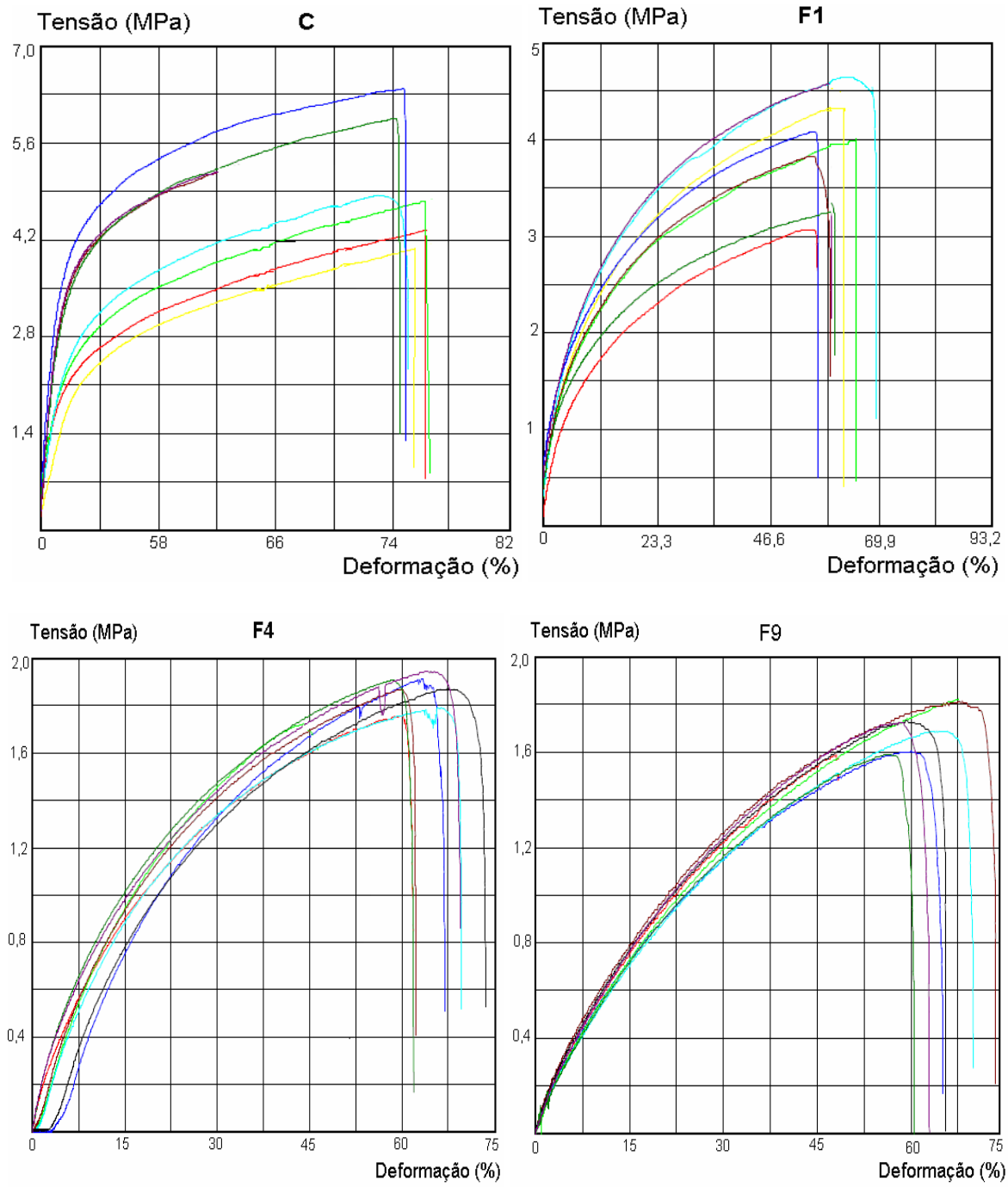



**Figura 3:** Comportamento da deformação (%) e de resistência à tração (MPa) do controle (C) e das formulações F1 (2,9% de polpa de manga e de acerola), F4 (17,1% de polpa de manga e de acerola) e F9 (10% de polpa de manga e de acerola) para 7 medidas.

A formulação com as menores concentrações de polpas de manga (F1) e de acerola apresentou a menor porcentagem de alongação, entretanto, a formulação com as maiores concentrações de ambas as polpas (F4), apresentou o maior percentual (72,45%) ($p<0,05$). Ou

seja, quanto maior a adição de polpas de manga e de acerola maior o percentual de alongamento. Quando comparadas com o controle, as três formulações apresentaram menores percentuais de alongamento, demonstrando que a incorporação de ambas as polpas promove uma diminuição do percentual de alongamento dos biofilmes ($p<0,05$), (Figura 3, Tabela 5). Resultados semelhantes foram obtidos por GRISI (2008), ao incorporar derivados de dendê em biofilmes a base de fécula de mandioca, ou seja, o controle apresentou um maior percentual de alongamento quando comparado as formulações com os aditivos.

Observa-se também que a incorporação dos aditivos nas maiores concentrações (F4 – 17,1% m/m de polpa de manga e de acerola), resulta uma diminuição da resistência à tração, quando comparado com as formulações com menores concentrações de aditivos (F9 – 10% m/m de polpa de manga e de acerola e F1 – 2,9% m/m de polpa de manga e de acerola) ($p<0,05$). Quando comparadas com o controle C, as três formulações (F1, F4 e F9) apresentaram valores inferiores ($p<0,05$), (Figura 3, Tabela 5). SILVA (2009), relata resultados similares para a incorporação de baixas concentrações de cacau e café a biofilmes de fécula de mandioca, resultando em uma menor resistência a tração quando comparado a concentrações maiores.

Filmes de purê de manga e de outras frutas apresentam baixa resistência à tração e percentual de alongamento reduzido quando comparados a filmes feitos com amidos de frutas plastificados com glicerol (SOTHORNVIT & RODSAMRAN, 2008).

Em estudo realizado com biofilmes de fécula de mandioca contendo extrato de espinafre, foi observado um aumento no percentual de alongamento, enquanto que os biofilmes contendo extrato de uva apresentaram uma redução neste parâmetro. Porém, também ambos biofilmes apresentaram uma redução na resistência à tração quando comparados ao controle (ATTARIAN et al. 2006).

TANADA-PALMU & GROSSO (2003), avaliaram a influência da concentração de glúten nas propriedades mecânicas dos filmes, constatando que, ao aumentar a concentração de glúten de 6,0 para 9,0%, ocorreu uma elevação da resistência à tração e da porcentagem de alongamento dos biofilmes.

Os valores encontrados no presente estudo são inferiores aos relatados para filmes sintéticos como de polietileno de baixa densidade (PEBD), que apresenta resistência a tração variando de 6,9 a 16 MPa, e também de polietileno altamente linear de alta densidade com 25 a 45 MPa (COUTINHO et al., 2003).

**Tabela 5:** Parâmetros mecânicos e térmicos (DSC) das formulações dos biofilmes selecionadas e do controle. RT (resistência à tração; PA (porcentagem de alongamento); Tgs (temperatura de transição vítrea); ΔHs (Variação de Entalpia); F1 (2,9% de polpa de manga e 2,9% de polpa de acerola); F4 (17,1% de polpa de manga e 17,1% de polpa de acerola); F9 (10% de polpa de manga e 10% de polpa de acerola); e C (biofilme sem adição das polpas de manga e de acerola).

| F* | PA ±dp (%) | RT ±dp (MPa) | Tgs, Onset e eventos em ºC (ΔHs, J/g$^{-1}$) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | -40 a 40ºC | | 40 a -40ºC | -40 a 200ºC | | |
| | | | Tg1 (ΔH1) | Tg2 (ΔH2) | - | Tg3 (ΔH3) | Tg4 (ΔH4) | Tg5 (ΔH5) |
| F1 | 68,67$^{a}$± 2,34 | 4,51 $^{c}$±1,23 | -17,23 e -16,80 (-0,055) | 20,87 e 28,71 (-0,68) | - | | 120,65 e 128,44 (1,72) | 139,67 e 141,32 (+4,21) |
| F4 | 72,45 $^{c}$±1,56 | 1,66 $^{a}$±1,45 | - | - | - | - | 114,92 e 124,96 (+174,39) | - |
| F9 | 69,58 $^{b}$± 2,56 | 1,85 $^{b}$± 2,33 | -17,20 e -16,74 (-0,049) | - | - | 82,63 e 94,15 (+19,97) | 125,11 e 126,20 (+20,76) | - |
| C | 76,28 $^{d}$± 2,51 | 6,49 $^{d}$±1,87 | -17,25 e -16,80 (-0,051) | 21,92 e 30,90 (-0,72) | - | | 130,16 e 132,15 (+1,66) | 143,26 e 145,05 (+4,64) |

* Formulações

Valores que apresentam a mesma letra, numa mesma coluna, não apresentam diferenças significativas (p>0,05) pelo Teste de Tukey a 95% de confiança.

As curvas DSC das formulações controle, com máxima e mínima adição de polpas informaram que os eventos de dois, dos três estágios térmicos empregados, foram complexos. Os eventos do primeiro estágio foram endotérmicos, e os demais estágios foram exotérmicos, (Tabela 5). Valores negativos de Tgs sugerem uma estabilidade relativamente baixa do material, por causa da alta mobilidade molecular (e conseqüentemente alta reatividade) dos seus componentes. Por outro lado, um valor de Tg baixo implica numa boa flexibilidade do filme em temperaturas de refrigeração e/ou congelamento, que pode ser uma vantagem quando se considera o potencial de aplicação como material de embalagem de alimentos.

Os dados expressos na Tabela 5 demonstram que o controle, biofilme sem adição das polpas de manga e de acerola, apresentou quatro temperaturas de transição vítrea (Tgs). A formulação F1 (2,9% de polpa de manga e 2,9% de polpa de acerola) apresentou o mesmo número de eventos térmicos do controle. A formulação F9 (10% de polpa de manga e 10% de polpa de acerola) apresentou três Tgs e a formulação F4 (17% de polpa de manga e 17% de polpa de acerola) apenas uma Tg. Ou seja, à medida que aumenta a incorporação das polpas aos biofilmes diminui o número de eventos térmicos. Esses resultados também demonstram que a máxima incorporação das polpas de manga e de acerola promove uma diminuição no número de Tgs, quando comparada com o controle, indicando uma baixa separação de fases, provavelmente porque os aditivos nessas concentrações (17% de polpa de manga e 17% de polpa de acerola) foram completamente envolvidos pela matriz, formando um material homogêneo.

Os valores de $\Delta H$ dos eventos térmicos fornecidos pelo DSC das formulações F1, F4 e F9, apresentaram diferenças significativas ($p<0,05$) quando comparados entre si e ao controle, com predominância de eventos exotérmicos, com exceção dos eventos a aproximadamente 16,80ºC e 30ºC que foram endotérmicos. O primeiro evento endotérmico foi apresentado por todas as curvas DSC, com exceção da curva da formulação F4. O segundo evento endotérmico foram apresentados pela F1 e pelo controle. Os eventos exotérmicos a 94,15ºC foi apresentado somente pela F9, e o de 142 ºC, somente pela F1 e pelo controle (Tabela 5).

Portanto, o único evento apresentado por todas as formulações foi o exotérmico com maior área que os demais entre 124,96ºC e 132,15ºC, com variação de entalpia de 1,66 a 174,39 J $g^{-1}$, aumentando a medida que aumenta a incorporação de polpas ao biofilme, (Tabela 5). Isto pode ser decorrente de um processo de cristalização ou semi-cristalização das substâncias, sendo necessária maior energia à medida que aumenta o teor de fibras oriundas principalmente da polpa de manga (Figura 3) incorporadas ao amido. O aumento da entalpia necessária ao evento sugere um aumento nas características cristalinas do material, e

principalmente as microfibrilas incorporadas podem estar agindo como agentes de nucleação para formação de uma fase cristalina ou semi-cristalina.

Segundo DEFLOOR et al. (1998), o conteúdo de amilose na fécula de mandioca é de 17 e 24%, e a cristalinidade da fécula está associada com a presença da amilopectina (YU & CHRISTIE, 2001; ZHANG et. al., 2006), que provavelmente é intensificada à medida que aumenta o teor de fibra incorporada ao biofilme.

Portanto, a energia necessária para a desorganização da ordem molecular difere de acordo com a formulação do biofilme, sendo maior na formulação com máxima quantidade de polpas de manga e acerola incorporadas (F4) ($\Delta H$ = 174,96 J $g^{-1}$), seguida pela formulação F9, com 10% de polpa de manga e 10% de polpa de acerola ($\Delta H$ = 20,76 J $g^{-1}$), e pela F1 que possui os menores teores de polpas adicionadas ($\Delta H$ = 1,72 J $g^{-1}$) que é aproximadamente igual ao controle ($\Delta H$ = 1,66 J $g^{-1}$), como mostra a Tabela 5.

A incorporação de fibras a matriz pode aumentar a tortuosidade do material, resultando um processo de difusão menor, e, então, numa menor permeabilidade do vapor de água (Figuras 3, Tabelas 2 e 5). Segundo SANCHEZ-GARCIA et al. (2008), a interação de nanofibras de cellulose com componentes de purê de manga (principalmente pectinas, amido e/ou derivados de celulose), pode atuar como barreira ao vapor de água. Portanto, os sítios hidrofílicos das fibras incorporadas oriundos principalmente da polpa de manga, podem interagir com os grupos hidroxílicos da fécula de mandioca por ligações de hidrogênio.

BOBBIO & BOBBIO (1995), relatam que o intervalo de gelatinização da fécula de mandioca é entre 58ºC e 70ºC. O fato de nenhuma formulação ter apresentado este evento (Tabela 5) mostra que toda a fécula presente já se encontrava pré-gelatinizada devido o processo *casting* empregado na elaboração dos biofilmes.

Portanto, a incorporação das polpas de manga e de acerola como aditivos em biofilmes de fécula de mandioca, altera significantemente as propriedades mecânicas, térmicas, de elongação e de permeabilidade ao vapor de água do filme elaborado somente com a matriz. Dependendo do teor de incorporação destas polpas a matriz de fécula de mandioca plastificada com sacarose e açúcar invertido, pode resultar em uma nova matriz devido a: interações da água com as fibras, contribuindo para uma reorganização molecular do material da nova matriz; interações entre os componentes da matriz e das polpas, resultando em um aumento na mobilidade da matriz; mas também por outro lado, as fibras das polpas, por si só, podem promover um aumento da fase cristalina ou semi-cristalina, e conseqüentemente uma mobilidade restrita da nova matriz.

Filmes comestíveis produzidos pela incorporação de frutas podem combinar propriedades térmicas, mecânicas e de barreira ao vapor de água, alem de proporcionar cor e atividade antioxidante devido aos pigmentos presentes nas polpas, resultando também num filme com *flavor* característico da(s) fruta(s) devido a incorporação simultânea de compostos voláteis.

## 4. Conclusão

Os resultados apresentados neste trabalho indicam que a incorporação de polpas de manga e de acerola a biofilmes de fécula de mandioca, plastificados com sacarose e açúcar invertido, afeta as propriedades mecânicas, térmicasde elongação e de permeabilidade ao vapor de água da matriz. Em baixas concentrações os aditivos promovem um aumento da resistência à tração e diminuição da porcentagem de alongamento, porém promovem um aumento na permeabilidade ao vapor de água. O aumento da concentração dos aditivos provoca o inverso, uma diminuição na resistência à tração, um aumento na porcentagem de alongamento e uma diminuição na permeabilidade ao vapor de água comparando ao controle. Quando comparadas ao controle todas as formulações apresentaram diminuição da resistência à tração e da porcentagem de alongamento, além de diminuição no número de temperaturas de transição vítreas. Portanto, biofilmes formulados a partir de fécula de mandioca plastificados com sacarose e açúcar invertido podem ter suas propriedades significativamente alteradas pela incorporação de polpas de manga e de acerola. Trabalhos futuros poderão avaliar o efeito da incorporação de polpas de manga e de acerola em outras matrizes biodegradáveis ou em materiais poliméricos convencionais, aumentando a possibilidade de aplicações.

**Referências Bibliográficas**


ASTM. American Society for Testing and Materials. **Standard Test Method for tensile properties of thin plastic sheeting ASTM D882-00, 1**, 2001a.

ASTM. American Society for Testing and Materials. **Standard practice for maintaining constant relative humidity by means of aqueous solution ASTM E104-85, 6,** 2001b.

ATTARIAN, A. C.; VEIGA-SANTOS, P.; DITCHFIELD, C.; PARRA, D. F.; LUGÃO, A. B.; TADINI, C. C. Investigation of natural additives as pH indicators for cassava starch biobased materials. **VI International symposium on future of food engineering**, Warsaw, Poland, 2006.

AVÉROUS, L.; FRINGANT, C.; MORO, L. Plasticized starch-cellulose interations in polysaccharides composites. **Polymer**, v. 42; p. 6565-6572; 2001.

AZIZI SAMIR, M. A. S.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. **Biomacromol.**, v. 6, n. 2, p. 612-26, 2005.

BOBBIO, F. O. & BOBBIO, P. A. **Introdução à Química de Alimentos.** 2ª edição. Livraria Varela. São Paulo –-SP, 1995. 231p.

BRODY, A. L. What´s active in Active Packaging. **Food Technology**, v. 55, n. 9, 2001.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I.L.; MARIA, L. C. S. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros**, v.13 n.1, p. 1-13, 2003.

CURVELO, A. A. S.; CARVALHO, A. J. F.; AGNELLI, J. A. M.; Thermoplastic starchcellulosic fiber composites: Preliminary results**. Carbohydrate Polymer**, v.45, p. 183-188, 2001.

DALMAS, F.; CAVAILL´E, J. Y.; GAUTHIER, C.; CHAZEAU, L.; DENDIEVEL, R. Viscoelastic behavior and electrical properties of flexible nanofiber filled polymer nanocomposites. Influence of processing conditions. **Compos Sci. Technol.,** v. 67, p. 829-39, 2007.

DEFLOOR, I.; DEHING, I.; DELCOUR, J. A. Physicochemical properties of cassava starch. **Stärke**, v. 50, p. 58-64, 1998.

DUFRESNE, A. & VIGNON, M. R.; Improvment of starch film performances using cellulose microfibrils. **Macromolecules**, v. 31, p. 2693-2696, 1998.

GENNADIOS, A.; WELLER, C. L.; HANNA, M. A.; FRONING, G.W.; Mechanical and barrier properties of eggs albumen films. **Journal of Food Science**, v. 61, n. 3, p. 585-589, 1996.

GRISI, C. Utilização de derivados do dendê (elais guineesis jaquim) em embalagens ativas à base de fécula de mandioca com função antioxidante. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador – BA.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J.L. Edible wheat gluten films: influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. **Journal of Food Science**, v.57, n.1, p.190-199, 1992.

LARRAURI, J. A.; RUPÉREZ, P.; BORROTO, B.; SAURA-CALIXTO, F. Mango Peels as a New Tropical Fibre: Preparation and Characterization. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie,** v. 29, n. 8, p. 729-733, 1996.

LOURDIN, D.; COIGNARD, L.; BIZOT, H.; COLONNA, P. Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. **Polymers**, v. 38, n. 21, p. 5401-5406. 1997.

LUDUEÑA, L. N.; ALVAREZ, A. V.; VAZQUEZ, A. Processing and microstructure of PCL/clay nanocomposites. **Materials Science and Engine**ering, v. 460, p. 121-129, 2007.

PARRA, D.F.; TADINI, C.C; PONCE, P.; LUGÃO, A.B. Mechanical properties and water vapor transmission in some blends of cassava starch edible films. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, p. 475-481, 2004.

POUPLIN, M.; REDL, A.; GONTARD, N. Glass transition of wheat gluten plasticized with water, glycerol, or sorbitol. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, p. 538-543, 1999.

ROONEY, M. L. Overview of active food packaging. **Active Food Packaging**. London: Blackie Academic & Professional. London, UK. p. 1-37, 1995.

SALGADO, S.M.; GUERRA, N.B.; MELO FILHO, A.B. Polpa de fruta congelada: efeito do processamento sobre o conteúdo de fibra alimentar. **Revista de Nutrição,** v.12, n.3, p. 303-308, 1999.

SANCHEZ-GARCIA M. D.; GIMENEZ, E.; LAGARON, J. M. Morphology and barrier properties of solvent cast composites of thermoplastic biopolymers and purified cellulose fibers. **Carbohydr Polymers,** v. 71, p. 235-244, 2008.

SILVA, L. T. Desenvolvimento e avaliação de embalagens biodegradáveis com ação antioxidante contendo café e cacau. 2009. 148p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimento) – Faculdade de Farmácia, Universidade Federal da Bahia, Salvador – BA.

SOBRAL, P. J. A. Phase diagram for freeze-dried persimmon. **Thermochimica Acta**, v. 376, p. 83-89, 2001.

SOTHORNVIT, R.; RODSAMRAN, P. Effect of a mango film on quality of whole and minimally processed mangoes. **Postharvest Biology and Technology**, v. 47, p. 407-415, 2008.

TACO - **Tabela Brasileira de Composição de Alimentos**. Campinas: NEPA – Núcleo de Estudos e Pesquisa em Alimentação / UNICAMP. 2 ed. 2006. 42 p.

TANADA-PALMU, P. S. & GROSSO, C. R. F. Development and characterization of edible films based on gluten from semi-hard and soft Brazilian wheat flours (development of films based on glúten from wheat flours). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, n. 2, p. 264-269, 2003.

THARANATHAN, R. N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. **Trends in Food Science and Technology**, v. 14, p. 71-78, 2003.

VEIGA-SANTOS, P. & SCAMPARINI, A. R. P. Indicador irreversível de temperatura utilizando carboidratos. Patente protocolizada n. 4.315. (INPI). 23/08/2004.

VEIGA-SANTOS, P.; OLIVEIRA, L. M. CEREDA, M. P.; SCAMPARINI, A. R. P. Sucrose and inverted sugar as plasticizer. Effect on cassava starch–gelatin film mechanical properties, hydrophilicity and water activity. **Food Chemistry**, v. 103, p. 255-262. 2007.

VEIGA-SANTOS, P.; OLIVEIRA, L. M.; CEREDA, M.P.; ALVES, A. J.; SCAMPARINI, A. R. P. Mechanical properties, hydrophilicity and water activity of starch-gum films: Effect of additives and deacetylated xanthan gum. **Food Hydrocolloids**, v. 19, p. 341-349, 2005.

ZHANG, G.; AO, Z.; HAMAKER B. R. Structural basis for the slow digestion property of native cereal starches. **Biomacromolecules,** v. 7, p. 3259-32, 2006.

YU, L. & CHRISTIE, G. Measurement of thermal transitions using differential scanning calorimetry. **Carbohydrate Polymers,** v. 46, p. 179-184, 2001.

## CONCLUSÕES GERAIS

O trabalho permitiu a elaboração, avaliação e caracterização de filmes biodegradáveis ativos à base de fécula de mandioca, sacarose, açúcar invertido incorporados de polpas de manga e de acerola. As incorporações das polpas resultaou em biofilmes ativos, visto que os antioxidantes (carotenóides e compostos fenólicos e Vitamina C) provenientes destes aditivos permaneceram na matriz, mesmo após 45 dias de estocagem, indicando grande potencial como aditivos antioxidantes. No entanto, possivelmente a vitamina C atuou como agente pró-oxidante e não antioxidante.

Os resultados demonstraram que quanto maior as concentrações dos antioxidantes provenientes das polpas de manga e de acerola incorporados na matriz, menores foram os índices de oxidação do produto embalado. Os melhores resultados foram obtidos com a incorporação de máxima concentração de ambas as polpas aos biofilmes. A incorporação dos aditivos à matriz polimérica de fécula de mandioca e plastificantes, altera significativamente as propriedades mecânicas, a permeabilidade ao vapor de água e a temperatura de transição vítrea, dependendo da concentração de aditivos nos biofilmes.

Em baixas concentrações os aditivos promovem um aumento da resistência à tração e na permeabilidade ao vapor de água e diminuição da porcentagem de alongamento. No entanto, o aumento da concentração causa uma diminuição na resistência à tração e na permeabilidade ao vapor de água e aumento na porcentagem de alongamento. A análise térmica por DSC indicou que a adição máxima das polpas de manga e de acerola diminui o número de TGs, sugerindo homogeneidade na estrutura deste filme. Quando comparadas ao controle todas as formulações apresentaram diminuição da resistência à tração, da porcentagem de alongamento e temperaturas de transição vítreas.

O desenvolvimento de embalagem ativa antioxidante, composta por fécula de mandioca, polpas de manga e de acerola e os plastificantes sacarose e açúcar invertido é viável e pode ser utilizada para embalar alimentos lipídicos, com baixo teor de umidade, a fim de retardar a sua oxidação, e conseqüentemente manter a estabilidade do produto embalado. No entanto, para que sua aplicação não fique limitada às matrizes à base de amido, sugere-se que novos estudos sejam realizados utilizando outras matrizes biodegradáveis e não biodegradáveis.

## ANEXO I

Análises estatísticas dos resultados obtidos nos experimentos. Para validar a equação do modelo, foi analisada a ANOVA presente nas tabelas. O Fcalc. mostra um ajuste do modelo desde que $F_{calc}>F_{tab}$ indicando que o modelo é valido

### 1. Análise estatística da redução nos teores de carotenóides totais dos biofilmes no dia 7

**Tabela 1.** ANOVA para o modelo quadrático da redução nos teores de carotenóides totais dos biofilmes, após 7 dias de estocagem.

| Coeficientes de Variação | Soma Quadrática (SS) | Grau de Liberdade (DF) | Média Quadrática (MS) | $F_{calc}$ |
|---|---|---|---|---|
| Regressão | 24,86 | 5 | 4,97 | 158,41 |
| Resíduo | 0,15 | 5 | 0,03 | |
| Total (SS) | 25,01 | 10 | | |

$F_{tab}$ (5,5; 0,95) = 5,05

*Fcalc>Ftab, teve efeito significativo*

**Tabela 2.** ANOVA para o modelo quadrático da redução nos teores de carotenóides totais dos biofilmes, após 15 dias de estocagem.

| Coeficientes de Variação | Soma Quadrática (SS) | Grau de Liberdade (DF) | Média Quadrática (MS) | $F_{calc}$ |
|---|---|---|---|---|
| Regressão | 91,49 | 5 | 18,29 | 239,64 |
| Resíduo | 0,38 | 5 | 0,07 | |
| Total (SS) | 91,87 | 10 | | |

$F_{tab}$ (5,5; 0,95) = 5,05

*Fcalc>Ftab, teve efeito significativo*

**2. Análise estatística da redução nos teores de polifenóis totais dos biofilmes no dia 30**

**Tabela 3.** ANOVA para o modelo quadrático da redução nos teores de carotenóides totais dos biofilmes, após 30 dias de estocagem.

| Coeficientes de Variação | Soma Quadrática (SS) | Grau de Liberdade (DF) | Média Quadrática (MS) | $F_{calc}$ |
|---|---|---|---|---|
| Regressão | 309,89 | 5 | 61,97 | 220,32 |
| Resíduo | 0,73 | 5 | 0,14 | |
| Total (SS) | 310,62 | 10 | | |

$F_{tab}$ (5,5; 0,95) = 5,05

*Fcalc>Ftab, teve efeito significativo*

**3. Análise estatística da redução nos teores de carotenóides totais dos biofilmes no dia 45**

**Tabela 4.** ANOVA para o modelo quadrático da redução nos teores de carotenóides totais dos biofilmes, após 45 dias de estocagem.

| Coeficientes de Variação | Soma Quadrática (SS) | Grau de Liberdade (DF) | Média Quadrática (MS) | $F_{calc}$ |
|---|---|---|---|---|
| Regressão | 562,48 | 5 | 112,49 | 223,43 |
| Resíduo | 1,64 | 5 | 0,32 | |
| Total (SS) | 564,12 | 10 | | |

$F_{tab}$ (5,5; 0,95) = 5,05

*Fcal>Ftab, teve efeito significativo*

## 4. Análise estatística da redução nos teores de polifenóis totais dos biofilmes no dia 7

**Tabela 5.** ANOVA para o modelo quadrático da redução nos teores de polifenóis totais dos biofilmes, após 7 dias de estocagem.

| Coeficientes de Variação | Soma Quadrática (SS) | Grau de Liberdade (DF) | Média Quadrática (MS) | $F_{calc}$ |
|---|---|---|---|---|
| Regressão | 376,53 | 5 | 75,30 | 113,23 |
| Resíduo | 3,32 | 5 | 0,66 | |
| Total (SS) | 379,55 | 10 | | |

$F_{tab}$ (5,5; 0,95) = 5,05

*Fcal>Ftab, teve efeito significativo*

## 5. Análise estatística da redução nos teores de polifenóis totais dos biofilmes no dia 15

**Tabela 6.** ANOVA para o modelo quadrático da redução nos teores de polifenóis dos biofilmes, após 15 dias de estocagem.

| Coeficientes de Variação | Soma Quadrática (SS) | Grau de Liberdade (DF) | Média Quadrática (MS) | $F_{calc}$ |
|---|---|---|---|---|
| Regressão | 1.285, 41 | 5 | 257,08 | 114,54 |
| Resíduo | 11,22 | 5 | 2,24 | |
| Total (SS) | 1296,63 | 10 | | |

$F_{tab}$ (5,5; 0,95) = 5,05

*Fcal>Ftab, teve efeito significativo*

## 6. Análise estatística da redução nos teores de polifenóis totais dos biofilmes no dia 30

**Tabela 7.** ANOVA para o modelo quadrático da redução nos teores de polifenóis dos biofilmes, após 30 dias de estocagem.

| Coeficientes de Variação | Soma Quadrática (SS) | Grau de Liberdade (DF) | Média Quadrática (MS) | $F_{calc}$ |
|---|---|---|---|---|
| Regressão | 1.829,40 | 5 | 365,88 | 116,13 |
| Resíduo | 15,75 | 5 | 3,15 | |
| Total (SS) | 1845,15 | 10 | | |

$F_{tab}$ (5,5; 0,95) = 5,05

*Fcal>Ftab, teve efeito significativo*

## 7. Análise estatística da redução nos teores de polifenóis totais dos biofilmes no dia 45

**Tabela 8.** ANOVA para o modelo quadrático da redução nos teores de polifenóis dos biofilmes, após 45 dias de estocagem.

| Coeficientes de Variação | Soma Quadrática (SS) | Grau de Liberdade (DF) | Média Quadrática (MS) | $F_{calc}$ |
|---|---|---|---|---|
| Regressão | 2.487,75 | 5 | 49755 | 117,90 |
| Resíduo | 21,09 | 5 | 4,22 | |
| Total (SS) | 2.508,84 | 10 | | |

$F_{tab}$ (5,5; 0,95) = 5,05

*Fcal>Ftab, teve efeito significativo*

**8. Análise estatística do aumento nos teores de índice de peróxidos do produto embalado (azeite de dendê) no dia 7**

**Tabela 9.** ANOVA para o modelo quadrático do aumento nos teores de índice de peróxidos do produto embalado (azeite de dendê), após 7 dias de estocagem.

| Coeficientes de Variação | Soma Quadrática (SS) | Grau de Liberdade (DF) | Média Quadrática (MS) | $F_{calc}$ |
|---|---|---|---|---|
| Regressão | 5,37 | 5 | 1,07 | 60,35 |
| Resíduo | 0,09 | 5 | 0,01 | |
| Total (SS) | 5,46 | 10 | | |

$F_{tab}$ (5,5; 0,95) = 5,05

*Fcal>Ftab, teve efeito significativo*

**9. Análise estatística do aumento nos teores de índice de peróxidos do produto embalado (azeite de dendê) no dia 15**

**Tabela 10.** ANOVA para o modelo quadrático do aumento nos teores de índice de peróxidos do produto embalado (azeite de dendê), após 15 dias de estocagem.

| Coeficientes de Variação | Soma Quadrática (SS) | Grau de Liberdade (DF) | Média Quadrática (MS) | $F_{calc}$ |
|---|---|---|---|---|
| Regressão | 14,59 | 5 | 2,91 | 53,68 |
| Resíduo | 0,27 | 5 | 0,05 | |
| Total (SS) | 14,86 | 10 | | |

$F_{tab}$ (5,5; 0,95) = 5,05

*Fcal>Ftab, teve efeito significativo*

**10. Análise estatística do aumento nos teores de índice de peróxidos do produto embalado (azeite de dendê) no dia 30**

**Tabela 11.** ANOVA para o modelo quadrático do aumento nos teores de índice de peróxidos do produto embalado (azeite de dendê), após 30 dias de estocagem.

| Coeficientes de Variação | Soma Quadrática (SS) | Grau de Liberdade (DF) | Média Quadrática (MS) | $F_{calc}$ |
|---|---|---|---|---|
| Regressão | 31,05 | 5 | 6,21 | 49,5 |
| Resíduo | 0,62 | 5 | 0,12 | |
| Total (SS) | 31,67 | 10 | | |

$F_{tab}$ (5,5; 0,95) = 5,05

*Fcal>Ftab, teve efeito significativo*

**11. Análise estatística do aumento nos teores de índice de peróxidos do produto embalado (azeite de dendê) no dia 45**

**Tabela 12.** ANOVA para o modelo quadrático do aumento nos teores de índice de peróxidos do produto embalado (azeite de dendê), após 45 dias de estocagem.

| Coeficientes de Variação | Soma Quadrática (SS) | Grau de Liberdade (DF) | Média Quadrática (MS) | $F_{calc}$ |
|---|---|---|---|---|
| Regressão | 60,60 | 5 | 12,12 | 55,52 |
| Resíduo | 1,09 | 5 | 0,21 | |
| Total (SS) | 61,69 | 10 | | |

$F_{tab}$ (5,5; 0,95) = 5,05

*Fcal>Ftab, teve efeito significativo*

## 12. Análise estatística da perda nos teores de carotenóides totais do produto embalado (azeite de dendê) no dia 7

**Tabela 13.** ANOVA para o modelo quadrático da redução nos teores de carotenóides totais do produto embalado, após 7 dias de estocagem.

| Coeficientes de Variação | Soma Quadrática (SS) | Grau de Liberdade (DF) | Média Quadrática (MS) | $F_{calc}$ |
|---|---|---|---|---|
| Regressão | 49,55 | 5 | 9,91 | 1,55 |
| Resíduo | 31,95 | 5 | 6,39 | |
| Total (SS) | 81,50 | 10 | | |

$F_{tab}$ (5,5; 0,95) = 5,05

*Fca<Ftab, não teve efeito significativo*

## 13. Análise estatística da perda nos teores de carotenóides totais do produto embalado (azeite de dendê) no dia 15

**Tabela 14.** ANOVA para o modelo quadrático da redução nos teores de carotenóides totais do produto embalado, após 15 dias de estocagem.

| Coeficientes de Variação | Soma Quadrática (SS) | Grau de Liberdade (DF) | Média Quadrática (MS) | $F_{calc}$ |
|---|---|---|---|---|
| Regressão | 184,47 | 5 | 36,89 | 2,85 |
| Resíduo | 64,50 | 5 | 12,90 | |
| Total (SS) | 248,97 | 10 | | |

$F_{tab}$ (5,5; 0,95) = 5,05

*Fcal<Ftab,não teve efeito significativo*

**14. Análise estatística da perda nos teores de carotenóides totais do produto embalado (azeite de dendê) no dia 30**

**Tabela 15.** ANOVA para o modelo quadrático da redução nos teores de carotenóides totais do produto embalado, após 30 dias de estocagem.

| Coeficientes de Variação | Soma Quadrática (SS) | Grau de Liberdade (DF) | Média Quadrática (MS) | $F_{calc}$ |
|---|---|---|---|---|
| Regressão | 339,90 | 5 | 67,98 | 3,2 |
| Resíduo | 104,69 | 5 | 20,93 | |
| Total (SS) | 444,59 | 10 | | |

$F_{tab}$ (5,5; 0,95) = 5,05

*Fcal <Ftab, não teve efeito significativo*

**15. Análise estatística da perda nos teores de carotenóides totais do produto embalado (azeite de dendê) no dia 45**

**Tabela 16.** ANOVA para o modelo quadrático da redução nos teores de carotenóides totais do produto embalado, após 45 dias de estocagem.

| Coeficientes de Variação | Soma Quadrática (SS) | Grau de Liberdade (DF) | Média Quadrática (MS) | $F_{calc}$ |
|---|---|---|---|---|
| Regressão | 184,47 | 5 | 36,89 | 2,85 |
| Resíduo | 64,50 | 5 | 12,90 | |
| Total (SS) | 248,97 | 10 | | |

$F_{tab}$ (5,5; 0,95) = 5,05

*Fcal<Ftab,não teve efeito significativo*

**16. Análise estatística da análise de espessura dos biofilmes, no dia 0**

**Tabela 17.** ANOVA para o modelo quadrático da análise de espessura no dia 0.

| Coeficientes de Variação | Soma Quadrática (SS) | Grau de Liberdade (DF) | Média Quadrática (MS) | $F_{calc}$ |
|---|---|---|---|---|
| Regressão | 0,00028 | 5 | 0,00005 | 0,67 |
| Resíduo | 0,00041 | 5 | 0,00008 | |
| Total (SS) | 0,00069 | 10 | | |

$F_{tab}$ (5,5; 0,95) = 5,05

*Fcal<Ftab, não teve efeito significativo.*

**17. Análise estatística da análise de sólidos totais dos biofilmes, no dia 0**

**Tabela 18.** ANOVA para o modelo quadrático da análise de sólidos totais no dia 0.

| Coeficientes de Variação | Soma Quadrática (SS) | Grau de Liberdade (DF) | Média Quadrática (MS) | $F_{calc}$ |
|---|---|---|---|---|
| Regressão | 0,00064 | 5 | 0,00012 | 0,92 |
| Resíduo | 0,00069 | 5 | 0,00013 | |
| Total (SS) | 0,0013 | 10 | | |

$F_{tab}$ (5,5; 0,95) = 5,05

*Fcal<Ftab, não teve efeito significativo.*

# ANEXO II

## RESULTADOS COMPLETOS

**1. Teores de carotenóides totais (µg/g) apresentados pelos biofilmes nos dias 0, 7, 15, 30 e 45 e percentual de perda durante armazenamento.**

| Formulações | Dia 0 | Dia 7 | Dia 15 | Dia 30 | Dia 45 | Perda (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Concentração | | | | | |
| **F1** | 31,15 | 29,73 | 28,08 | 25,52 | 23,51 | 24,53 |
| **F2** | 49,00 | 46,45 | 43,53 | 38,96 | 35,45 | 27,65 |
| **F3** | 59,50 | 55,54 | 51,21 | 44,40 | 38,94 | 34,56 |
| **F4** | 70,56 | 64,24 | 58,33 | 47,83 | 39,80 | 43,60 |
| **F5** | 34,42 | 32,84 | 30,96 | 28,12 | 25,87 | 24,85 |
| **F6** | 68,10 | 62,52 | 56,70 | 47,40 | 40,29 | 40,83 |
| **F7** | 44,22 | 42,05 | 39,49 | 35,62 | 32,55 | 26,38 |
| **F8** | 63,13 | 58,30 | 53,17 | 45,04 | 38,73 | 38,65 |
| **F9*** | 54,50 | 50,93 | 47,06 | 40,89 | 35,99 | 33,97 |
| **F10*** | 54,46 | 50,76 | 46,75 | 40,44 | 35,34 | 35,11 |
| **F11*** | 54,55 | 51,28 | 47,38 | 40,89 | 35,78 | 34,41 |

* Pontos Centrais

**2. Teores de polifenóis totais (mg/g) apresentados pelos biofilmes nos dias 0, 7, 15, 30 e 45 e percentual de perda durante armazenamento.**

| Formulações | Dia 0 | Dia 7 | Dia 15 | Dia 30 | Dia 45 | Perda (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Concentração | | | | | |
| **F1** | 89,17 | 84,09 | 79,29 | 77,0344 | 73,2983 | 17,80 |
| **F2** | 147,70 | 131,82 | 117,65 | 111,3335 | 103,1282 | 30,18 |
| **F3** | 107,10 | 100,67 | 94,63 | 91,7946 | 87,2048 | 18,58 |
| **F4** | 162,30 | 140,55 | 121,72 | 113,5628 | 103,6828 | 36,12 |
| **F5** | 121,24 | 110,05 | 99,89 | 95,2969 | 89,0073 | 26,59 |
| **F6** | 145,02 | 127,57 | 112,23 | 105,4933 | 97,0538 | 33,08 |
| **F7** | 85,03 | 81,28 | 77,70 | 75,9864 | 72,6430 | 14,57 |
| **F8** | 168,80 | 148,38 | 130,42 | 122,5965 | 112,7888 | 33,18 |
| **F9*** | 125,92 | 117,06 | 108,81 | 104,9843 | 99,1891 | 21,23 |
| **F10*** | 126,87 | 117,06 | 108,01 | 103,8446 | 97,7593 | 22,95 |
| **F11*** | 126,76 | 117,46 | 108,83 | 104,8403 | 98,8959 | 21,98 |

* Pontos Centrais

**3. Teores de vitamina C (mg/100g) apresentados pelos biofilmes nos dias 0 e 45 e percentual de perda durante armazenamento.**

| Formulações | Dia 0 | Dia 45 | Perda (%) |
|---|---|---|---|
| | Concentração | | |
| **F1** | 214,86 | 32,23 | 85,21 |
| **F2** | 532,54 | 127,81 | 76,03 |
| **F3** | 243,78 | 68,26 | 72,12 |
| **F4** | 556,64 | 169,78 | 69,50 |
| **F5** | 461,72 | 92,34 | 80,42 |
| **F6** | 496,23 | 149,37 | 69,90 |
| **F7** | 29,74 | 6,54 | 78,22 |
| **F8** | 580,75 | 174,23 | 70,31 |
| **F9*** | 482,18 | 130,19 | 73,14 |
| **F10*** | 480,07 | 128,66 | 73,20 |
| **F11*** | 482,76 | 128,41 | 73,40 |

* Pontos Centrais

**4. Teores de índice de peróxidos (meq/Kg) apresentados pelo produto embalado (azeite de dendê) nos dias 0, 7, 15, 30 e 45 e percentual de aumento durante armazenamento.**

| Formulações | Dia 0 | Dia 7 | Dia 15 | Dia 30 | Dia 45 | Aumento (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Concentração | | | | | |
| **C1** | 23,42 | 31,08 | 34,23 | 38,72 | 44,54 | 90,18 |
| **C2** | 23,42 | 32,56 | 41,56 | 62,11 | 85,10 | 263,36 |
| **C3** | 23,42 | 52,31 | 61,70 | 126,11 | 173,49 | 640,78 |
| **F1** | 22,58 | 27,07 | 29,89 | 33,15 | 37,09 | 64,27 |
| **F2** | 22,58 | 26,76 | 29,37 | 32,38 | 36,02 | 59,51 |
| **F3** | 21,51 | 25,03 | 27,04 | 29,33 | 32,12 | 49,32 |
| **F4** | 22,17 | 24,39 | 25,73 | 27,27 | 29,18 | 31,62 |
| **F5** | 21,78 | 26,07 | 28,74 | 31,83 | 35,65 | 63,69 |
| **F6** | 22,24 | 24,80 | 26,35 | 28,13 | 30,09 | 35,32 |
| **F7** | 21,78 | 25,92 | 28,51 | 31,50 | 35,13 | 61,28 |
| **F8** | 22,17 | 25,01 | 26,76 | 28,77 | 31,21 | 40,78 |
| **F9*** | 21,51 | 24,91 | 26,98 | 29,38 | 32,26 | 49,96 |
| **F10*** | 22,58 | 26,13 | 28,32 | 30,87 | 33,89 | 50,10 |
| **F11*** | 22,58 | 26,10 | 28,27 | 30,76 | 33,74 | 49,42 |

* Pontos Centrais

**5. Teores de carotenóides totais (µg/g) apresentados pelo produto embalado (azeite de dendê) nos dias 0, 7, 15, 30 e 45 e percentual de perda durante armazenamento.**

| Formulações | Dia 0 | Dia 7 | Dia 15 | Dia 30 | Dia 45 | Perda (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Concentração | | | | | |
| **C1** | 516,20 | 494,70 | 459,80 | 430,30 | 398,60 | 29,50 |
| **C2** | 516,20 | 482,50 | 455,70 | 413,60 | 366,30 | 40,92 |
| **C3** | 516,20 | 460,20 | 437,10 | 362,30 | 297,30 | 73,63 |
| **F1** | 517,55 | 495,89 | 466,55 | 432,62 | 407,08 | 27,14 |
| **F2** | 512,54 | 497,02 | 471,12 | 439,36 | 415,58 | 23,33 |
| **F3** | 566,12 | 547,14 | 517,35 | 488,51 | 460,62 | 22,90 |
| **F4** | 503,89 | 489,87 | 465,15 | 436,57 | 416,54 | 20,97 |
| **F5** | 476,21 | 457,23 | 429,51 | 399,45 | 375,31 | 26,88 |
| **F6** | 503,81 | 489,32 | 464,52 | 435,74 | 416,27 | 21,03 |
| **F7** | 527,45 | 509,21 | 479,24 | 448,58 | 420,32 | 25,49 |
| **F8** | 495,13 | 480,87 | 457,20 | 430,25 | 408,38 | 21,24 |
| **F9*** | 476,32 | 461,89 | 437,36 | 412,88 | 387,34 | 22,97 |
| **F10*** | 512,46 | 497,35 | 473,21 | 442,65 | 420,78 | 21,79 |
| **F11*** | 566,41 | 545,49 | 518,65 | 490,45 | 474,52 | 19,36 |

* Pontos Centrais

**6. Teores de hexanal (µg/mL) apresentados pelo produto embalado (azeite de dendê) nos dias 0 e 45 e percentual de aumento durante armazenamento.**

| Formulações | Dia 0 | Dia 45 | Aumento (%) |
|---|---|---|---|
| | Concentração | | |
| **C1** | 1,47 | 5,85 | 297,96 |
| **C2** | 1,46 | 21,39 | 1365,07 |
| **C3** | 1,47 | 33,01 | 2145,58 |
| **F1** | 1,50 | 2,06 | 37,33 |
| **F2** | 1,51 | 1,88 | 24,50 |
| **F3** | 1,50 | 1,86 | 24,00 |
| **F4** | 1,52 | 1,77 | 16,45 |
| **F5** | 1,53 | 1,93 | 26,14 |
| **F6** | 1,51 | 1,81 | 19,87 |
| **F7** | 1,52 | 1,89 | 24,34 |
| **F8** | 1,53 | 1,83 | 19,61 |
| **F9*** | 1,52 | 1,87 | 23,03 |
| **F10*** | 1,51 | 1,86 | 23,18 |
| **F11*** | 1,51 | 1,87 | 23,84 |

* Pontos Centrais

**7. Teores de dienos conjugados (mg/100g) apresentados pelo produto embalado (azeite de dendê) nos dias 0 e 45 e percentual de perda durante armazenamento.**

| Formulações | Dia 0 | Dia 45 | Aumento (%) |
|---|---|---|---|
| | Concentração | | |
| **C1** | 124,5 | 157,0 | 26,13 |
| **C2** | 124,5 | 183,2 | 47,18 |
| **C3** | 124,5 | 259,3 | 108,27 |
| **F1** | 126,4 | 140,8 | 11,39 |
| **F2** | 125,9 | 138,7 | 10,17 |
| **F3** | 125,4 | 134,2 | 7,02 |
| **F4** | 125,6 | 130,8 | 4,14 |
| **F5** | 126 | 137,2 | 8,89 |
| **F6** | 126,3 | 132,9 | 5,23 |
| **F7** | 126,2 | 136,7 | 8,32 |
| **F8** | 127,1 | 133,9 | 5,35 |
| **F9*** | 126,8 | 135,2 | 6,62 |
| **F10*** | 126,5 | 135,7 | 7,27 |
| **F11*** | 126,6 | 136,1 | 7,50 |

* Pontos Centrais

## ANEXO III

**FIGURAS**

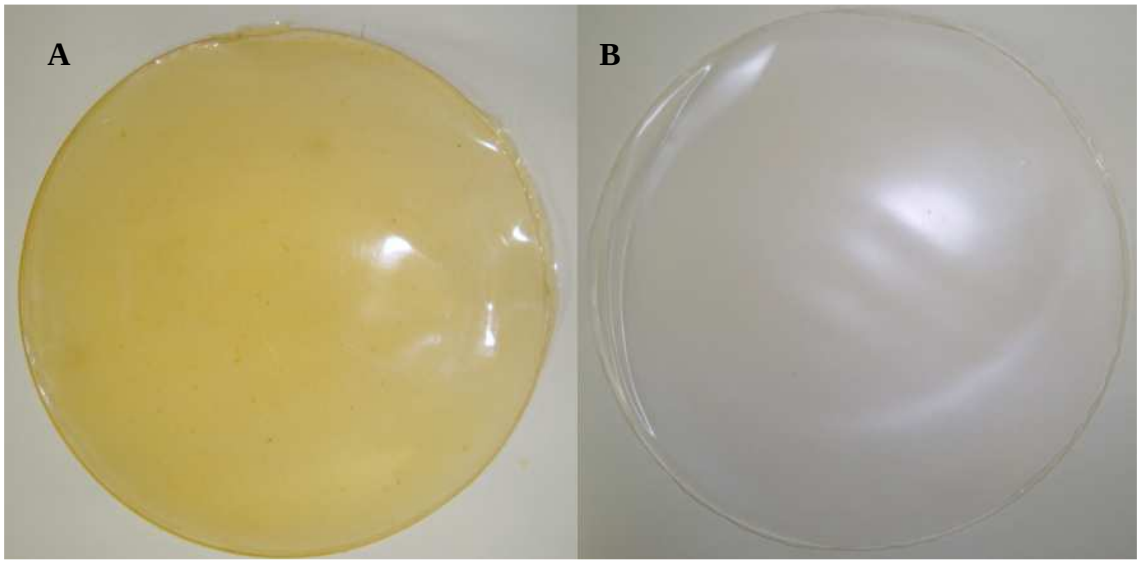



**Figura 1:** Biofilmes da formulação F4 (concentração máxima de aditivos) (A) e Controle (biofilme sem adição de aditivos) (B).

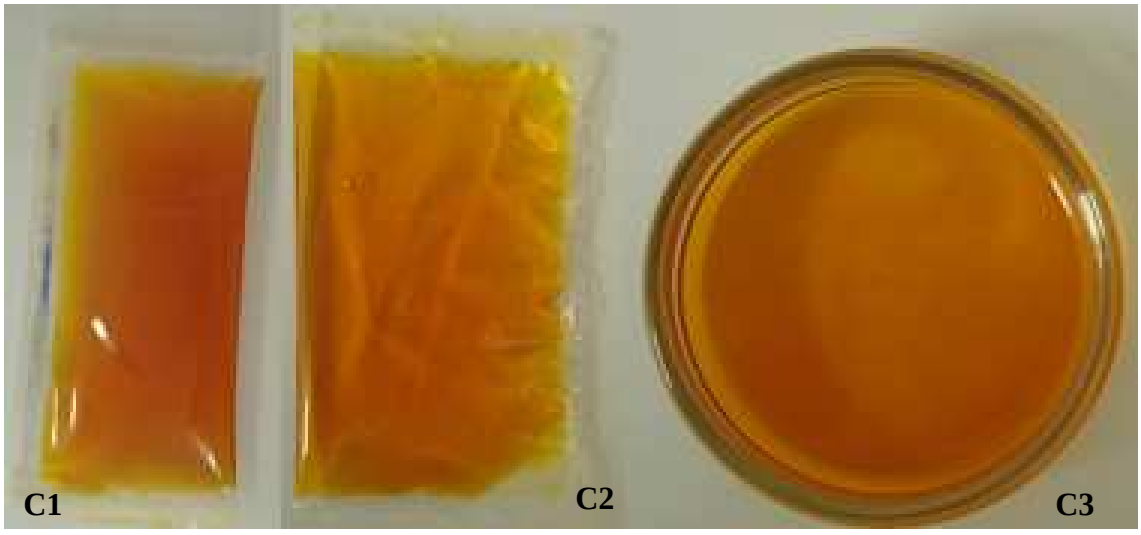



**Figura 2:** Produto embalado no controles utilizados. C1 (biofilme sem adição de aditivos), C2 (PEBD) e C3 (sem embalagem).

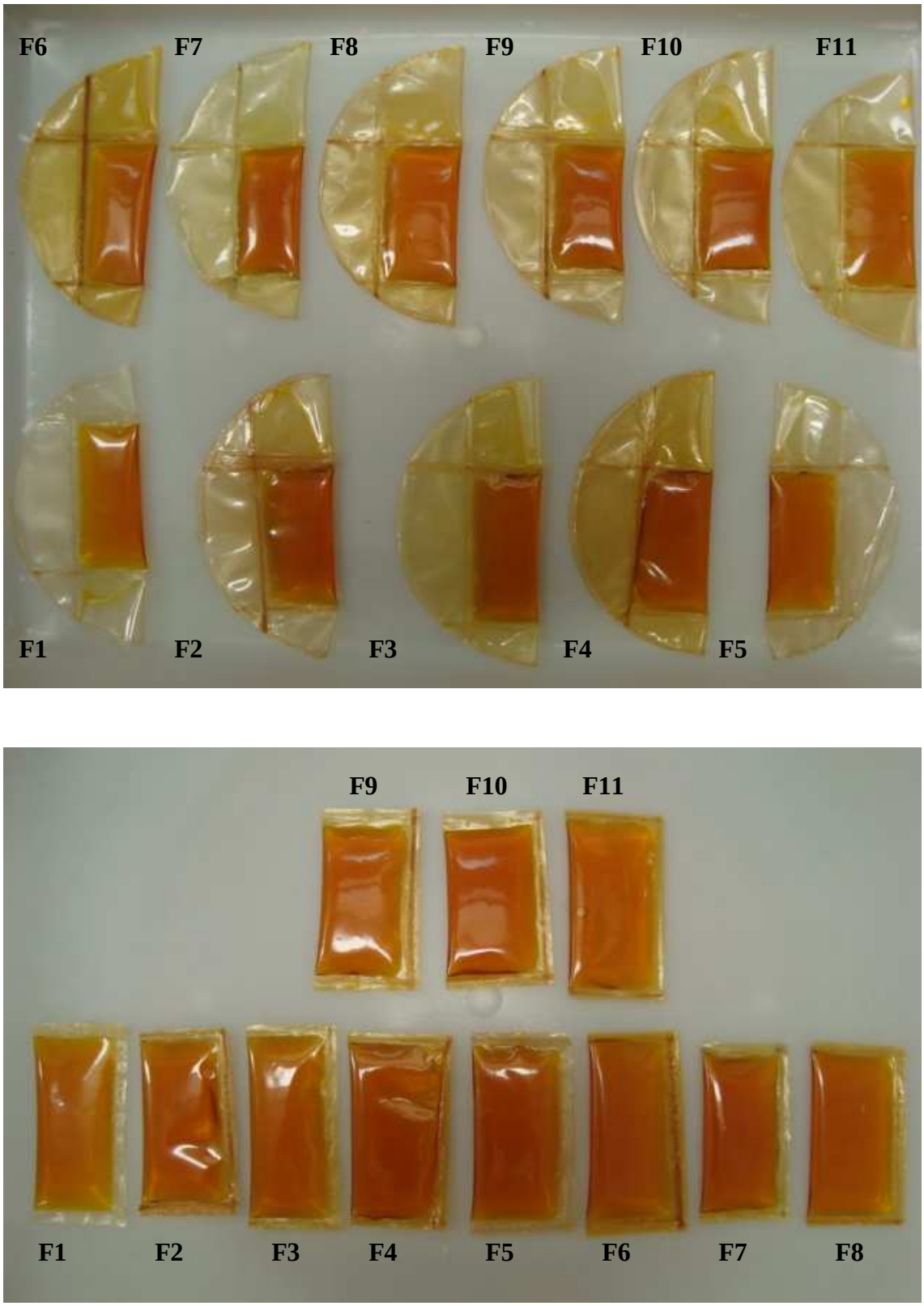



**Figura 3:** Produto embalado (azeite de dendê) nas 11 formulações.

**ANEXO IV**

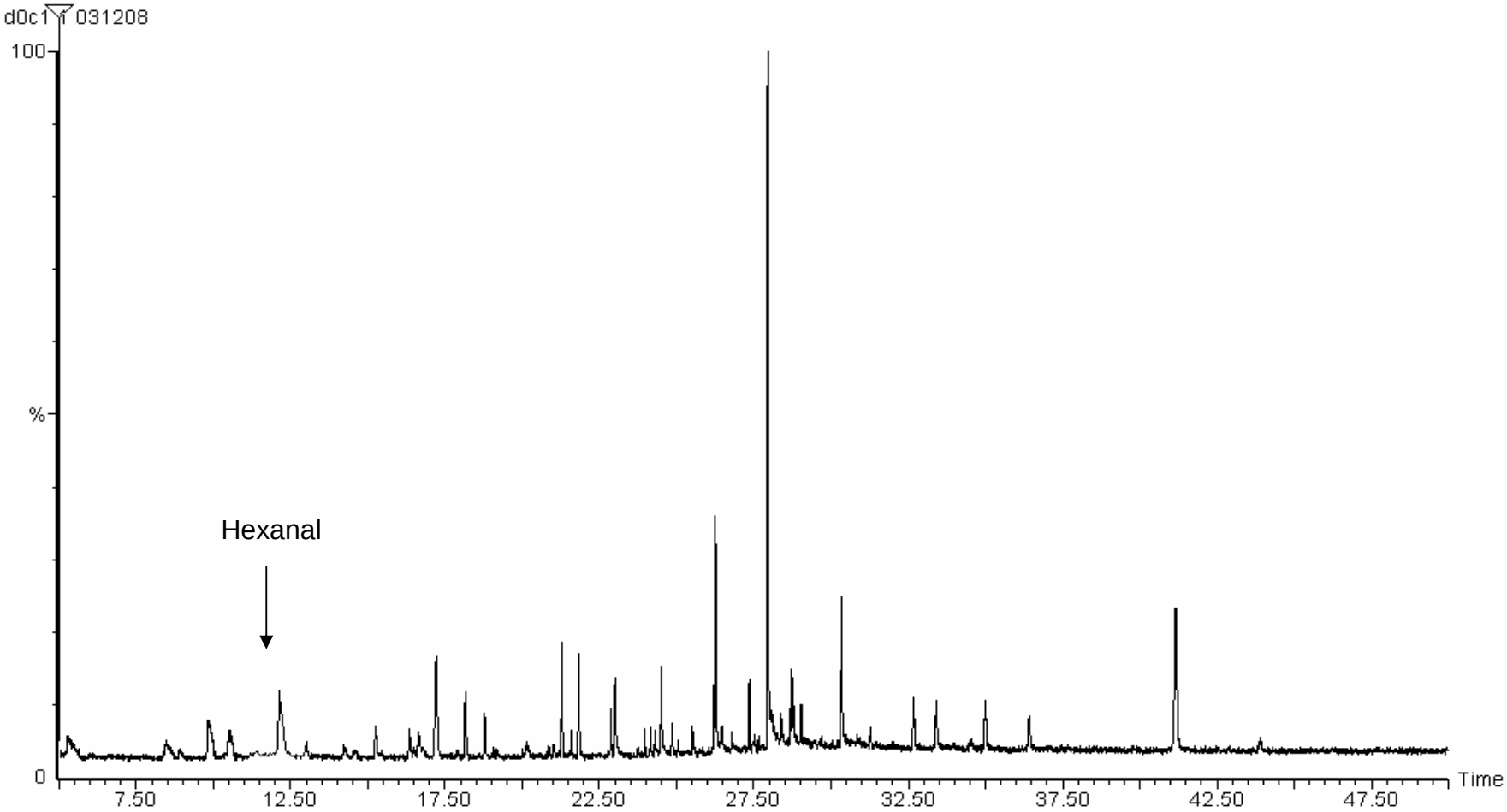



**Figura 1.** Cromatograma do azeite de dendê no dia 0.

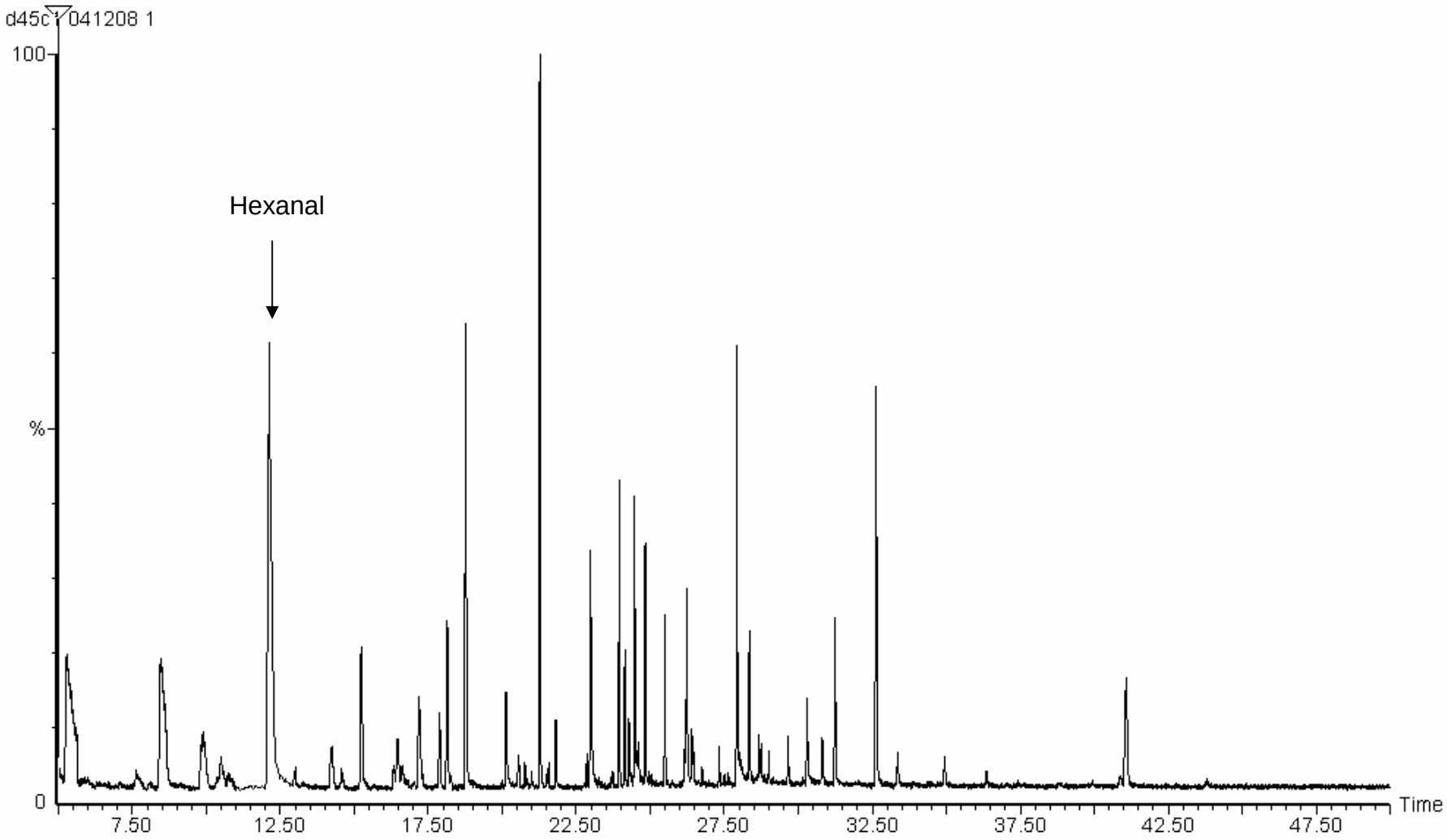



**Figura 2.** Cromatograma do controle sem aditivos (C1) após 45 dias de estocagem.

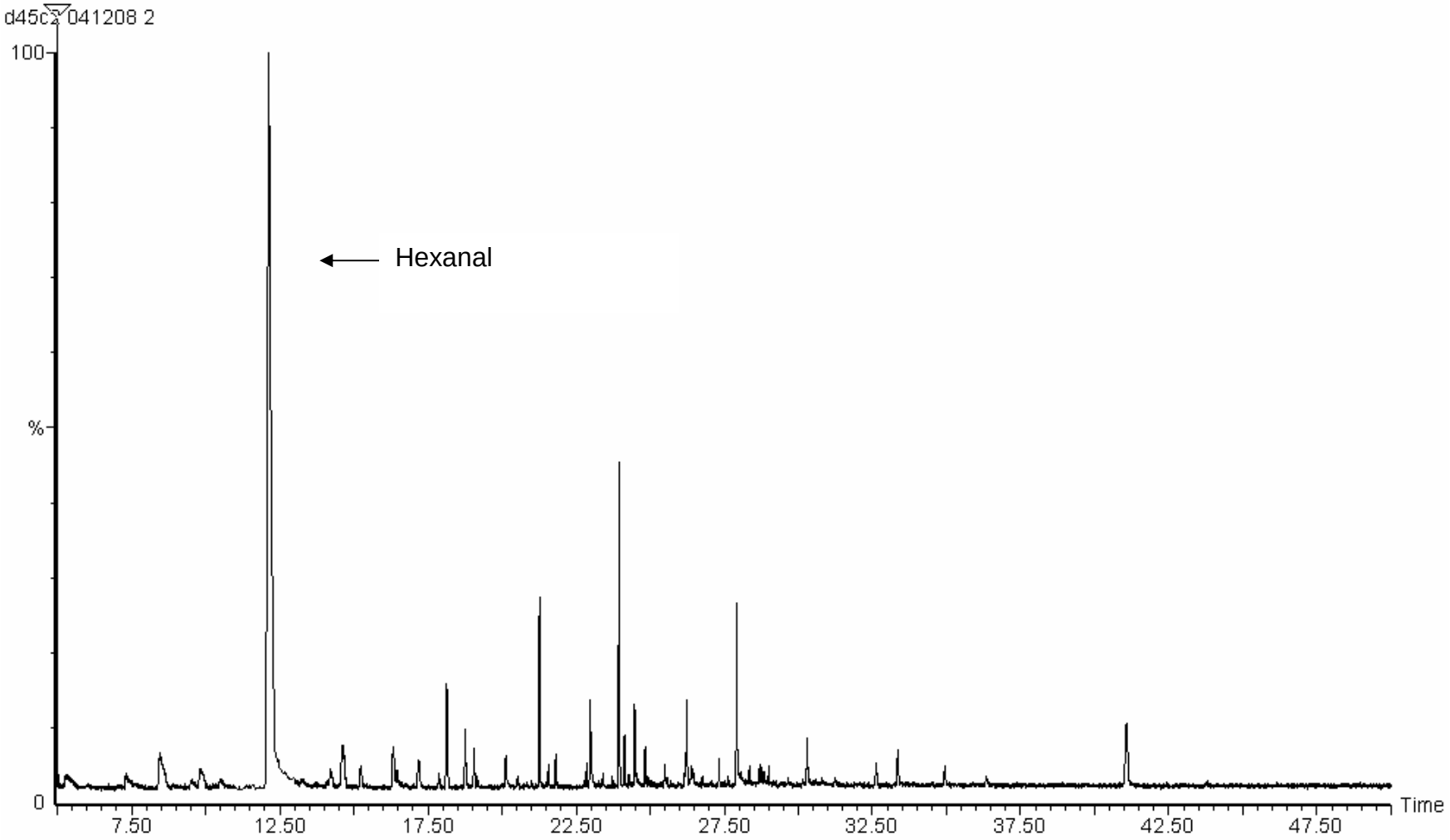



**Figura 3.** Cromatograma do controle de PEBD (C2) após 45 dias de estocagem.

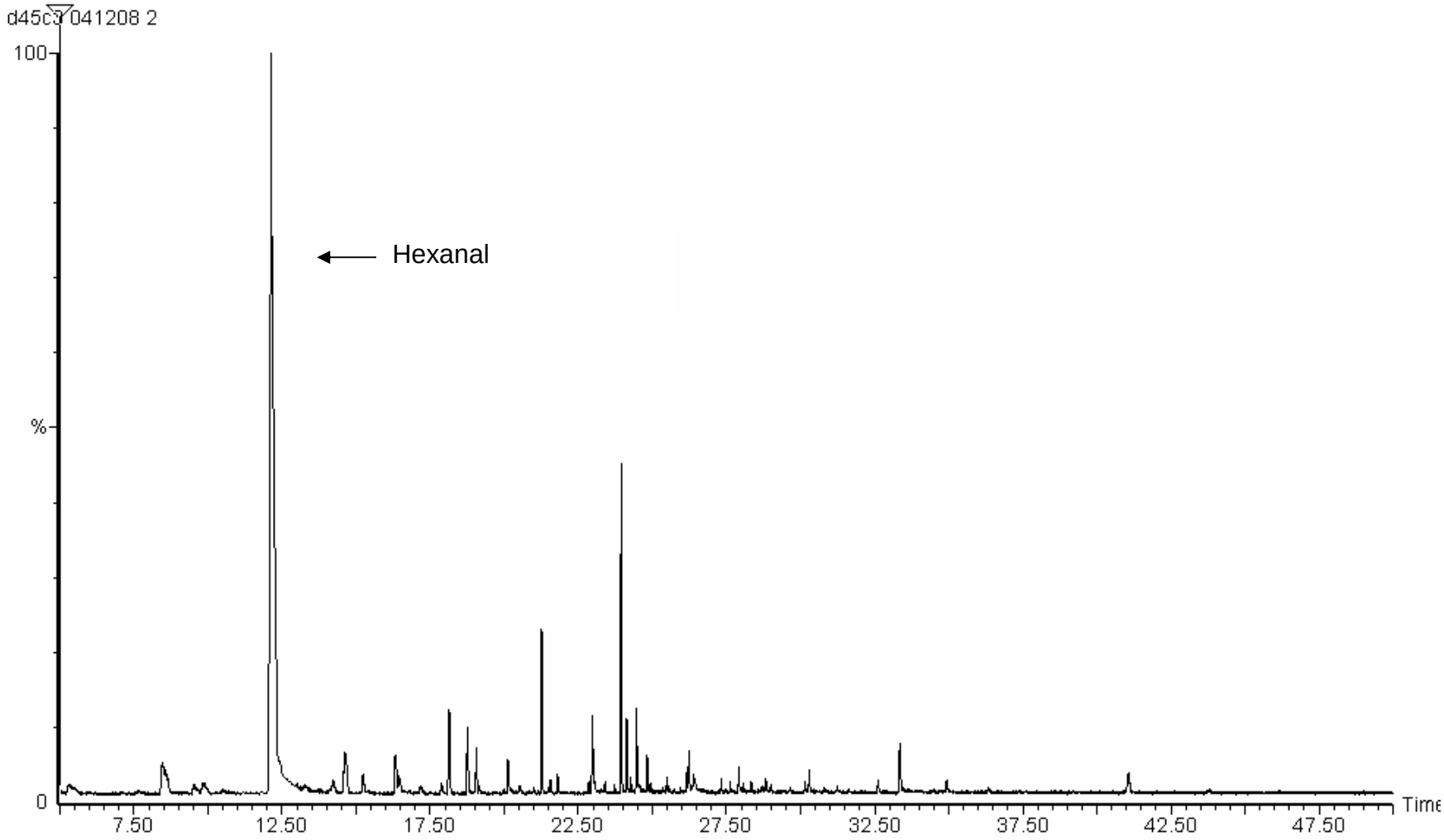



**Figura 4.** Cromatograma do azeite de dendê sem embalagem (C3) após 45 dias de estocagem.

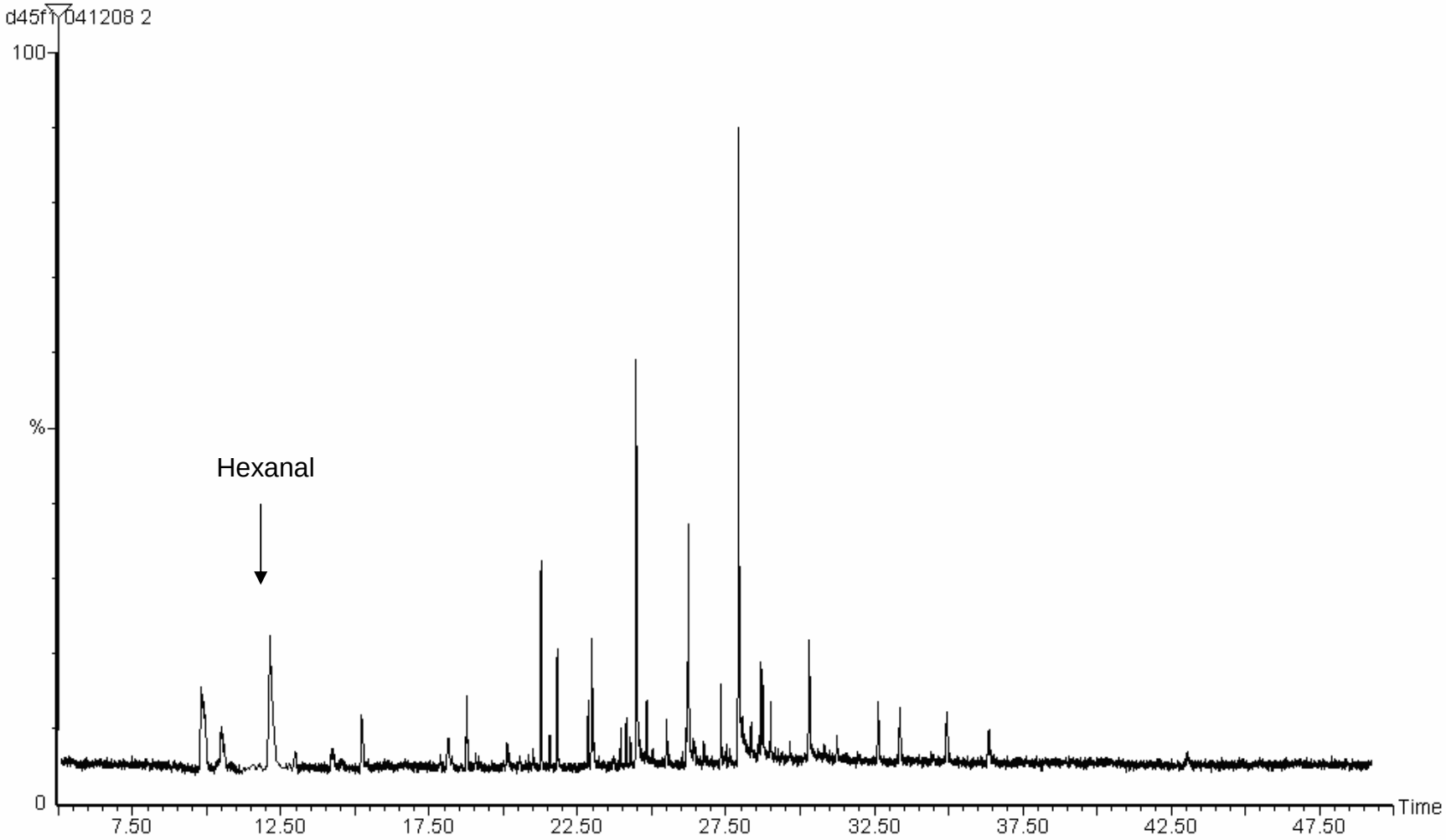



**Figura 5.** Cromatograma do azeite de dendê embalado com a formulação F1(concentração mínima de aditivo), após 45 dias de estocagem.

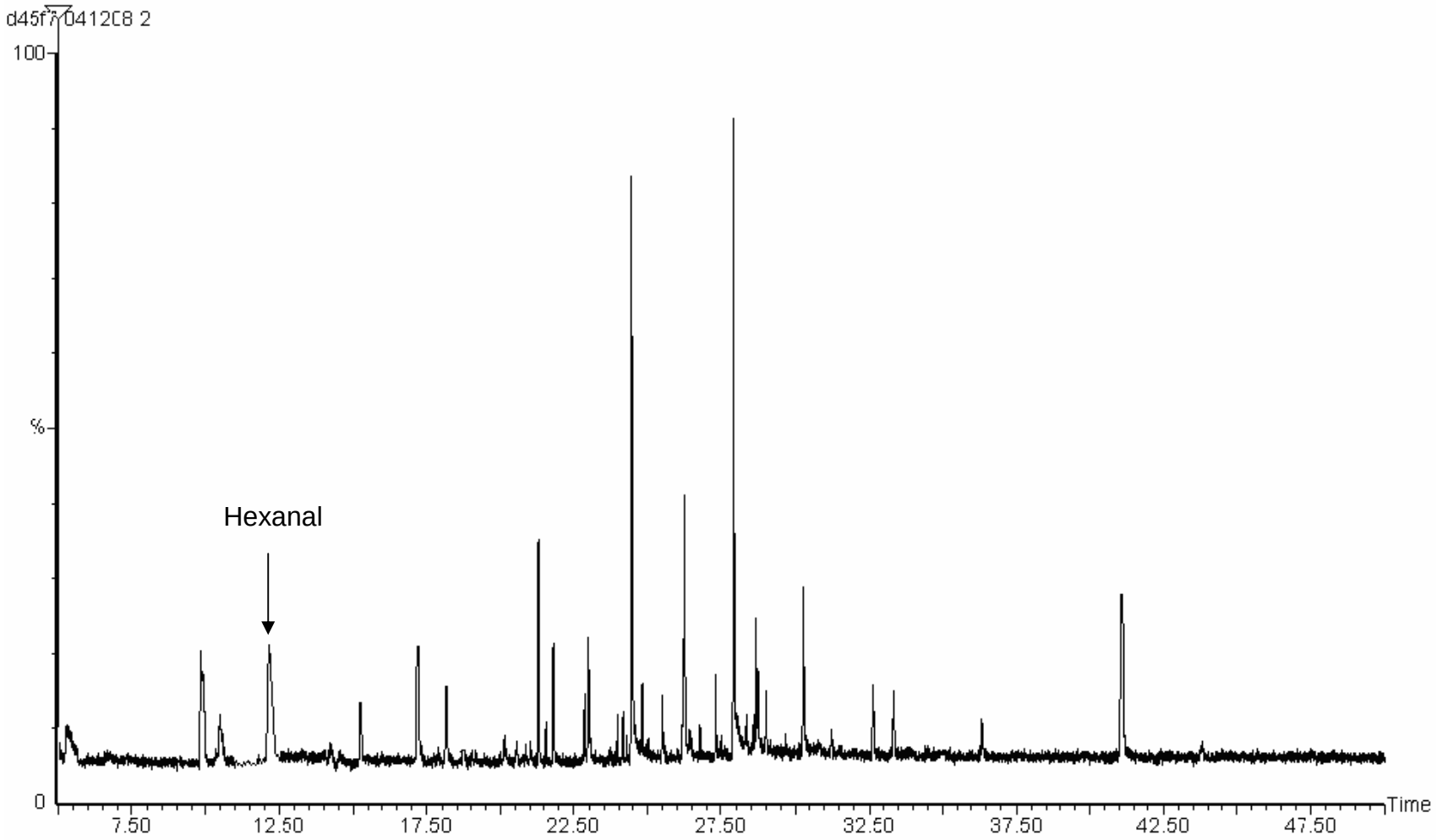



**Figura 6.** Cromatograma do azeite de dendê embalado com a formulação F4 (concentração máxima de aditivo), após 45.